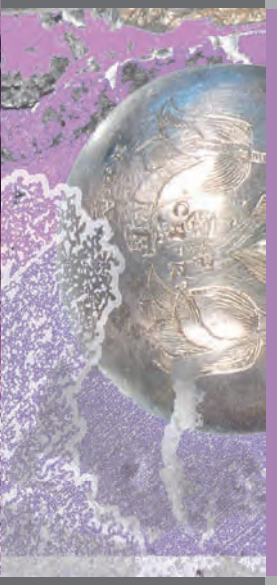
SCHWEIZERISCHE
LANDESMUSEEN



ERHALTUNG VON KULTURGÜTERN

SCHWEIZERISCHE
LANDESMUSEEN

COLLECTIO ARCHÆOLOGICA 7

herausgegeben vom

Schweizerischen Landesmuseum Zürich

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement des Innern EDI
Bundesamt für Kultur BAK

Katharina Schmidt-Ott

ERHALTUNG VON KULTURGÜTERN

DAS PLASMA IN DER METALLKONSERVIERUNG – MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN

CHRONOS

Dissertation an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Philosophie
am Studiengang «Konservierung und Restaurierung
von archäologischen, ethnologischen und kunsthandwerklichen Objekten»

von
Dipl. Rest. Katharina Schmidt-Ott
aus Zürich

Tag der mündlichen Qualifikation: 6. Juni 2008

Rektor: Prof. Dr. Ludger Hünnekens
1. Berichterstatter Prof. Dr. Gerhard Eggert
2. Berichterstatter Prof. Dr. Christoph Krekel

Gestaltungskonzept und Umschlag
Brigitte Herrmann, Gümmenen
Editorische Betreuung: Dr. Heidi Amrein
Korrektorat und Umbruch
Chronos Verlag

Gedruckt mit Unterstützung
des Bundesamtes für Bauten und Logistik (BBL)

© 2009 Schweizerisches Landesmuseum Zürich, Bundesamt für Kultur
© 2009 Chronos Verlag, Zürich

ISBN 978-3-0340-0956-0 (Chronos Verlag)
ISBN 978-3-908025-78-8 (Schweizerisches Landesmuseum)
BBL 10.09 500 860223210

Zum Geleit

Das Schweizerische Landesmuseum entwickelte bereits in den 1980er-Jahren, zusammen mit der Eidgenössisch Technischen Hochschule Zürich (ETH), die Anwendung der Plasmabehandlung für die Konservierung von archäologischen Objekten aus Eisen. Seit 1990 betreibt das Schweizerische Landesmuseum eine eigene Plasmaanlage, die als wichtiger Behandlungsschritt bei der Eisenkonservierung eingesetzt und laufend weiterentwickelt wird.

Im Rahmen des 2003 gestarteten Forschungsprojekts «Plasmareduktion, Möglichkeiten und Grenzen bei der Metallkonservierung» führte die Autorin Katharina Schmidt-Ott die Forschungen am Sammlungszentrum der Schweizerischen Landesmuseen in enger Zusammenarbeit mit etablierten Partnerinstitutionen weiter.

In der vorliegenden Publikation spannt sie den Bogen von der Grundlagenforschung zur Konservierung und Restaurierung. Letztere dienen der langfristigen materiellen Sicherung der Sammlungen und gehören zu den Kernaufgaben des Sammlungszentrums. In der Arbeit werden die Plasmamethode und deren Prinzipen erforscht, neue Erkenntnisse präsentiert und systematisch dokumentiert. Das Potential und die Effizienz der Plasmareduktion werden eingehend studiert und deren Anwendung für die Konservierung von verschiedenen Metallen untersucht. Die Autorin zeigt die Möglichkeiten und Grenzen der Plasmabehandlung bei der Konservierung von archäologischen Funden und kulturhistorischen Objekten auf.

Diese Arbeit erlaubt es nun, den Einsatz der Plasmabehandlung besser zu verstehen, die Anwendungen zu optimieren und das Einsatzgebiet zu erweitern. Die Konservierung von archäologischen Metallfunden und von kunsthandwerklichen Silber- und Bleiobjekten wird sich zukünftig an dieser Arbeit orientieren.

Unser ganz besonderer Dank geht an Frau Katharina Schmidt-Ott, die mit ihrer Arbeit die langjährige Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Bereich der Konservierung und Restaurierung der Schweizerischen Landesmuseen weiterführt. Ihre Arbeit positioniert das Sammlungszentrum als Forschungs- und Entwicklungszentrum im internationalen wissenschaftlichen Netzwerk neu und liefert einen wichtigen Beitrag für die Erhaltung von archäologischen und kulturhistorischen Metallobjekten.

Die Arbeit erscheint als siebter Band in der wissenschaftlichen Reihe «Collectio Archaeologica». Zum ersten Mal können wir eine Forschungsarbeit über die Konservierung von archäologischem Kulturgut publizieren. Dank der Konservierungsarbeiten werden die Erhaltung und Erforschung des Kulturgutes überhaupt erst möglich gemacht.

Der Druck des Bandes wurde durch den finanziellen Beitrag des Bundesamtes für Bauten und Logistik ermöglicht – auch hierfür sei an dieser Stelle gedankt.

Andreas Spillmann
Direktor Schweizerische Landesmuseen

Markus Leuthard
Leiter Sammlungszentrum

Dank

Die vorliegende Arbeit konnte nur durch Hilfe und Unterstützung vieler Personen verwirklicht werden. Allen Beteiligten sage ich meinen grossen Dank.
An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerhard Eggert, für seine stete Anteilnahme am Fortgang der Arbeit und für seine kritischen Fragen und wichtigen Anregungen danken. Meinem Zweitbetreuer, Herr Prof. Dr. Christoph Krekel, danke ich für seine Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen. Meinen Betreuern und der Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart bin ich dankbar, dass diese Zusammenarbeit länderübergreifend möglich ist.
Besonderer Dank gilt meinem Arbeitgeber, dem Schweizerischen Landesmuseum (SLM) für die Förderung dieses Projekts. Hier danke ich vor allem Herrn Markus Leuthard für sein Vertrauen in dessen Realisierbarkeit und die Hilfe und das Verständnis bei der Durchführung der Arbeit.
Ich hatte grosszügige Unterstützung bei der Nutzung wichtiger Apparate. Herzlich danke ich Herrn Dr. Paul Hug von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) in Dübendorf für die Einweisung in die Handhabung des Raman-Spektrometers, das ich in der Folge selbständig nutzen durfte.
Herrn Dr. Jörg Patscheider, EMPA in Dübendorf, danke ich sehr für die Trocknung von Eisenobjekten in einem speziellen Vakuumofen. Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Patscheider für wiederholten fachlichen Rat sehr danken.
Herrn Marcel Halbeisen, EMPA in St. Gallen, danke ich für jahrelange gute Zusammenarbeit und die Möglichkeit, dort mit dem Rasterelektronenmikroskop Messungen selbständig durchzuführen.
Meine ersten Raman-Erfahrungen konnte ich am Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), in Thiais (F) machen. Für diese Einladung danke ich sehr Herrn Dr. Philippe Colomban und Frau Dr. Delphine Neff. Ebenso danke ich Frau Dr. Marie Woerle vom SLM, meiner fachkundigen Begleitung auf dieser Reise. Die Durchführung dieser Messungen und die Interpretation von deren Ergebnissen waren für den weiteren Fortgang der Arbeit sehr hilfreich.
Ich danke auch sehr Herrn Prof. Dr. Herbert Keppner, Haute Ecole Arc Ingénierie (HE-Arc) in La Chaux-de-Fonds, für fachkundigen Rat und unseren Austausch, besonders für seine Hilfe bei der Auswahl des OES-Spektrometers für das SLM.
Für die zur Verfügung gestellten archäologischen Proben gilt mein Dank Herrn Florian Hoek, Herrn Werner Wild und Herrn Markus Roth von der Kantonsarchäologie Zürich sowie Herrn Jakob Obrecht und dem Staatsarchiv Nidwalden.
Für die Durchführung der FTIR-Messungen möchte ich mich sehr bei Herrn Erwin Hildbrand vom SLM bedanken.
Herrn Dipl. Phys. Alexander Voûte, ehemals SLM, danke ich für unsere Zusammenarbeit und besonders die Hilfe bei der Einrichtung der direkten Temperaturmessung an den Objekten im Plasma und bei der Aufzeichnung der Behandlungsparameter.
Für die synthetische Herstellung der Eisenkorrosionsprodukte im Labor danke ich Frau Marjolein Groot-Wassink vom Instituut Collectie Nederland (ICN) in Amsterdam.
Für die Vielzahl der physikalischen Ratschläge bedanke ich mich sehr bei meinem Vater, Herrn Prof. Dr. Wolf-Dieter Schmidt-Ott.
Für ihr aufmerksames Korrekturlesen möchte ich mich sehr bei Frau Dipl. Rest. Barbara Ihrig und Frau Dipl. Rest. Gaby Petrak bedanken.
Für die editorische Betreuung und ihre wertvollen Ratschläge bedanke ich mich sehr bei Frau Dr. Heidi Amrein vom SLM. Ein grosses Dankeschön geht an Herrn Dr. Hans-Rudolf Wiedmer vom Chronos Verlag, der mit grossem Einsatz und viel Geduld den Satz und den Druck dieses Bandes betreut hat.
Meiner Familie, besonders meinem Mann, Herrn Dr. Martin Simnacher, und Freunden gilt mein Dank für Geduld, Verständnis und Unterstützung während der Zeit der Anfertigung der Arbeit.

Inhalt

Einleitung **11**

1	**Kontext der Arbeit**	**13**
1.1	Entwicklungsgeschichte der Plasmamethode	13
1.2	Konservierung-Restaurierung von Eisengegenständen	15
1.2.1	Aktive Massnahmen in der Konservierung-Restaurierung von Eisen	15
1.2.2	Entfernung von Salzen mit Alkali-Sulfit-Lösungen	16
1.3	Reinigung von Silbergegenständen	17
1.4	Konservierung-Restaurierung von korrodierten Bleiobjekten	19
1.5	Präventive Konservierung von Objekten aus Metall	21
1.5.1	Eisenobjekte	21
1.5.2	Silberobjekte	22
1.5.3	Bleiobjekte	23
1.6	Untersuchte Objekte und ihre Herkunft	23
2	**Das Plasma in der Metallkonservierung**	**27**
2.1	Plasma: Grundlagen	27
2.2	Die Plasmaanlage des Schweizerischen Landesmuseums	28
2.3	Wirkungsweise des schwach ionisierten Plasmas	30
2.4	Temperaturobergrenzen für Eisen- und Silberobjekte	31
3	**Beurteilung der Plasmareduktion mit aktuellen Prüfverfahren**	**33**
3.1	Optimierung der Plasmaparameter durch optische Emissionsspektroskopie	33
3.2	Alte und neue Standardparameter für die Plasmaanwendungen	36
3.3	Suche nach spektroskopischem Chloridnachweis	37
3.4	Rasterelektronenmikroskop und Elementnachweis mit energiedispersiver Röntgenanalyse	38
3.5	Anwendung der Raman-Spektroskopie	39
3.5.1	Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Eisenkorrosionsprodukten	39
3.5.2	Wärmeleistung im Laserfokus bei der Raman-Spektroskopie	39
3.6	Vorbereitung der Proben für die Untersuchungen	41
3.6.1	Metallografische Beprobung von archäologischen Eisenobjekten	41
3.6.2	Presslinge aus reinen chemischen Verbindungen	42
3.6.3	Stratigrafisches Freilegen von mittelalterlichen Eisenobjekten	43
4	**Ergebnisse für die Eisenkonservierung und Diskussion**	**45**
4.1	Freilegungserleichterung nach Plasmabehandlung	45
4.2	Mechanische Festigkeit der Korrosionsprodukte, Beurteilung anhand metallografischer Schliffe	46
4.3	Raman-Spektroskopie zur Identifizierung von Eisenkorrosionsprodukten vor und nach der Plasmabehandlung	53
4.3.1	Analyse von Korrosionsprodukten mit Pulverpresslingen	53
4.3.2	Analyse von Korrosionsprodukten bei Objekten und Beurteilung der Tiefenwirkung des Plasmas	59

4.3.3	Analyse von Korrosionsprodukten bei metallografischen Proben	64
4.4	Wirkung eines reinen Argonplasmas auf Eisenkorrosionsprodukte	68
4.5	Langzeitstabilität von Objekten nach kombinierter Behandlung	73
5	**Ergebnisse für die Silberkonservierung und Diskussion**	**75**
5.1	Oberflächenanalysen von Silberkorrosionsschichten vor und nach der Behandlung im Wasserstoffplasma	75
5.1.1	Beurteilung der Plasmawirkung auf künstlich erzeugte Korrosionsschichten	75
5.2	Beurteilung der Plasmawirkung auf Objektoberflächen	78
5.3	Kombination von Plasmareduktion und Politur	82
6	**Ergebnisse für die Bleikonservierung und Diskussion**	**85**
6.1	Oberflächenanalysen von Bleikorrosionsschichten	85
7	**Zusammenfassung – Résumée – Abstract**	**93**
8	**Anhang**	**97**
8.1	Herstellung der Eisenoxidpulverproben	97
8.2	Herstellung künstlicher Silberkorrosionsschichten	98
8.3	Optische Emissionsspektroskopie	98
8.4	Rasterelektronenmikroskop	99
8.5	Raman- und Infrarot-Spektroskopie	100
9	**Anmerkungen**	**103**
10	**Verzeichnisse**	**105**
10.1	Bibliografie	105
10.2	Abbildungsnachweis	109
10.3	Verzeichnis der genannten Korrosionsprodukte	110
10.4	Verzeichnis der Abkürzungen	111

Einleitung

Gegenstände aus Metall begleiten den Menschen schon seit vielen Jahrtausenden. Mit dem Wissen um die Metallverarbeitung haben sich alle Lebensbereiche, von der Nahrungssuche über die Verteidigung, die Medizin bis hin zum Schmuck, ständig weiterentwickelt. Über das Leben unserer Vorfahren wissen wir nur Bruchstückhaftes, wobei archäologische Metallfunde wichtige und oftmals einzigartige Zeugen sind, die uns helfen, mehr über die vergangenen Zeiten zu erfahren.

Historische Objekte sind ebenfalls bedeutende Zeugen ihrer Zeit. Sie vermitteln uns die Geschichte vergangener Kulturen, die Grundlage für unsere heutigen Lebensformen sind. Objekte aus Metall unterliegen jedoch dem Zerfall. Je unedler das Metall ist, umso stärker korrodiert ein Objekt. Archäologische Metallfunde, die in der Erde ruhen, überdauern in der Regel eine Zeitspanne von 2000 Jahren mit vergleichsweise wenig Korrosion. Nach der Ausgrabung aber, durch Zutritt von Sauerstoff aus der Atmosphäre, können Eisenfunde nach nur wenigen Jahren infolge Korrosion vollständig zerstört sein.

Nur eine fachgerechte Konservierung-Restaurierung kann den Zerfallsprozess aufhalten. Um eine Deutung der kulturgeschichtlichen Inhalte möglich zu machen, werden bei archäologischen Funden zudem oftmals die aussen liegenden, entstellenden Korrosionsschichten entfernt. Alle eingesetzten Massnahmen und Methoden zielen darauf, die Objekte für die Zukunft zu bewahren, sie aber auch wissenschaftlich zu untersuchen sowie einem grösseren Interessentenkreis präsentieren zu können.

Beim Eintreffen in das Konservierungslabor weisen alle archäologischen Metallfunde Korrosionserscheinungen auf. Vor allem Eisen- und Bronzeobjekte unterliegen einem starken elektrochemischen Angriff. Im Boden entstehen sogenannte Konglomeratschichten, diese bestehen aus Korrosionsprodukten in Verbindung mit Bodenbestandteilen. Je nach Salzgehalt des Bodens werden die Metallfunde zusätzlich mit Salzen durchsetzt, wobei Chloride eine bedeutende Rolle spielen. Für die Stabilisierung von Eisenobjekten ist die Entfernung dieser Salze eine Notwendigkeit.

Die Palette der heute zur Auswahl stehenden Konservierungs- und Restaurierungsmethoden, die etwa von Museen oder Denkmalämtern eingesetzt werden, ist gross. Neben der mechanischen Freilegung der originalen Oberflächen werden auch chemische Reduktionsmethoden eingesetzt. Zu den erprobten Restaurierungsmethoden ist vor gut 25 Jahren als weiteres Verfahren die Plasmareduktion hinzugekommen (Daniels et al. 1979).

Bereits in den ersten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Plasma zur Reduktion von Hämatit zu Magnetit führen kann. Mit Hochfrequenz angeregte Plasmen wurden etwas später eingesetzt (Patscheider 1984, Patscheider und Vepřek 1986). Das Ziel jener Arbeiten war es, die anschliessende mechanische Freilegung von Eisenfunden zu erleichtern und vor allem den Zustand des Objekts zu stabilisieren. Die Methode wurde seinerzeit als ökonomisches Verfahren zur Abkürzung der Restaurierungsarbeiten eingeführt. Sie wurde auch vielfach im SLM angewendet. Die Arbeiten von Vepřek et al. (1987) sowie von Dussère (1991) und Arnoult-Pernot et al. (1994) waren Ausgangspunkt weiterführender Untersuchungen, die seit 1994 im SLM durchgeführt werden.

Im Bereich der Eisenkonservierung haben sich die anfänglich an das Plasma gestellten Erwartungen nicht erfüllt. Nachuntersuchungen alter Proben zeigten, dass die erhoffte Langzeitstabilität der von Vepřek behandelten Funde nicht erreicht wurde (Bradley et al. 1997, Schmidt-Ott 1997).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die Möglichkeiten und Vorteile der Hochfrequenz-Plasmaanwendung auszuloten, die dabei ablaufenden Prozesse möglichst gut zu verstehen und sie, wo nötig, mit anderen fundierten Konservierungsmethoden zu kombinieren, sodass eine zuverlässige Methode zur langfristigen Erhaltung von Metallobjekten gewonnen wird.

1 Kontext der Arbeit

1.1 Entwicklungsgeschichte der Plasmamethode

Bereits 1887 wurden an archäologischen Eisenfunden erste Experimente mit Wasserstoff in der atmosphärischen Gasphase durchgeführt. Hartwich glühte die Eisenobjekte im Wasserstoffstrom und bemerkte, dass die so behandelten Objekte wieder ihr metallisches Aussehen erhielten. Weiterhin erschienen die Funde durch diese Behandlung stabilisiert worden zu sein (Hartwich 1887). Diese Untersuchungen wurden besonders an maritimen Eisenobjekten im Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 500 °C und 900 °C fortgesetzt (Arrhenius et al. 1973). Das Verfahren war aufgrund der Explosionsgefahr keineswegs ungefährlich. Weitere, vergleichbare Anwendungen wurden bei der Konservierung der Eisenteile des Schiffs Wasa beschrieben (Barkmann 1977). Hier wurden Temperaturen von etwa 650 °C angewendet. Um die Gefahr einer Explosion und die Gefahr der thermischen Zerstörung der Objekte zu vermindern, wurde von Andersen (1980) ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff verwendet. Andere Autoren beschrieben, dass bei vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen zwischen 500 °C und 900 °C ausser einer stabilisierenden Wirkung ein Verlust der metallurgischen Strukturen erfolgte. Dabei ging die originale Oberfläche der Objekte vielfach verloren (Tylecote und Black 1980, North et al. 1976, Paterson et al. 1982).

Etwa zur gleichen Zeit wurde erstmals der Einsatz eines Wasserstoffplasmas zur Reinigung von hochempfindlichen Daguerreotypien veröffentlicht (Daniels et al. 1979, Daniels 1981). Das Plasma wurde durch Anlegen einer hohen Gleichspannung in Wasserstoff bei niedrigem Druck erzeugt. Ähnliche Apparaturen zur Behandlung von anderen Silberoberflächen wurden bald darauf von Koch und Sjøgren (1984) sowie von Roidl, Brunnert und Poschenrieder (1987) und von Brunnert und Poschenrieder (1989) beschrieben.

Mit Hochfrequenz angeregte Plasmen wurden etwa zur selben Zeit in der Restaurierung von Eisenobjekten erstmals verwendet (Patscheider 1984, Vepřek und Elmer 1985, Patscheider und Vepřek 1986).

Der grosse Vorteil der Plasmamethode war, dass der entstehende atomare Wasserstoff eine bessere chemische Reaktionsfähigkeit bewirkte. Diese ermöglichte ein Arbeiten bei wesentlich tieferen Temperaturen und bei kleinem Wasserstoffdruck, wodurch die Gefährlichkeit des Umgangs mit Wasserstoff gebannt war.

Die Plasmabehandlungen von archäologischen Eisenobjekten im Hochfrequenzplasma hatten das ehrgeizige Ziel, die nachfolgende mechanische Freilegung zu erleichtern, die in den Korrosionsschichten gebundenen Chloride zu entfernen und durch eine weitere Plasmabehandlung die Objekte nachhaltig zu schützen (Patscheider und Vepřek 1986, Vepřek et al. 1987). Bei diesen Arbeiten erfolgte die erste Behandlung während etwa zwei Stunden mit einem Wasserstoff-Methan-Gemisch bei Temperaturen von 280–300 °C. Danach wurden die Objektoberflächen mechanisch freigelegt. Es folgte eine etwa 20-stündige Plasmabehandlung mit Gasmischungen aus Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Argon, wobei die Temperaturen bis zu 400 °C betrugen. Diese zweite Plasmabehandlung hatte zum Ziel, das Objekt durch Anreicherung der Oberfläche mit Kohlenstoff und Stickstoff gegenüber weiterer Korrosion zu passivieren. Ein Überzug aus mikrokristallinem Wachs diente als zusätzlicher Oberflächenschutz. Die vorgestellte Methode wurde damals als ökonomisches Verfahren zur Abkürzung von Restaurierungsarbeiten eingeführt. Die Behandlung versprach sehr erfolgreich zu sein: Die mechanische Freilegung wurde erleichtert und die behandelten Objekte erwiesen sich bei dem zu der Zeit üblichen Feuchtkammertest zunächst als stabil (Patscheider und Vepřek 1986).

1990 erwarb das SLM für die Restaurierungsarbeiten eine eigene Plasmaanlage. Die vorgestellte Methode wurde von J. Elmer leicht modifiziert: Die Behandlungszeiten betrugen nur noch etwa 8 Stunden, die Temperaturen wurden auf 190–260 °C reduziert und es wurde nur noch ein Plasmalauf mit einem Gemisch aus Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Argon durchgeführt. Damit wurden offenbar ebenso befriedigende Ergebnisse erzielt[1].

Im Bereich der Eisenkonservierung haben sich die anfänglich an das Plasma gestellten Erwartungen allerdings nicht erfüllt. Es zeigte sich schon bald, dass die erwartete Chloridentfernung selbst bei den hohen Behandlungstemperaturen in geringerem Masse stattfand, als angenommen worden war (Dussère und Oswald 1992).

Allerdings wurden die metallografischen Informationen im Objekt durch die von Elmer modifizierten Plasmabehandlungen nicht verändert. Bei Behandlungstemperaturen zwischen 210 °C und 240 °C konnten auf Schliffproben visuell keinerlei Veränderungen der martensitischen Strukturen beobachtet werden (Beaudoin et al. 1994).

Weitere kritische Prüfungen der Methode erfolgten 1991, als das British Museum in London 19 seiner Objekte durch Vepřek an der Technischen Universität in München im Plasma behandeln liess. Der Zustand der Objekte wurde vor, nach und fünf Jahre nach der Behandlung optisch beurteilt. Weiterhin wurden metallografische Schliffproben an sechs Objekten vor und nach der Plasmabehandlung entnommen und untersucht.

Interessant war die Beobachtung, dass die Härte der untersuchten Objekte aufgrund dieser Plasmabehandlung reduziert war, was mit einer Temperung der Objekte bei der vergleichsweise hohen Behandlungstemperatur von etwa 270 °C begründet wurde. Eine Entfernung von Chloriden konnte auch hier nicht bestätigt werden. Bei der Nachuntersuchung wurde eine Instabilität der plasmabehandelten Objekte gefunden. Es wurde auch die Farbveränderung der Oberfläche als Folge der Carbo-Nitridierung kritisiert (Bradley et al. 1997).

Etwa zu gleicher Zeit wurde die Wirkung des Wasserstoffplasmas auf verschiedene Eisenoxidphasen untersucht. Anhand von synthetisch hergestelltem Probematerial wurde gezeigt, dass für eine quantitative Entfernung von Chloriden im Wasserstoffplasma bei 300 °C etwa acht Tage benötigt werden, bei 400 °C verkürzte sich die Behandlungszeit auf vier Tage (Arnould-Pernot 1994, Arnould-Pernot et al. 1994). Die Effektivität der Chloridentfernung stand offensichtlich in direktem Zusammenhang mit der Behandlungstemperatur. Die für die Chloridentfernung erforderlichen hohen Temperaturen führten aber zur mechanischen Destabilisierung der Objekte, auch waren Veränderungen der metallografischen Informationen zu erwarten.

Ab 1994 wurde im SLM eine Vielzahl von Objekten auf ihre Langzeitstabilität hin untersucht. Diese Objekte wurden bis 1990 mit den Plasmaparametern von Vepřek und ab 1990 mit den modifizierten Parametern von Elmer behandelt. Die meisten Objekte zeigten zum Zeitpunkt der Nachuntersuchungen aktive Korrosionserscheinungen wie abplatzende Schollen und orangerote Punkte. Einige der Objekte waren bereits sehr stark korrodiert und zerfielen zusehends (Schmidt-Ott 1997). Es war ersichtlich, dass die erfolgten Behandlungen der Eisenobjekte nicht zur erhofften Langzeitstabilität der Objekte führten, was mit der nicht ausreichenden Chloridentfernung in Verbindung gebracht wurde. Zudem waren die Oberflächen der behandelten Objekte wegen der Verwendung von Methan und Stickstoff gräulich bis schwarz verfärbt.

Für die praktische Anwendung der Plasmamethode bei der Konservierung archäologischer Eisenfunde waren daher weitere Massnahmen im Behandlungsablauf dringend notwendig, denn es war offensichtlich, dass auch nach der Behandlung erhebliche Mengen an Chloriden in den Objekten verblieben. Deshalb wurde die Behandlung im Plasma ab 1994 mit einer nasschemischen Entsalzung in alkalischem Sulfit kombiniert (Schmidt-Ott 1997). Weiterhin wurde von der Idee der Carbo-Nitridierung Abstand genommen, da sie offensichtlich nicht zu der erhofften Stabilisierung der Objekte führte und die Verwendung von Stickstoff und Methan unerwünschte Farbveränderungen der Objektoberflächen bewirkte. In der Folge wurden Wasserstoff-Argon-Plasmen verwendet. Zusätzlich wurden die Behandlungstemperaturen auf etwa 120 °C reduziert (Schmidt-Ott und Boissonnas 2002).

Die Änderung der Behandlungsparameter geschah aufgrund der praktischen Erfahrungen und der visuellen Beurteilung der Objekte. Die Plasmaparameter wurden also empirisch festgelegt. Die Behandlung von Eisenobjekten und erste Versuche mit Silberobjekten erfolgten dann mit einem Wasserstoff-Argon-Gemisch im Verhältnis von 10 zu 1. Wasserstoff wurde als Reduktionsmittel verwendet, die Zugabe von Argon wurde in der Annahme beibehalten, dass damit eine gleichmässigere Gasentladung erreicht wird, auch versprachen die schwereren Argon-Ionen, die auf das Objekt treffen, eine bessere Reinigungswirkung.

Die in den 1980er-Jahren von Vepřek angegebene Reduktion von Hämatit zu Magnetit im Plasma wurde als gültig angenommen und daher zunächst nicht überprüft. Neuere Untersuchungen wurden dann von Kotzamanidi vorgestellt. Es wurde die Reduktion von Hämatit zu Magnetit bei vergleichsweise hohen Behandlungstemperaturen von 240–280 °C an drei archäologischen Objekten bestätigt. Hierbei zeichnete sich jedoch ab, dass die Reduktion nicht in den tiefer liegenden Schichten wirksam war. Diese Autoren gingen davon aus, dass die Plasmabehandlung zu einer deutlichen Abnahme der Chloridkonzentration führte. Die behandelten Objekte erwiesen sich im Feuchtkammertest zunächst als stabil. Dann wurde jedoch der totale Zerfall von zwei der drei Objekte verzeichnet (Kotzamanidi et al. 2002).

Die Notwendigkeit, weitere systematische Untersuchungen durchzuführen, lag auf der Hand. Diese sollten mit dem Ziel durchgeführt werden, den Einsatz der Plasmamethode in der Konservierung-Restaurierung von Eisen- und Silberfunden besser zu verstehen und somit optimieren zu können. Die Apparatur musste hierzu vorab mit verschiedenen technischen Zusätzen versehen werden. Erst die Möglichkeit, die Temperaturen von Objekten während der Plasmabehandlung direkt zu messen und alle Behandlungsparameter fortlaufend aufzuzeichnen, bildete die Basis für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen.

Im Bereich der Eisenkonservierung gab es zahlreiche offene Fragen. Die Eindringtiefe der Reduktion war nicht bekannt. Von zentralem Interesse war es zu erfahren, ob die Plasmabehandlung auch bei niedrigeren Temperaturen die Reduktion von Hämatit zu Magnetit bewirkte und ob weitere Eisenkorrosionsprodukte ebenfalls reduziert werden können.

Neben der Anwendung für Eisenobjekte erschien die Reinigung von Silberoberflächen und möglicherweise Bleiobjekten vielversprechend zu sein.

Für diese Anwendungsbereiche waren optimale Behandlungsparameter noch nicht bekannt.

1.2 Konservierung-Restaurierung von Eisengegenständen

An Eisengegenständen, die Jahrhunderte im Boden ruhen, bilden sich allmählich Konglomeratschichten aus Eisenkorrosionsprodukten und Bodenbestandteilen (vgl. etwa Neff et al. 2005). Dieser erste Schadensprozess verläuft langsam im Vergleich zur Situation nach der Ausgrabung. Dann erfolgt eine meist rasch fortschreitende Korrosion, die bis zum Zerfall des Objekts führen kann. Zum Erhalt der Objekte, und insbesondere zum Erhalt der noch zugänglichen kulturgeschichtlichen Information, ist nach der Ausgrabung also eine unmittelbare Konservierung notwendig.
Die sekundäre Objektschädigung erfolgt beim Zutritt von Luftsauerstoff und ist in grossem Umfang vom Salzgehalt der Schicht, in der das Objekt lagerte, abhängig. Je höher der Salzgehalt im Boden, umso mehr werden die Metallfunde mit Salzen durchsetzt, wobei Chloride bei der Schädigung eine bedeutende Rolle spielen (Selwyn et al. 1999, Selwyn 2004a, Réguer 2005).
Die Aufgabe der Konservierung-Restaurierung ist die Entschlüsselung der im Objekt enthaltenen kulturhistorischen Informationen sowie das Aufhalten der Schadensprozesse, sodass die Erhaltung eines Objekts auf längere Sicht sichergestellt werden kann. Grundsätzlich lassen sich hier zwei Ansätze unterscheiden: zum einen Massnahmen, die direkt auf das Objekt einwirken, zum anderen Massnahmen, die auf dessen Aufbewahrung zielen. Diese präventive Konservierung wird unten behandelt. Den grössten Erfolg haben Stabilisierungsmassnahmen dann, wenn beide Ansätze berücksichtigt werden.

1.2.1 Aktive Massnahmen in der Konservierung-Restaurierung von Eisen

In der Regel sind archäologische Eisenfunde von Korrosionsprodukten umgeben. Die äussere Schicht besteht vielfach aus Eisenkorrosionsprodukten (häufig Goethit) und weiteren Bestandteilen der Lagerungsumgebung wie Sand, Steinchen, Ton und Erde (Neff et al. 2004, Selwyn 2004a). Diese Korrosionsschichten können mitunter ausgesprochen hart sein. Darunter befindet sich eine Schicht bestehend aus Korrosionsprodukten, die weniger oxidiert sind. Häufig handelt es sich hierbei um Magnetit, das auf dem verbleibenden Metallkern aufliegt. Solange metallisches Eisen im Objekt verbleibt, wird die Korrosion fortschreiten, das heisst, das Objekt befindet sich in einem gefährdeten Zustand.
Die Konservierung-Restaurierung verfolgt zum einen das Anhalten der fortschreitenden Korrosion, zum anderen die Entfernung der oftmals entstellenden äusseren Korrosionsschichten.
Der Zustand des Objekts vor der Konservierung wird dokumentiert und mit Fotografien und Röntgenaufnahmen festgehalten. Abhängig vom Grad des Schadens, dem Zustand der metallischen Struktur des Objekts und je nach vorhandenen Kompositmaterialien muss fallweise entschieden werden, inwieweit eine Freilegung der originalen Oberfläche angeraten ist. Anderenfalls bleibt diese mit all ihren Details unter den Korrosionsschichten und Auflagerungen verborgen. Hinweise auf die ursprünglichen Herstellungstechniken mit möglichen Werkzeugspuren oder auf alte Reparaturen, verborgene Informationen wie zum Beispiel Inschriften, Ziselierungen und funktionale Details werden also häufig erst bei der Konservierung-Restaurierung sichtbar.
Bei der Auswahl von geeigneten Behandlungsmethoden in der Konservierung spielt die Forderung nach Reversibilität und minimalen Eingriffen eine wesentliche Rolle. So sind Massnahmen, die nicht mit Materialveränderungen am Objekt verbunden sind, grundsätzlich vorzuziehen. Dagegen sollten Eingriffe am Objekt, welche eine Zerstörung oder Veränderung enthaltener Information mit sich ziehen, vermieden werden.
Die Freilegung der sogenannten «originalen Oberfläche»[2] eines Eisenobjekts wird in der Regel durch einen mechanischen Abtrag der äusseren Korrosionsschichten erreicht. Zur mechanischen Freilegung kommen heute vielfach Mikrofeinstrahlgeräte zum Einsatz. Dekorationen und Details in Vertiefungen lassen sich mittels Feinstrahlen zuweilen gut freilegen. Als Strahlmittel können verschiedene feinteilige Produkte mit unterschiedlicher Oberflächenstruktur eingesetzt werden. Bewährt haben sich beispielsweise Biloxit 280 (Edelkorundkörner einer mittleren Korngrösse von 37 µm) oder Glasperlen der Grösse 0–50 µm. Der Strahldruck und die Menge des Strahlmitteldurchsatzes können eingestellt werden, der Druck liegt in der Regel bei 1–3 bar (1 bar = 10^5 Pa). Wie bei allen mechanischen Eingriffen am Original ist auch bei dieser Technik Vorsicht geboten, da ein Durchstrahlen und somit ein Verlust der zu erhaltenden Oberfläche leicht eintreten kann. Durch das Strahlmittel wird die schützenswerte Oberfläche des Objekts verändert. Bei ausreichend hoher Vergrösserung, wie beispielsweise unter dem Rasterelektronenmikroskop, sind die Spuren der Strahlmittel sichtbar.
Dennoch erscheint diese Methode bei behutsamem Einsatz viel schonender für das Objekt zu sein und deshalb geeigneter, die Information, die es zu entziffern gilt, zu erhalten, als die Freilegung mit rotierenden Schleifrädchen, welche in der Vergangenheit oft zum Einsatz kam. Nur beim Vorliegen von sehr starken und mit Steinen durchsetzten Korrosionsschichten ist zuweilen eine Kombination von Schleifrädchen und Feinstrahlen hilfreich.

Oberflächenschutz

Hier wurden in der Vergangenheit verschiedene Produkte wie Öle, Wachse und Lacke verwendet. Vielfach wurden sie im Bad aufgebracht, und sie sollten das Objekt vor

schädigenden äusseren Einflüssen schützen und instabile Objekte durch die mechanische Verklebung vorhandener Risse stabilisieren. Oftmals wurde das Tränken der Objekte bei Unterdruck durchgeführt, um das Produkt auch in innen liegenden Schichten einzubringen.
Zwei Kriterien sind bei der Auswahl derartigen Schutzes von grösster Wichtigkeit: Sein Alterungsverhalten und seine Wiederentfernbarkeit.
Seit Beginn der 1990er-Jahre kommt als Oberflächenschutz die Gruppe der Arcyllacke zur Anwendung (Horie 1990, Down et al. 1996). Diese haben nach dem heutigen Kenntnisstand den Vorteil, verhältnismässig alterungsstabil zu sein und sich selbst in gealtertem Zustand zum Beispiel in Lösungsmitteldämpfen weitgehend entfernen zu lassen. Am Schweizerischen Landesmuseum wird für Klebungen und als Oberflächenschutz Paraloid B 44[3], 10% (Acrylharz gelöst in Aceton) verwendet.
Produkte wie etwa Epoxidharze, welche nicht wieder zu entfernen sind und zudem ein ungünstiges Alterungsverhalten aufweisen, machen eine spätere Nachbehandlung unmöglich und richten so vielfach erheblichen Schaden an.
Jeder Oberflächenschutz wird ein fragiles Fragment vorübergehend festigen und vermag das Objekt bedingt vor äusseren Einflüssen zu schützen. Eine dauerhafte Stabilisierung der Objekte ist damit nicht erreichbar, hiervon zeugen Abertausende von Objekten in verschiedenen Museen und Kulturinstitutionen der ganzen Welt, die auch nach mechanischer Behandlung und Oberflächenschutzauftrag weiterkorrodieren. Diesen Eisenfunden ist gemeinsam, dass durch die Bodenlagerung Salze, wie zum Beispiel Chloride, im Objekt vorhanden sind, welche die weitere Korrosion katalytisch vorantreiben. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand kann nur eine Konservierung, die eine Entfernung der im Objekt enthaltenen Salze bewirkt, zu einer längerfristigen Stabilisierung führen. Hierzu ist die Entsalzung im alkalischen Milieu geeignet (vgl. Kapitel 1.2.2).

1.2.2 Entfernung von Salzen mit Alkali-Sulfit-Lösungen

Im SLM wird die Behandlung von archäologischen Eisenfunden mit der Plasmamethode seit 1994 mit einer Entsalzung in alkalischem Sulfit kombiniert. Die Kombination beider Methoden wurde eingeführt, als die kritische Betrachtung plasmabehandelter Eisenfunde ergab, dass entgegen erster positiver Ergebnisse (Patscheider und Vepřek 1986) die Langzeitstabilität der Funde nur durch eine Plasmabehandlung nicht erreicht werden kann (Schmidt-Ott 1997).
Die Anwendung der nasschemischen Entsalzung ist auch ohne Plasmavorbehandlung möglich, die Plasmabehandlung verkürzt jedoch die Entsalzungsdauer.
In archäologischen Eisenfunden treten in den Korrosionsschichten Eisenoxide, Eisenhydroxide und Eisenchloride bevorzugt auf. Die Chloride liegen in den Objekten vielfach in Form einer sauren Eisen(II)chlorid-Lösung vor (Selwyn et al. 1999: 218 f., Selwyn 2004b: 107). Nach der Ausgrabung und unter Einwirkung von Luftsauerstoff schreitet die Korrosion fort, es kommt zur Bildung von Akaganeit (β-FeOOH). Akaganeit ist ein Eisenoxyhydroxid, in dessen Kristallgitter Chloridionen eingebaut sind (Keller 1970: 30–31, Gilberg und Seeley 1981: 51–52, Cornell und Schwertmann 1996: 18–20). Das β-FeOOH ist tetragonal oder monoklin und besitzt eine Hollanditstruktur (Keller 1969: 36, Keller 1970: 103). Akaganeit unterscheidet sich von allen anderen Eisenoxiden und -hydroxiden, da die Anionen kubisch raumzentriert angeordnet sind. Aus diesem Grund hat Akaganeit eine geringere Dichte als α- und γ-FeOOH. Es liegt eine dreidimensionale Struktur vor, die je Elementarzelle einen Tunnel mit einem Querschnitt von 0,5 nm^2 enthält. Man geht davon aus, dass die Tunnel in der Akaganeitstruktur durch Cl^--Ionen stabilisiert werden (Cornell und Schwertmann 2003: 20–22).
Das Akaganeit enthält 2,28–6,40% Chlorid (Keller 1970: 46–47). Stahl et al. (2003) gaben als Formel später $FeO_{0,833}(OH)_{1,167}Cl_{0,167}$ an, um so auch die Kristallstruktur von Akaganeit zu beschreiben. Im Durchschnitt liegen pro Elementarzelle 1,23 Cl^--Ionen vor (Cornell und Schwertmann 2003: 20–22). Somit wären maximal 70% der vorhandenen Gitterplätze besetzt, und es müssten statistisch verteilt Leerstellen auftreten. Zum Teil sind diese mit OH-Ionen besetzt. Das Chlorid kann auch gegen Fluorid ausgetauscht werden (Keller 1970: 46–47). Die Anwesenheit von β-FeOOH beschleunigt die Korrosion des Eisens in jedem Fall beträchtlich, der Mechanismus ist jedoch nicht gänzlich geklärt.
Zur Entfernung der Chloride genügt ein Auswaschen mit Wasser nicht. Es ist vielmehr notwendig, auch die in den Korrosionsprodukten gebundenen Chloride, wie sie zum Beispiel im Akaganeit auftreten, zu entfernen. Geeignet ist hierzu ein Entsalzungsbad mit alkalischem Natriumsulfit. Die Methode wurde zuerst bei marinen Funden angewandt (North und Pearson 1975) und kurz darauf auf archäologische Bodenfunde übertragen (Rinuy 1979, Rinuy und Schweizer 1981).
Zur Entsalzung dienen Bäder von Natronlauge (NaOH) und Natriumsulfit (Na_2SO_3) in entionisiertem Wasser. Die Lösung ist stark basisch, der pH-Wert liegt oberhalb von 13. In diesem Bereich erfährt Akaganeit (β-FeOOH) eine Phasenumwandlung und gibt gebundenes Chlor frei (Keller 1969: 105 f., Cornell und Giovanoli 1990).
Das Sulfition (SO_3^{2-}) des Bades dient als Reduktionsmittel, um gelösten Sauerstoff zu eliminieren. Es wird zum Sulfat oxidiert. Eine neue Korrosion (Oxidation) des Eisens im Bad wird somit vermieden.
Die alkalische Natriumsulfit-Lösung besitzt gute Benetzungseigenschaften und dringt deshalb in die porösen Strukturen der Korrosionsschicht ein. Im Verlauf des

chemischen Prozesses wird Natriumsulfit verbraucht. Es ist deshalb notwendig, die Bäder mehrfach zu wechseln. Weiterhin ist das Auswaschen der Salze bei einem hohen Konzentrationsgefälle effizienter. Die Prozesse, die bei der Entsalzung stattfinden, wurden eingehend untersucht (Rinuy und Schweizer 1981, Gilberg und Seeley 1982). Die Wirkung auf alle im Rost vorkommenden Phasen ist bis heute aber noch nicht geklärt. Die Methode wurde von verschiedenen Gruppen angewendet und weiterentwickelt (Loeper-Attia und Weker 1997, Greiff und Bach 2000).

Am Schweizerischen Landesmuseum wurde anfangs mit einer alkalischen Natriumsulfitlösung der Konzentrationen 0,5 mol l^{-1} NaOH (entspricht 20 g/l) und 0,5 mol l^{-1} Na_2SO_3 (63 g/l) gearbeitet, die Rinuy und Schweizer beschrieben haben (Rinuy 1979, Rinuy und Schweizer 1981). Inzwischen haben sich auch verdünnte Lösungen mit 4 g/l NaOH und 6,3 g/l Na_2SO_3 etabliert, welche die Behandlung ökonomischer machen (Schmidt-Ott und Oswald 2006).

In der Regel werden die zuvor mechanisch freigelegten Fundobjekte in speziellen Edelstahlbehältern mit der Lösung behandelt. Die Grösse der Cl^--Konzentration wird periodisch bestimmt, um den Entsalzungsprozess zeitlich zu optimieren.

Die Entsalzungsdauer beträgt heute etwa 9–10 Wochen für plasma-vorbehandelte Objekte und 12–14 Wochen für Objekte ohne Vorbehandlung. Je nach Salzbelastung des Fundes kann es hier zu Abweichungen kommen. Die Lösungen werden alle 3–4 Wochen gewechselt, und es finden mindestens drei Badwechsel statt. Wenn im dritten Bad nach 3–4 Wochen keine neuen Chloride messbar sind, kann die Entsalzung beendet werden. Nach dem Abschluss der Entsalzung folgt eine mehrtägige Auswaschprozedur in entionisiertem Wasser.

Die Objekte werden anschliessend in einem Vakuum-Wärmeschrank bei etwa 70 °C getrocknet. Dann folgt eine zweite mechanische Freilegung mittels Feinstrahlgerät. Der Trocknung in Lösungsmitteln (bevorzugt Aceton) folgt dann der Auftrag des Oberflächenschutzes (vgl. Kapitel 1.2.1).

Die derartig konservierten Objekte werden idealerweise in dicht schließenden Polyethylenbehältern mit Silikagel[4] gelagert. Gute Erfahrungen konnten auch mit dem RP-System™[5] (RP-A und Escal-Folie) gesammelt werden. Beide Verpackungssysteme wirken auf die Klima- und Aufbewahrungsbedingungen ein und werden im Kapitel 1.5 näher beschrieben.

1.3 Reinigung von Silbergegenständen

Gegenstände aus Silber haben zu allen Zeiten eine hohe Wertschätzung genossen. Als Edelmetall zeigt Silber eine besondere chemische Beständigkeit, und Silber lässt sich wie kaum ein anderer Werkstoff bearbeiten und gestalten. Zu den meistgeschätzten Eigenschaften des Silbers zählt sein hoher Glanz.

Reines Silber ist für den praktischen Gebrauch zu weich, durch den Zusatz von Kupfer wird es härter, ohne seinen Silberglanz wesentlich zu verlieren. Silber-Kupfer-Legierungen wurden seit alters im Bereich der Goldschmiedekunst und des Münzwesens verwendet.

Wie allgemein bekannt ist, ist der Glanz des polierten Silbers meist nur von kurzer Dauer. Unter der Einwirkung von reduzierten Schwefelverbindungen, die stets in geringen Mengen in der Luft vorhanden sind, bildet sich auf der Metalloberfläche Silbersulfid, und das Silber läuft an (Bennett 1969, Lorenzen 1971, Franey 1985, Graedel 1985). Die Anlaufschichten unterscheiden sich oft in ihrer Regelmässigkeit und Farbe. Je nach Dicke der Schicht treten Färbungen von gelblich-braun bis zu blau-schwarz auf. Ungleichmässiges, mit Fleckenbildung verbundenes Anlaufen beeinträchtigt in der Regel die ästhetische Wirkung eines Gegenstandes.

Bei historischen Silbergegenständen fördern vor allem erhöhte Schwefelwasserstoff- und Carbonylsulfidkonzentrationen, Staub, Nahrungsmittel- und Putzmittelreste sowie Feuchtigkeit die Korrosionsprozesse (Richter und Schmidt-Ott 1994). Der hohe Schwefelgehalt der Atmosphäre wird vor allem durch die Verbrennung fossiler Kraftstoffe hervorgerufen. Andere Quellen von Schwefelverbindungen im Museumsbereich sind vielfach Ausstellungsmaterialien wie Wolle, Seide, Produkte aus Gummi (zum Beispiel Gummibänder und Dichtungen) oder Plastilin (Eggert et al. 2004). Auch Sammlungsbestände wie Pigmente oder Mineraliensammlungen sind potenzielle Quellen für Schwefelverbindungen (Hatchfield 2002).

Bei Bodenfunden kommen weitere Korrosionsmechanismen hinzu. So werden in sauren Böden mit der Zeit Kupferanteile aus der Silberlegierung herausgelöst, und es kann ein Kornwachstum der Silberkristallite eintreten. Beides führt zu einer Versprödung des Metalls (Thompson und Chatterjee 1954, Schweizer und Meyers 1978). Vielfach scheinen auch Verunreinigungen unter anderem von Blei und Wismut eine mikrostrukturelle Versprödung archäologischen Silbers zu veranlassen (Wanhill 2003). In salzbelasteten Böden kommt es zur Bildung von Silberchlorid, auch Hornsilber genannt. Silberchlorid ist ein weisser, kristalliner Stoff, der sich unter Lichteinfluss dunkel verfärbt. In ungünstigen Fällen kann der Korrosionsprozess zu einer vollständigen Umwandlung des Metalls führen.

Bei archäologischen Fundstücken sind die Korrosionsschichten oftmals ausgeprägt und die Objekte sehr fragil. Form, Funktion oder Material des Objekts sind bei der Bergung oft nicht erkennbar. In einem solchen Fall stehen das Verständnis des Objekts und der Erhalt der noch vorhandenen Informationen im Vordergrund.

Für die Reinigung von vergleichsweise dünnen Anlaufschichten stehen eine Reihe verschiedener Methoden und Produkte zur Verfügung. Die herkömmlichen Silberreinigungsmethoden lassen sich unterteilen in die mechanische, die nasschemische und die elektrolytische Reinigung. Eine ausführliche Beschreibung der Methoden findet sich bei Schmidt-Ott (1996).

Die mechanisch wirksamen Reinigungsmittel enthalten Schleifmittel, mit denen Anlaufschichten abgetragen werden. Der Abtrag ist von der Form, Grösse und Härte der Schleifkörper abhängig. Für die Reinigung wirksam sind sie in Kombination mit einer Flüssigkeit und einem Trägermedium, zum Beispiel einem Baumwolltuch. Weiterhin ist der Druck, mit dem der Poliervorgang ausgeführt wird, von Bedeutung. Als Schleifmittel wird zum Beispiel Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid verwendet.

Vorteilhaft bei der mechanischen Silberreinigung ist, dass eine partielle Reinigung ausgesuchter Bereiche eines Objekts möglich ist. Weiterhin ist die Reinigungswirkung kontrollierbar, und eine Unterbrechung ist jederzeit möglich. Eine mechanische Reinigung führt ferner zu einer Verdichtung der Oberfläche und somit verzögert sich das Wiederanlaufen des Silbers. Das erneute Wachstum von Silberkorrosionsprodukten ist von der Oberflächenbeschaffenheit einer Silberschicht abhängig. Am beständigsten gegen Anlaufen sind Legierungen, bei denen es zur Ausbildung von schützenden Oxidfilmen kommt (Price und Thomas 1938: 49 ff.) und polierte Silberflächen (Gerischer und Tischer 1954: 825).

Mechanische Reinigungsmittel bringen aber auch Nachteile mit sich. So kommt es bei jeder Reinigung nicht nur zum Abtrag der Anlaufschicht, sondern auch zum Verlust an metallischem Silber. Diese Art der Reinigung kann ferner zu drastischen Veränderungen der Oberflächenstrukturen führen (Wharton et al. 1990). Durch die Schleifkörper entstehen Rillen und Furchen in der Oberfläche und bei häufiger Reinigung werden die Werk- und Gebrauchspuren, wie zum Beispiel Gravuren oder mattierte Oberflächen, abgetragen oder verändert (Schmidt-Ott 1996: 18).

Grundsätzlich ist nach jeder mechanischen Reinigung ein gründliches Spülen des Objekts notwendig und selbst danach verbleiben Schleifkörper in der Silberoberfläche.

Chemisch wirksame Reinigungsmittel enthalten Bestandteile, die in der Lage sind, die Silbersulfidschicht zu lösen. In der Regel reagieren diese mit dem Silbersulfid unter Bildung von Komplexsalzen, die wasserlöslich sind. Als solche Bestandteile wurden in der Vergangenheit zum Beispiel Thioharnstoff, Ammoniak und Thiosulfate oder auch Thiocyanate eingesetzt (Strahan 1986).

Kommerziell erhältliche Tauchbäder enthalten heute im Regelfall Thioharnstoff (NH_2-CS-NH_2) und Natriumthiosulfat gelöst in verdünnten Mineralsäuren (zum Beispiel Salz- oder Schwefelsäure). Gelegentlich werden auch sauer reagierende Salze zugegeben. Die pH-Werte von Tauchbädern sind im Allgemeinen sehr niedrig. Thioharnstoff, eine kristalline, wasserlösliche Verbindung, ist in der Lage, stabile Komplexverbindungen mit Silber einzugehen. Der niedrige pH-Wert ist notwendig, um das schwer lösliche Silbersulfid in Lösung zu bringen, damit es sich zu einem Silberthioharnstoffkomplex verbinden kann.

Vorteilhaft bei der Anwendung von chemisch wirksamen Reinigungsmitteln ist, dass Werk- und Gebrauchspuren des Objekts nicht verändert werden. Auch ist der Verlust an metallischem Silber sehr klein. Dem steht indes eine Reihe von Nachteilen gegenüber. So ist eine partielle, kontrollierte Reinigung nicht möglich. Chemisch gereinigte Gegenstände müssen sehr gründlich gespült werden und selbst dann verbleiben meist Tauchbadreste im Silber, die zu einer Nachkorrosion führen können. Auch aus ästhetischen Gründen hat die Methode Nachteile, denn das Mittel wirkt in erhabenen und tiefer liegenden Bereichen gleichermassen, sodass das gereinigte Silber häufig «leblos» wirkt.

Eine weitere Methode ist die elektrochemische Reduktion (Eggert 1994). Durch Einbringen des angelaufenen Objekts in eine Elektrolytlösung, die in Kontakt mit einem unedleren Metall (mit negativerem Normalpotenzial, zum Beispiel Aluminium) steht, kann die Anlaufschicht entfernt werden. Hier entsteht ein Redoxsystem und Silbersulfid wird zu metallischem Silber reduziert. Gleichzeitig wird das elektronegativere Metall oxidiert. Das reduzierte Silber verbleibt fein verteilt auf der dann rauen Oberfläche.

Eine elektrolytische Reinigung kann auch beim Anlegen einer äusseren Spannungsquelle in einer galvanischen Anlage erfolgen. Hierbei wird das Objekt an die Kathode, den negativen Pol, angeschlossen. Die elektrolytische Reinigung bietet den Vorteil, dass keine mechanische Beanspruchung des Objekts und kein Abtrag von metallischem Silber erfolgen. Für die Steuerung des Prozesses stehen zwei Optionen zur Verfügung: zum einen kann die Elektrodenspitze als Handwerkszeug dienen, zum anderen kann eine 3-Elektroden-Anordnung benutzt werden (Costa 2001: 26 ff., Gasteiger und Eggert 2004: 321).

Als nachteilig gilt jedoch, dass der Angriff unregelmässig sein kann. Auch ist ein gründliches Spülen notwendig, und trotzdem können Elektrolytreste im Silber verbleiben. Ähnlich wie bei der chemisch wirksamen Reinigung wirken elektrolytisch gereinigte Silberobjekte vielfach «leblos». Für Objekte mit weiteren Legierungselementen ist diese Methode nicht geeignet.

Diese konventionellen Silberreinigungsmethoden haben in der Praxis ihre Vor- und Nachteile. Mit der Hochfrequenz-Plasmamethode steht nun eine weitere, interessante Alternative zur Verfügung. Diese Methode erlaubt es, auch solche Silberobjekte zu behandeln, die aufgrund ihrer Empfindlichkeit nicht mechanisch oder chemisch

gereinigt werden können. Zu solchen Objekten zählen die Daguerreotypien, bei denen sehr dünne, mechanisch überaus empfindliche Silberschichten vorliegen, sowie spröde und rissige Objekte, bei denen chemische Reinigungsmittel in tiefere Schichten eindringen würden und daher eine Nachkorrosion auslösen könnten.
Der Einsatz von Gas-Plasmen auf Metallobjekte ist, wie oben beschrieben, seit 1979 bekannt (Daniels et al. 1979). Bei Silberobjekten wurde die Plasmamethode von verschiedenen Arbeitsgruppen angewandt (Daniels 1981, Roidl et al. 1987, Eckmann und Elmer 1994). Neuere Untersuchungen von Silberoberflächen nach Plasmabehandlung wurden vor Kurzem vorgestellt (Schmidt-Ott 2004). Diese und weitere neue Ergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit diskutiert (vgl. Kapitel 5).

1.4 Konservierung-Restaurierung von korrodierten Bleiobjekten

Blei ist ein ausgesprochen weiches Metall von hoher Dichte. Weitere Merkmale von Blei sind geringe Festigkeit und hohe Dehnbarkeit. Die thermische und die elektrische Leitfähigkeit sind relativ gering. Die gute Kaltverformbarkeit und die geringe Härte von Blei sind unter anderem auf die zahlreichen Gleitmöglichkeiten der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur zurückzuführen. Weitere charakteristische Eigenschaften von Blei sind sein niedriger Schmelzpunkt bei 327,4 °C und seine Toxizität. Rekristallisationsprozesse können bereits oberhalb einer Temperatur von –12 °C auftreten (Scott 1991: 9).
Frische Schnittflächen zeigen einen starken, silber-metallischen Glanz und bald darauf eine bläulich-graue Färbung. In Kontakt mit der Atmosphäre oxidiert reines Blei rasch und sieht in Folge matt und grau aus.
Blei liegt häufig nicht als reines Metall, sondern als Legierung vor. Zu den wichtigsten Legierungspartnern zählen Zinn, Antimon und Zink. Abhängig von der Legierungszusammensetzung ändern sich die mechanischen, physikalischen und chemischen Materialeigenschaften wie Farbe, Schmelzpunkt, Dichte, Härte und Verformbarkeit. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist von der Art der Legierung sowie der Präsenz metallischer oder nichtmetallischer Verunreinigungen abhängig (Schotte und Adriaens 2006: 297).
Bei manchen archäologischen und historischen Objekten, die als Bleiobjekte bezeichnet werden, handelt es sich um Bleilegierungen, Blei-Zinn-Legierungen sind besonders häufig.
Blei wurde seit der Antike für Siegel, Plomben, Gewichte, Anker, Bleche, kleine Statuetten, Schmuckstücke und vieles mehr verwendet. Bei den Römern gewann Blei als vielseitig einsetzbares Gebrauchsmetall an Bedeutung. So wurden aus Blei Rohre für Wasserleitungen gefertigt. Aus dieser Epoche stammende Objekte sind eher selten legiert, enthalten aber vielfach Verunreinigungen (Mattias et al. 1984: 88). Auch im Mittelalter war Blei erneut ein wichtiges Gebrauchsmaterial, es kam zum Beispiel bei Bleiverglasungen zum Einsatz.
Blei ist ein unedles Metall und liegt in der elektrochemischen Spannungsreihe im negativen Bereich (Pb/Pb^{2+} -0,126 V). Erstaunlicherweise erweist es sich in verschiedenen Umgebungen als überaus korrosionsbeständig. Das liegt vor allem daran, dass sich an der Oberfläche eine schützende Schicht aus Bleiverbindungen bildet, die selbst in wässrigen Lösungen nur schwach löslich sind. Abhängig von der Zusammensetzung der Atmosphäre besteht diese dünne, schützende Korrosionsschicht meist aus Carbonaten und Oxiden (Mottner 1998: 101), auch Sulfate und Chloride können enthalten sein (Graedel 1994: 923).
Obwohl Blei also ein verhältnismässig korrosionsresistentes Metall ist, können ungünstige Lagerbedingungen innerhalb von kurzer Zeit zu einer aktiven Korrosion mit beträchtlichen Schäden führen. In Kontakt mit den meisten organischen Säuren wird Blei stark angegriffen In diesem Fall bilden sich lösliche, organische Bleiverbindungen ohne passivierende Schutzwirkung. Vielfach geben Materialien, wie zum Beispiel Holz oder Anstriche, die in unmittelbarer Nähe der Bleiobjekte sind, die schädigenden, organischen Säuren ab. Die Korrosion verläuft nur selten gleichförmig. Am häufigsten kommt die interkristalline Korrosion vor (Stambolov 1985: 141), die entlang der Korn- oder Dendritgrenzen verläuft (Costa und Urban 2005: 51).
Die komplexen Korrosionsprozesse sind verschiedentlich beschrieben worden (MacLeod et al. 1996, Tétreault et al. 1998, Cronyn 1990: 202–204, Berthelon et al. 1990: 184).
Die aktive Korrosion wirkt sich zerstörerisch aus, da es sich um einen autokatalytischen Prozess handelt. Unter dem Einfluss von organischen Säuren, Feuchtigkeit und Luftsauerstoff bilden sich zuerst leicht lösliche, organische Bleiverbindungen, hauptsächlich Bleiacetat ($Pb(CH_3CO_2)_2$ oder $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$) und Bleiformiat ($Pb(HCO_2)_2$ oder $Pb(HCO_2)OH$). Diese reagieren in einem zweiten Schritt mit Wasser und Kohlendioxid der Atmosphäre und bilden basisches Bleicarbonat (Hydrocerussit $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$). Dabei wird wiederum organische Säure freigesetzt und der Korrosionsprozess setzt sich fort. Bereits kleinste Mengen von organischen Säuren genügen, um den Korrosionsprozess fortschreiten zu lassen. Dieser Vorgang läuft relativ rasch ab und wird von einer deutlichen Volumenzunahme begleitet. Die unter Einwirkung von organischen Säuren entstandenen basischen Bleicarbonate bilden keine kompakte Schicht, wie dies unter normalen atmosphärischen Bedingungen der Fall ist, sondern sie weisen eine pulverige bis feinkörnige Konsistenz auf. Bedingt durch die Volumenzunahme

kommt es zu einer ausgeprägten Schädigung der Oberfläche. Da die Korrosionsprodukte ferner kaum auf der Oberfläche haften, kommt es oft zu weiteren Verlusten (Degrigny und Gall 1999: 158).
Die Konservierung-Restaurierung von Blei verfolgt verschiedene Ziele. Vielfach steht eine Stabilisierung des Objekts mit aller enthaltenen Information im Vordergrund. Hierzu ist es vor allem wichtig, für eine schadstofffreie Umgebung zu sorgen (Hatchfield 2002). Nähere Angaben hierzu folgen in Kapitel 1.5.
Die Suche nach Informationen, die in den Korrosionsschichten verborgen sind, wie Inschriften oder Verzierungen, führt vielfach zu mechanischen Reinigungsmassnahmen. Zur mechanischen Freilegung werden oft Skalpelle oder Schaber verwendet. Einschränkend für die Freilegung ist hier vor allem die Tatsache, dass sich die originale Oberfläche nicht eindeutig von den sie umgebenden Korrosionsprodukten unterscheidet, wie es oft bei Eisen- oder Kupferobjekten der Fall ist (Cronyn 1990). Blei selbst ist zudem weicher als seine Korrosionsprodukte, und es besteht daher die Gefahr durch die Freilegungswerkzeuge Schäden am Objekt zu verursachen. Der Nutzen der mechanischen Reinigung kann somit infrage gestellt werden, falls sie aber zum Einsatz kommt, sollte nur mit Staubmaske und Handschuhen und unter dem Abzug gearbeitet werden, da Bleistaub hochgradig toxisch ist.
Auch chemische Behandlungsmethoden wurden in der Vergangenheit vielfach angewendet. Die Verwendung von Säuren wie Salpetersäure oder Essigsäure führten in der Regel zu einer starken Schädigung des Objekts (Stambolov 1985: 144).
Weiterhin wird die Verwendung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) beschrieben (Watson 1985). EDTA ist ein Chelatbildner[6] und formt mit praktisch allen Metallen Komplexverbindungen. Allerdings vermag EDTA nicht nur die in den Korrosionsprodukten vorliegenden Metallionen zu komplexieren, sondern kann auch Metallionen direkt aus der Metallstruktur herauslösen, wenn Sauerstoff zugegen ist. Blei wird bei längerem Kontakt mit EDTA stark angegriffen. Wenn nach einer EDTA-Behandlung trotz Spülens Reste im Objekt verbleiben, wird langfristig eine erneute Korrosion ausgelöst (Cronyn 1990: 207).
Des Weiteren wurden und werden elektrolytische Reduktionsmethoden verwendet. Heute haben sich vor allem Anwendungen etabliert, bei denen eine Stromquelle für die Zuführung der Elektronen sorgt. Das zu reduzierende Objekt wird gemeinsam mit einem inerten Metall in einen Elektrolyten getaucht, und das Objekt wird an die Kathode (negativer Pol) angeschlossen, das inerte Metall an die Anode (positiver Pol). Der Elektrolyt dient dem Ladungstransport.
Das Ziel dieser Behandlungen ist es, am Objekt hinreichend viele Elektronen zur Verfügung zu stellen, sodass Reduktionsreaktionen eintreten können und die Reduktionsprodukte zu Metall reduziert werden. Weiterhin können Bleikorrosionsprodukte von aufsteigenden Wasserstoffbläschen durch die starke mechanische Einwirkung abgesprengt werden. Die Bläschen entstehen durch elektrolytische Wasserzersetzung. Derartig behandelte Objekte sind zwar in der Regel stabil, allerdings zu dem Preis, dass sie ihre Oberfläche gänzlich verlieren (Eggert 1994).
Eine Weiterentwicklung der Methode, die sogenannte konsolidierende Reduktion, wurde in den 1960er-Jahren erstmals vorgestellt (Organ 1963). Seither wurde die Methode wiederholt verbessert, Änderungen betreffen die verwendeten Elektrolyte sowie einzelne Behandlungsparameter (Lane 1979, Green 1989, Degringny 1999).
Der Reduktionsprozess kann nur stattfinden, wenn das Objekt kathodisch mit einer externen Stromquelle verbunden ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der gewählten Spannung und von der Stromdichte. Um keine unnötigen Schäden am Objekt zu bewirken, soll die Bildung der Wasserstoffbläschen möglichst vermieden werden. Im Idealfall findet also nur eine Reduktion der Korrosionsprodukte statt. Mit dieser Methode erfolgt eine chemische Stabilisierung der aktiven Korrosion, und die überaus empfindliche Objektoberfläche kann gegenüber mechanischen Belastungen gefestigt werden.
Besonders interessant ist hier die in den 1990er-Jahren entwickelte elektrolytische Reduktion im potenziostatischen Modus (Carradice und Campbell 1994, Degrigny 1999). Im Unterschied zu früheren Ansätzen wird bei diesem Verfahren das Potenzial des Objekts konstant gehalten (potenziostatische Polarisation). Dies ist mit einer einfachen Zweielektrodenanordnung nicht möglich, sondern hier ist ein weiteres Element erforderlich, die sogenannte Bezugs- oder Referenzelektrode. Die Referenzelektrode misst das Potenzial des Objekts, die Spannung wird während der Behandlung mithilfe eines Potenziostaten konstant auf einem zuvor experimentell bestimmten Sollwert gehalten.
Die elektrolytische Reduktion im potenziostatischen Modus ermöglicht eine schonende und kontrollierte Behandlung, wie sie mit anderen Verfahren bisher nicht zu erreichen ist. Ferner verkürzt sich die Behandlungszeit deutlich (Carradice und Campbell 1994).
Problematisch ist bei allen elektrolytischen Methoden jedoch, dass es sich um nasschemische Methoden handelt. Die lose aufliegenden Korrosionsschichten können sich beim Eintauchen in den Elektrolyten ablösen, und es besteht ausserdem die Gefahr, dass Elektrolytreste im Metall verbleiben. Weiterhin muss die Elektrode am Metallkern des Objekts befestigt werden, was in der Regel eine Bohrung oder ein Freischaben notwendig macht.
Um diese Nachteile zu umgehen, wurde als weitere Behandlungsmethode für korrodierte Bleiobjekte 1979 erst-

mals die Reduktion mit Gas-Plasmen vorgestellt (Daniels et al. 1979). In diesen frühen Arbeiten wurde bereits eine Veränderung von Bleikorrosionsprodukten durch die Behandlung in Wasserstoff-Argon-Plasmen beobachtet.
Die Methode wurde von einer dänischen Gruppe weiterentwickelt und die Reduktion von Hydrocerussit (basisches Bleicarbonat, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) zu Blei in einem Gleichstrom-Wasserstoffplasma[7] bestätigt (Gottlieb et al. 1993). Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Reduktionsvorganges wurden die Objekte mit dicken Korrosionsschichten vor der Plasmareduktion zunächst elektrolytisch reduziert. Nach der elektrolytischen Vorbehandlung waren noch Korrosionsprodukte messbar. Diese wurden anschliessend im Wasserstoffplasma entfernt. Als Korrosionsschutz wurde anschliessend im Sauerstoffplasma eine Bleioxidschicht gebildet (Gottlieb et al. 1993).
Die positiv interpretierten Ergebnisse von Gottlieb et al. (1993) wurden allerdings einige Jahre später nicht bestätigt (Degrigny und Gall 1999). Diese Autoren fanden in der Kombination von elektrolytischer Vorbehandlung und anschliessender Wasserstoffplasmabehandlung keine Verbesserung oder Beschleunigung des Reduktionsvorgangs. Detailaufnahmen der behandelten Oberflächen wurden in beiden Veröffentlichungen nicht gezeigt.
Die unterschiedliche Interpretation der Ergebnisse beider Gruppen gibt Anlass für weitere Untersuchungen über die Wirkung der Plasmareduktion auf korrodierte Bleioberflächen.
In der vorliegenden Arbeit wird die Wirkung der im SLM üblicherweise eingesetzten Hochfrequenzplasmen untersucht. Dabei sollen die Wirkungsweisen von einem reinen Wasserstoffplasma und einem Wasserstoff-Argon-Plasma auf ein stark korrodiertes archäologisches Bleiobjekt erfasst werden. Von besonderem Interesse ist hier ein Vergleich der Wirkung der beiden Gase auf die korrodierte Oberfläche und vor allem die Frage, ob die Zumischung von Argon zu einer Einwirkung bis in tiefer gelegene Schichten führt als der reine Wasserstoff.

1.5 Präventive Konservierung für Objekte aus Metall

Neben den aktiven Massnahmen, die im Zusammenhang mit der Konservierung-Restaurierung eines Objekts stehen, sind zur langfristigen Erhaltung des Kulturguts präventive Massnahmen, die der Umgebung gelten, notwendig.
Diese präventive Bestandserhaltung bedeutet, die Objekte und Sammlungen vor schädigenden Ausseneinflüssen, die auf sie einwirken, zu schützen, ohne dabei aktive Eingriffe am Objekt durchzuführen. Die Massnahmen umfassen die Schaffung, Aufrecherhaltung und Kontrolle geeigneter Lagerbedingungen. Neben der Lagertechnik gehören hierzu geeignete Klima- und Lichtverhältnisse sowie die Schädlingsprävention[8].
In vielen Museen und Denkmalämtern entsprechen derzeitige Ausstellungs- und Lagerungsbedingungen nicht den konservatorischen Anforderungen. Ein unsachgemässer Umgang mit Objekten sowie ungeeignete Lagerungsbedingungen können die Schädigung der historischen Materialien beschleunigen.
Besonders problematisch sind die klimatischen Bedingungen sowie der Einfluss von Schadstoffen. Schäden entstehen vielfach nicht nur bei Einzelstücken, sondern betreffen ganze Sammlungen. Klima- und Lichtschäden sind kumulativ, die Prozesse meist schleichend und anfangs nur schwer zu erkennen.

1.5.1 Eisenobjekte

Eisenobjekte korrodieren in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser. Bei archäologischen Eisenobjekten ist durch die Bodenlagerung zunächst Wasser im Objekt vorhanden und nach der Ausgrabung steht überdies Sauerstoff zu Verfügung. Die Lagerung in geeigneten Materialien und bei niedriger relativer Luftfeuchte ist für die Erhaltung von Eisenobjekten von grosser Wichtigkeit. Weiterhin sind Objekte aus Eisen empfindlich gegenüber Salzen und Säuren. Die Handhabung von Eisenobjekten sollte nur mit sauberen Handschuhen geschehen. Geeignet sind hierfür Nitril- oder Baumwollhandschuhe.
Für die Verpackung und die Lagerung von Eisenobjekten eignen sich Materialien, die keine Schadstoffe abgeben. Bewährt haben sich zum Beispiel dicht schliessende Kunststoffbehälter aus Polyethylen oder Polypropylen[9], wie sie aus der Lebensmittelbranche bekannt sind. In den Behältern werden die Objekte in passend zugeschnittenem Polyethylenschaum (Kimmel 2005) verpackt, die Behälter werden zudem weiterhin mit Trocknungsmitteln wie zum Beispiel Silikagel[10] konditioniert. Silikagel entzieht die Feuchtigkeit aus der Verpackungseinheit; es ist damit möglich, eine relative Luftfeuchte (RF) von weniger als 8% zu erhalten. Bei diesem Wert tritt keine Korrosion auf (Watkinson und Lewis 2005).
Theoretisch könnte durch eine sofortige trockene Lagerung nach der Fundbergung sogar verhindert werden, dass Eisenchlorid zu Akaganeit oxidiert wird (Knight 1995). Die meisten Eisenobjekte enthalten neben einem Eisenkern jedoch Akaganeit (β-FeOOH). In diesem Fall ist eine Lagerung bei weniger als 12% RF von grosser Wichtigkeit. Bereits bei 15% RF wird das Eisen durch Akaganeit korrodiert. Oberhalb von 20% RF kommt es zusätzlich zur Entstehung von Eisenchlorid Tetrahydrat ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), welches ebenfalls zur Korrosion des Eisens beiträgt. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit nimmt die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses deutlich zu (Watkinson und Lewis 2004, Watkinson und Lewis 2005).

Werden Trockenmittel in dichten Behältern oder Vitrinen verwendet, ist eine Kontrolle und Wartung wichtig und unabdingbar. Geeignet sind als Zugabe zu jeder Verpackungseinheit Indikatoren[11], welche bei einer Luftfeuchte oberhalb von 8% mit einem Farbumschlag von blau zu rot reagieren. Bei einem Farbumschlag des Indikators kann das Trockenmittel ersetzt bzw. neu konditioniert (das heisst getrocknet) werden, ohne dass die RF den kritischen Wert von 12% erreichen muss. Die Indikatoren, welche vielfach den Trockenmitteln zugesetzt werden (früher meist Kobalt-II-Chlorid, heute zum Beispiel Phenolphtalein) schlagen erst deutlich später um[12], nämlich bei einer relativen Luftfeuchte von etwa 35%. Würde mit dem Wechsel des Trockenmittels so lange gewartet, käme es zum unerwünschten Korrosionsprozess.
Bei der Ausstellung von grossen Objekten und der Benutzung von Vitrinen, welche nicht dicht schliessen, ist das Einhalten der genannten niedrigen relativen Luftfeuchtewerte oft nicht möglich. Aber selbst beim Nichterreichen des Idealbereichs unterhalb von 12% RF wird die Korrosionsgeschwindigkeit umso mehr reduziert, je trockener die Lagerung ist (Wang 2007: 131). Unterhalb einer RF von 30% ist die Bildung von neuem Akaganeit, die Ursache für die Nachkorrosion, vergleichsweise langsam (Thickett 2006: 12 f.).
Ein anderer Ansatz ist der Ausschluss von Sauerstoff. Dies kann durch ein Einschweissen der Funde unter Schutzgas (zum Beispiel Stickstoff) oder durch die Zugabe eines Sauerstoffadsorbers in geeigneten, gasdichten Folien geschehen. Empfehlenswert für Objekte aus Metall ist das sogenannte RP-A-System™ der Firma Mitsubishi[13]. Hier werden neben der Feuchtigkeit Sauerstoff und alle Schadgase aus der Verpackungseinheit entfernt. Dieses System bedingt, dass die Objekte in einer Spezialfolie eingeschweisst werden können und ist somit vor allem für eine längerfristige Lagerung sehr empfehlenswert. Ein anderer Ansatz, um Sauerstoff und Schadstoffe von den Objekten fernzuhalten, ist das kontinuierliche Spülen von Vitrinen oder Lagereinheiten mit trockenem Stickstoff.
Für die Ausstellung von Eisenobjekten ist in der Regel die Vorgabe eines geeigneten Raumklimas nur in Ausnahmefällen möglich. Nur in Einzelfällen stehen die Mittel zur Verfügung, um die Objekte bei idealen klimatischen Bedingungen aufzubewahren, zum Beispiel in dichten Vitrinen, die mit Stickstoff gefüllt sind. Auch ohne solche Infrastruktur ist ein möglichst trockenes und stabiles Raumklima für die Erhaltung der Eisenobjekte entscheidend. Für kurze Zeitabschnitte können hierbei Entfeuchtungsgeräte eingesetzt werden. Diese sind jedoch in der Regel nicht ausreichend, um die Eisenobjekte langfristig zuverlässig zu erhalten. Hierfür ist neben einer geeigneten Lagerung zuvor eine fachgerechte Konservierung notwendig (vgl. Kapitel 1.2.1 und 1.2.2). Die Verbindung von Entsalzung und anschliessender sauerstofffreier und/oder trockener Lagerung scheint zur Zeit das beste Vorgehen zu sein, um langfristig eine zuverlässige Konservierung archäologischer Eisenfunde zu gewährleisten.

1.5.2 Silberobjekte

Silber und Kupfer laufen unter Einwirkung von Schwefelverbindungen rasch an, auf der Metalloberfläche bilden sich dünne Silbersulfid- oder Kupfersulfidschichten (vgl. Kapitel 1.3). Die Herkunft der Schwefelverunreinigungen ist nicht immer offensichtlich. Neben Luftverschmutzung können die Inneneinrichtung, wie zum Beispiel gummierte Teppichböden, die Dichtungen von Vitrinen, Wandfarben oder auch Dekorstoffe Schwefel abgeben (Zycherman 1992: 100).
Bei archäologischem Silber kann es durch die Lagerung in salzbelasteten Böden zur Bildung von Silberchlorid kommen. Auch Salzsäuredämpfe können zur Bildung von Silberchloridschichten führen. Dieser Prozess ist im Museumsalltag jedoch unwahrscheinlich.
Das Anlaufen von historischen und archäologischen Silberobjekten kann vermieden werden, wenn diese vor reduzierten Schwefelverbindungen geschützt werden. Bei der Einrichtung von Ausstellungsräumen ist daher die Auswahl geeigneter schwefelfreier Materialien von grosser Wichtigkeit. Vor allem müssen die Substanzen, die in direktem Kontakt mit den Objekten stehen, schwefelfrei und alterungsstabil sein. Für Silberobjekte sind zum Beispiel Seide, Wolle, manche Plastilinsorten (Eggert et al. 2004: 143) und Gummi nicht geeignet, da sie Schwefel enthalten.
Zur Lagerung können Silbergegenstände in Schwefel absorbierenden Geweben (zum Beispiel Pacific Silver Cloth[14]) eingewickelt werden. Bewährt für die Lagerung und den Transport von Silberobjekten haben sich auch Verpackungen aus passend zugeschnittenem Polyethylenschaum[15], welcher mit reinem Polyestervlies[16] ausgekleidet wird (vgl. Abb. 1). Als Schwefelabsorber können zusätzlich Pacific Silvercloth oder Miracle Sac[17] beigepackt werden.
Zur Verpackung empfiehlt Zycherman (1992) auch schwefelfreies Seidenpapier und darüber dicht schliessende Polyethylenbeutel hoher Qualität. Allerdings können durch das Seidenpapier auf hochglänzenden Silberoberflächen Kratzspuren entstehen. Daher erscheint heute die Verwendung von weichen Polyestervliesen geeigneter zu sein. Wenn möglich, ist zusätzlich eine trockene Lagerung für Silberobjekte empfehlenswert.
Zur Handhabung von Silberobjekten sollten saubere Baumwollhandschuhe verwendet werden. Latex- und Vinylhandschuhe sind nicht geeignet, denn Latex enthält Schwefel und bei Vinylhandschuhen, sie bestehen aus Polyvinylchlorid, könnte es zur Abgabe von Chloriden kommen[18].

Abb. 1 Unterste Lage einer Transportverpackung. Die 10 cm dicke Platte aus Polyethylenschaum wurde passend auf die Form der Objekte ausgeschnitten und mit Polyestervlies ausgekleidet.

1.5.3 Bleiobjekte

In der Regel ist Blei ein recht korrosionsbeständiges Metall. Zentral für die Erhaltung aller Bleiobjekte ist es aber, dass sie fern von Hitze, organischen Säuren und gefährdenden mechanischen Einflüssen gelagert werden.

Unabhängig vom Korrosionsgrad eines Bleiobjekts und der relativen Luftfeuchtigkeit ist es als erste Massnahme sinnvoll, den Gehalt an Essigsäure oder Carbonylverbindungen innerhalb der Verpackung bzw. Umgebung unter 0,1 mg m^{-3} zu halten (Tétreault 1998: 27). Dabei ist vor allem die Wahl geeigneter Verpackungs- und Ausstellungsmaterialien entscheidend (Cronyn 1990, Hatchfield 2002). Diese müssen aus alterungsbeständigen und chemisch beständigen Materialien bestehen, geeignet sind zum Beispiel dicht schliessende Dosen und Schäume aus Polypropylen und Polyethylen. Wenn der Gehalt an Essigsäure oder Carbonylverbindungen nicht unter 0,1 mg m^{-3} gebracht werden kann, ist es möglich, die Korrosion durch eine trockene Lagerung bei weniger als 40% relativer Luftfeuchte zu verlangsamen (Tétreault 1998). Hierzu ist in geschlossenen Verpackungseinheiten die Zugabe eines Trockenmittels, zum Beispiel Silikagel, geeignet. Zudem vermag Silikagel eine gewisse Menge der Carbonylverbindungen zu absorbieren. Für eine schadstoffarme und sauerstofffreie Lagerung ist ferner das RP-System™ geeignet (vgl. Kapitel 1.5.1).

Wenn ein Objekt aktive Korrosionserscheinungen aufweist, genügt nur präventive Konservierung zur Stabilisierung nicht aus, sondern das Objekt muss zusätzlich behandelt werden (vgl. Kapitel 6.1).

1.6 Untersuchte Objekte und ihre Herkunft

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an einer Auswahl von originalen Objekten und an eigens dafür hergestellten Proben durchgeführt. Die Verwendung von archäologischen Eisenobjekten und historischen Silbergegenständen ermöglichte es, die Wirkung der Plasmabehandlung auf solche Objekte zu beurteilen. Wenn immer möglich wurden hierzu zerstörungsfreie Methoden angewendet. Bei einer Gruppe von Eisenfunden konnten weiterhin metallografische Proben entnommen werden. Die untersuchten Objekte werden, nach Material getrennt, in Tab. 1–3 aufgeführt.

Die durchgeführte Probenvorbereitung und die erfolgten Untersuchungen werden in Kapitel 3 bis 6 ausführlich beschrieben. Die Herstellung von Proben aus reinen Chemikalien wird im Anhang 8.1 erläutert.

Nr.	Beschreibung, Epoche	Fundort	Inventar-/ Fundkomplex-nummer	Sammlung	Bemerkungen	Nr. der Abb.
1	20 Nägel, römisch	Wetzikon-Kempten, Hinwilerstr. 11	A. U.*1 1998.28, Fk. Nr. 99 Unternummer: 99.1–99.20	Kantonsarchäologie Zürich*2	römischer Gutshof, z. T. mit Brandschicht	14
2	Säge, 15.–17. Jh.	Stans, Dorfplatz	Grabung 2003.9.12, Fk. Nr. 3.1	Staatsarchiv Nidwalden, Stans*3	1713 brannte das Zentrum von Stans vollständig ab, die Fundsituation ist gestört, es gibt nur wenige Eisenfunde	18, 39, 40, 42
3	Messer in 2 Fragmenten, spätmittelalterlich-neuzeitlich	Winterthur, Altstadt, Obergasse 30	A. U. 1998.99.00, Fk. Nr. 15a	Kantonsarchäologie Zürich*4	in Verfüllung von Latrinengrube des 18.–19. Jh. gefunden	45, 47
4	76 Einzelobjekte, z. T. fragmentiert	Winterthur, Oberwinterthur, Gebhartstr. 18–22	A. U. 2001.028	Kantonsarchäologie Zürich*5	k. A.	keine Abb.
5	Blech	Winterthur, Altstadt, Obergasse 30	A. U. 1998.99.00, Fk. Nr. 15b	Kantonsarchäologie Zürich*6	in Verfüllung von Latrinengrube des 18.–19. Jh. gefunden	keine Abb.
6	Kette	Winterthur, Altstadt, Technikumstr. 20/22	A. U. 1998.10, Fk. Nr. 24	Kantonsarchäologie Zürich*7	k. A.	keine Abb.

*1 A. U. (archäologische Untersuchung), Fk. Nr. (Fundkomplexnummer); *2 Grabungsleitung lic. phil. F. Hoek und R. Gamper (Hoek 2000); *3 Grabungsleitung Dipl. Ing. J. Obrecht (Achermann 2004); *4 Grabungsleitung lic. phil. W. Wild; *5 Grabungsleitung lic. phil. M. Roth; *6 Grabungsleitung lic. phil. W. Wild; *7 Grabungsleitung lic. phil. W. Wild.

Tab. 1 Untersuchte archäologische Eisenfunde

Nr.	Beschreibung, Datierung	Marke/Hersteller	Inventarnummer	Sammlung	Bemerkungen	Abb.-Nr.
7	Dose	k. A.	keine Nummer	Privatbesitz	Silber, Dekor getrieben, überhämmert	74
8	Apostellöffel, 1650–1700, 16 × 4,7 cm*1	Marke HD	LM 17672	SLM*2	Silber, vergoldet, mit zwei gravierten Tulpen auf der Rückseite	75, 76
9	Schützenpokal, um 1938, Höhe 10,6 cm	Silberwarenfabrikant: Belart und Appenzeller AG, Brugg	LM 79223	SLM	Silber, gedrückt, überhämmert, Inschrift: Aargauisches Kantonalschützenfest 1938 in Lenzburg	81
10	Daguerreotypie, ca. 1850	k. A.	keine Nummer	Sammlung R. Perret	k. A.	83

*1 Kat-Nr. 443 (Gruber 1977) *2 Schweizerisches Landesmuseum

Tab. 2 Untersuchte historische Silbergegenstände

Nr.	Beschreibung, Epoche	Fundort	Inventarnummer	Sammlung	Bemerkungen	Abb.-Nr.
11	Objekt unbestimmt, römisch	Windisch (AG), Amphitheater	A-13814.88*	SLM	zahlreiche Bleifragmente, stark korrodiert, vermutlich Architekturbestandteile	86

* A (Landesmuseum, archäologische Sammlung) Nummer.

Tab. 3: Untersuchte archäologische Bleifragmente

2 Das Plasma in der Metallkonservierung

2.1 Plasma: Grundlagen

Als Plasma wird der vierte Aggregatzustand der Materie neben fest, flüssig und gasförmig bezeichnet (Grill 1994: 2). Im Kosmos tritt er am häufigsten auf, weil die Sternatmosphären hochionisierte, thermische Plasmen sind, bei denen die drei Gaskomponenten, Elektronen, Ionen und neutrales Gas die gleiche, hohe Temperatur haben.
Ein Plasma ist also ein Gemisch aus Ionen, Elektronen und elektrisch neutralen Atomen oder Molekülen. Die Elektronen sind ungebunden und bilden ein Elektronengas, das neben dem Ionengas und dem Gas der Neutralteilchen besteht. Die freien Ladungsträger im Plasma, Elektronen und Ionen, bestimmen wesentlich die Eigenschaften eines Plasmas. Eine der auffälligsten Erscheinungen eines Plasmas ist das Leuchten; es entsteht dadurch, dass durch unelastischen Elektronenstoss angeregte Atome relaxieren[19]. Der Name Plasma stammt von einem der Altmeister der Gasentladungsphysik, Irving Langmuir, der eine Ähnlichkeit zum biologischen Plasma zu erkennen glaubte.
Plasmen sind elektrisch leitend. Bei gleicher Anzahl von Ionen und Elektronen sind sie insgesamt elektrisch neutral, im Atommassstab aber gibt es Schwankungen, daher werden die Plasmen als quasineutral bezeichnet (Franz 1990: 2, Janzen 1992: 16). Ein Plasma kann erzeugt werden, indem ein Unterdruck in der Reaktionskammer (dem Rezipienten) erzeugt und an zwei externen Elektroden eine elektrische Spannung angelegt wird.
Die Dichte der Ladungen im Plasma verringert sich durch Rekombination positiver und negativer Ladungen, ihre Diffusion aus dem Entladungsbereich und schliesslich durch Zusammenstösse mit der Wand des Rezipienten (Franz 1990: 2). Zur Aufrechterhaltung eines Plasmas muss Energie zugeführt werden. Das kann durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung zur Erzeugung einer Glimmentladung oder durch nieder- bzw. hochfrequente Wechselspannung erfolgen. Man arbeitet bei kleinem Gasdruck.
Bei den schwach ionisierten Plasmen ist das Verhältnis von geladenen zu Neutralteilchen nur etwa 1% (Roidl et al. 1987: 132). Diese Plasmen spielen in der Fertigungstechnik und Materialphysik eine grosse Rolle (Chapman 1980, Grönig 1997, Patscheider 1997) und dienen als Füllung von Leuchtstoffröhren. Die schwach ionisierten Plasmen werden in dieser Arbeit zur Reinigung und Reduktion verwendet.

Bei einem Druck von etwa 30–40 Pa beträgt die Wegstrecke zwischen aufeinanderfolgenden Zusammenstössen von zwei Gasteilchen bei den hier verwendeten Gasen einige Zehntelmillimeter. Auf dieser Strecke muss das elektrische Feld, das auf die Ladungen wirkt, so viel an Energie übertragen, dass die Stossenergie ausreicht, um ein (schweres) Neutralgasteilchen zu ionisieren (Boenig 1988: 37 ff.). Dabei freiwerdende Elektronen aus den Gasmolekülen können nun ihrerseits beschleunigt werden und weitere Moleküle ionisieren. Bei hinreichend grosser Betriebsspannung nimmt die Ladungszahl im Plasma lawinenartig zu. Sie kommt ins Gleichgewicht, wenn Ladungsvermehrung und -verluste gleich gross sind (Grünwald und Stipan 1994: 616).
In diesem Plasma bewegen sich unter der Wirkung des elektrischen Feldes praktisch nur die Elektronen. Die trägen Ionen und Neutralgasteilchen bewegen sich nur entsprechend der Temperatur. Man spricht vom Nichtgleichgewichtsplasma, bei dem die Elektronen eine höhere Temperatur haben als die schwereren Teilchen (Franz 1990: 9).
Die Elektronen können beim Zusammenstoss mit schwereren Teilchen (zum Beispiel H_2-Molekül) chemische Reaktionen bewirken. Beim Stoss zwischen Ionen (zum Beispiel H_2^+) und schweren Teilchen findet wegen der kleinen Stossenergie noch keine Moleküldissoziation statt.
Für Plasmaanwendungen im Bereich der Konservierung-Restaurierung wurden in der Vergangenheit zuweilen Niederfrequenzplasmen (Daniels et al. 1979), vor allem aber Glimmentladungen verwendet (Daniels et al. 1979, Gottlieb et al. 1993, Sjøgren und Buchwald 1991). Bei der Glimmentladung muss das zu behandelnde Objekt mit der Kathode verbunden werden. Die Anwendung der Hochfrequenzentladungen hat demgegenüber grosse Vorteile. Es wird die meist hohe und für die Handhabung gefährliche Gleichspannung vermieden, und es können nichtleitende und wesentlich grössere Gegenstände in einem gleichförmigen Plasma bearbeitet werden. In der Restaurierung archäologischer Eisenfunde wurden daher später vorteilhafterweise Hochfrequenzplasmen eingesetzt (Patscheider und Vepřek 1986, Schmidt-Ott und Boissonnas 2002). Hier bringt der Unterschied von Elektronen- und Ionenbewegung einen weiteren Vorteil. Wegen der im Vergleich zu derjenigen der Ionen grossen Beweglichkeit der Elektronen bildet sich am isoliert gelagerten Objekt in der Mitte des Rezipienten trotz Hochfrequenz eine zeitlich konstante elektrische Grenzschicht aus. Dabei erhält das Objekt eine negative Spannung. Als Konsequenz dieser negativen Aufladung wird die Objektoberfläche laufend mit Ionen beschossen (Franz 1990: 69). Die Grenzschicht ist ungefähr eine mittlere freie Weglänge dick, bei unseren Druckverhältnissen liegt sie etwa in der Grössenordnung von 0,5–1 mm. Das Beschleunigen von Ionen in der Schicht, die dann auf

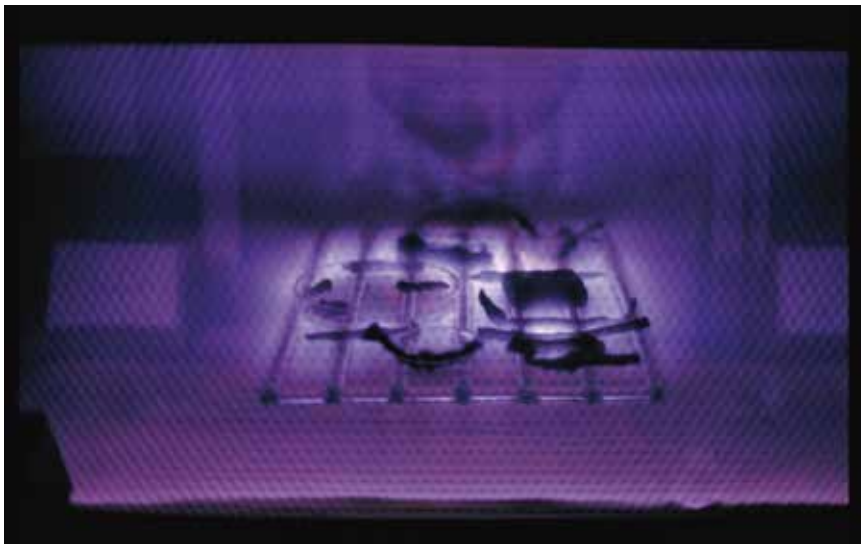


Abb. 2 Eisenobjekte während der Plasmabehandlung im Rezipienten. Die Objekte liegen auf einem Glasgitter. Das helle Licht unmittelbar um die Objekte ist ein Indiz für die Präsenz atomaren Wasserstoffs.

das Objekt treffen, vergrössert die Plasmawirkung (Grill 1994: 68).
Ein Plasma ist durch sein Leuchten gekennzeichnet. Technisch genutzt wird das bei Leuchtstoffröhren. In einem schwach ionisierten Wasserstoffplasma befinden sich etwa 1% Wasserstoffmolekülionen und 1‰ atomare Wasserstoffatome (Roidl et al. 1987: 132), die zum Objekt diffundieren können und dort chemische Reaktionen bewirken, die unter konventionellen Bedingungen nicht möglich wären.
Durch Stoss werden die Wasserstoffatome angeregt und strahlen beim Relaxieren ein charakteristisches optisches Spektrum aus. Dieses Licht ist Indiz für das Vorhandensein atomaren Wasserstoffs. Die zusätzliche Wirkung der obigen Grenzschicht bei der Reduktion der Objekte wird durch das intensive Licht aus dieser Schicht aufgezeigt (vgl. Abb. 2).

2.2 Die Plasmaanlage des Schweizerischen Landesmuseums

Seit 1990 ist das Schweizerische Landesmuseum (SLM) im Besitz einer eigenen Plasmaanlage. Diese wurde von der Firma Vacotec[20] produziert. Die Einrichtung ist im Verlauf der Jahre beständig mit verschiedenen Hilfsmitteln erweitert worden (Voûte 1997). Eine wertvolle Grundlage zur Weiterentwicklung der Methode ist die Möglichkeit der Messdatenerfassung, dies beinhaltet bei den älteren Geräten die Wandlung der analogen in digitale Daten sowie die digitale Aufzeichnung aller Parameter[21]. Heute ist weiterhin die Messung der Temperatur von Objekten während der Plasmabehandlung möglich. Als weitere Neuerung ist im Verlauf dieser Arbeit ein optisches Spektrometer zur Gasanalytik eingerichtet worden (vgl. Kapitel 3.1 und 9.3). In Abb. 3 wird eine grafische Darstellung der Plasmaanlage des SLM gezeigt. Der zentrale Bestandteil der Hochfrequenz-Plasmaanlage ist ein Pyrexglas-Rezipient (hellblau). Dieser hat einen Durchmesser von 40 cm und eine Länge von etwa 130 cm (Volumen von etwa 0,16 m^3). Oberhalb und unterhalb befinden sich zwei externe wassergekühlte Elektroden (rot).
Für die Behandlung von Objekten beträgt die nutzbare Länge des Rezipienten etwa 85 cm, sie wird durch die Länge der beiden Elektroden bestimmt. Die Objekte werden auf Glasgittern liegend in das Behandlungsgefäss eingebracht. Das Entladungsrohr und die Elektroden befinden sich in einem grossen Faradaykäfig (grau), der bei einer etwaigen Implosion auch als Splitterschutz dienen würde.
Der Hochfrequenzgenerator (schwarz) mit einer Frequenz von 27,12 MHz und einer maximalen Leistung von 4 kW[22] wird über ein Steuergerät zur Impedanzabstimmung an die Elektroden gekoppelt und erzeugt im Glasrohr ein hochfrequentes Wechselfeld. Für die Behandlung von Objekten wird üblicherweise nur eine Leistung von etwa 1 kW verwendet. Das Entladungsrohr wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe[23] (orange) evakuiert, die abgesaugten Gase werden dann mit Druckluft gemischt und anschliessend in einem Ofen (grau-schwarz mit grünen Rohren) auf etwa 680 °C erhitzt. Ähnlich wie bei einem Kraftfahrzeug-Katalysator können so Schadstoffe verbrannt werden. Das restliche Gas kann in das Abluftsystem des Gebäudes eingeleitet werden.
Der Gasfluss und damit der Arbeitsdruck werden mit Massedurchflussmessern und -reglern[24] kontrolliert. Die Gase werden über ein Glasrohr in den Rezipienten eingeführt. Am selben Einlass misst ein Baratron-Druckmesser den Arbeitsdruck im Glasgefäss. Als Arbeitsgase werden heute nur noch Wasserstoff und gelegentlich

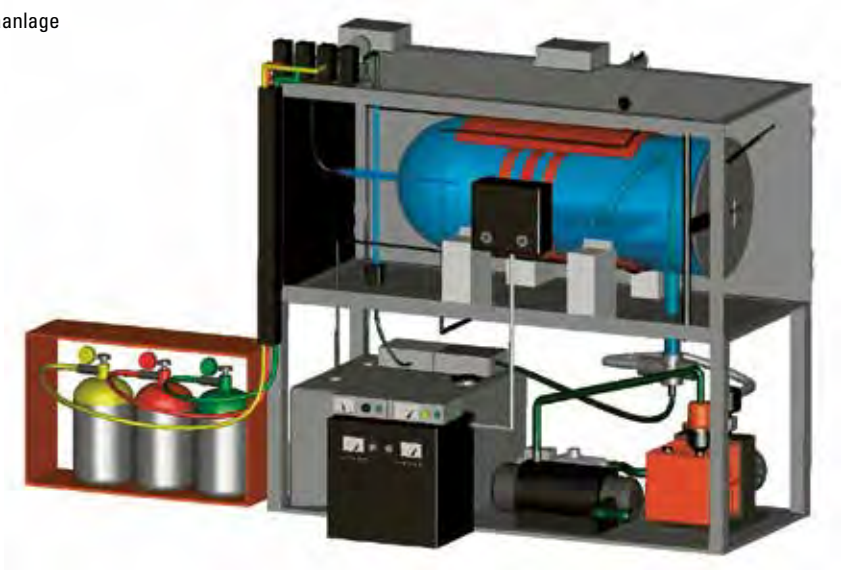


Abb. 3 Schematische Darstellung der Plasmaanlage des Schweizerischen Landesmuseums.

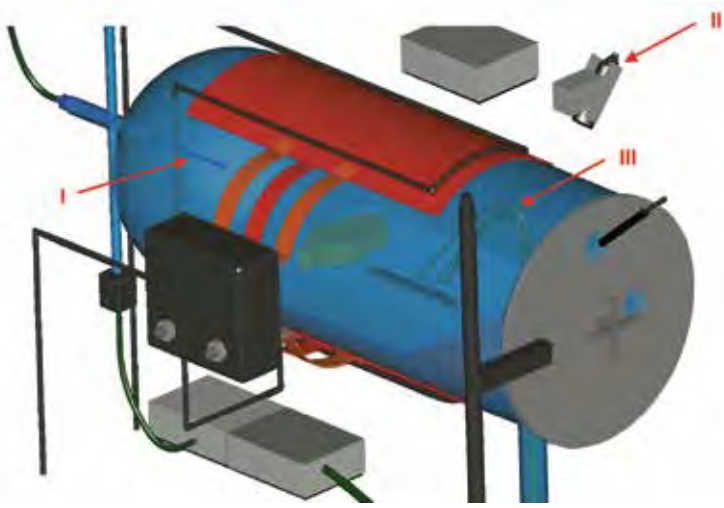


Abb. 4 Temperaturmesseinrichtungen an der Plasmaanlage des SLM. Der Pfeil I zeigt die Lage eines Thermoelementes in einem Glasrohr in der Mitte der Kammer an. II ist ein Infrarot-Pyrometer und III bezeichnet drei weitere Thermoelemente, welche in direktem Objektkontakt stehen können. Die blauen Pfeile deuten auf die Quarzglasfenster für die Messungen mit dem optischen Spektrometer.

Argon eingesetzt. Zwei weitere Gaszuleitungen könnten optional angeschlossen werden. Ein Sicherheitsmagnetventil zwischen der Wasserstoffgasflasche und dem Wasserstoffmassedurchflussmesser unterbindet die Wasserstoffzufuhr umgehend, wenn eine Störung im Sicherheitskreislauf auftritt.

Die Sicherheitsvorrichtungen wurden beständig weiterentwickelt. Alle sicherheitsrelevanten Parameter, wie zum Beispiel der Druck im Behandlungsgefäss, die Funktion von Elektrodenkühlgerät, Vakuumpumpe und Verbrennungsofen, aber auch der Verschluss der Tür am Faradaykäfig, werden in einem separaten Sicherheitssystem erfasst. Im Fall einer Störung schliesst das Magnetventil die Wasserstoffzuleitung und der Generator unterbricht die Leistungszufuhr.

Für die Konservierung von kulturhistorischen Objekten ist die Einhaltung von Temperaturgrenzen von grosser Wichtigkeit (Schmidt-Ott 1997). Deshalb ist die Apparatur mit drei verschiedenen Temperaturmesseinrichtungen ausgestattet (vgl. Abb. 4).

Ein Thermoelement (I) misst die Temperatur eines Glasrohrs in der Mitte der Kammer. Es wird von aussen in ein Glasrohr eingeführt, welches in den Rezipienten hineinragt, ist also während der Plasmabehandlung nicht unmittelbar in der Nähe der Objekte. Diese Temperatur wird in der Literatur zuweilen als Gastemperatur angegeben, in den frühen Arbeiten (Patscheider und Vepřek 1986) wurde anstatt des Thermoelements ein Quecksilberthermometer verwendet.

Ein Infrarot-Pyrometer[25] (II) kann zusätzlich auf die Oberfläche eines Objekts fokussiert werden und misst dessen Oberflächentemperatur. Die angezeigte Temperatur wird aufgrund der Menge der Infrarotstrahlung, welche von einer Objektoberfläche ausgestrahlt wird, berechnet. Diese Messung wird heute als Referenzwert angesehen, denn die Pyrometer sind vor allem für die Bestimmung höherer Temperaturen geeignet. Unterhalb von etwa 120 °C können keine verlässlichen Werte ermittelt werden, und gerade dieser Bereich ist für die Behandlung der kulturellen Objekte von grossem Interesse. Eine weitere Einschränkung ist, dass die Temperaturmessung von der Farbe des Objekts abhängt (Schmidt-Ott und Boissonnas 2002). Bei Kupferlegierungen oder Silberoberflächen, bei denen es während der Plasmabehandlung zu Farbumschlägen kommt, sollte das Pyrometer daher nicht eingesetzt werden.
Für die Temperaturmessung der Objekte während der Plasmabehandlung sind daher drei durch ein T-Stück am Abpumprohr eingeführte Thermoelemente (III) von zentraler Bedeutung. Sie können direkt in ein Objekt eingeführt oder mithilfe einer Glaskeramikklammer an dieses angelegt werden. Die direkte Temperaturmessung in einem Hochfrequenzfeld bedingt jedoch ein Filtern der hochfrequenten Strahlung. Dieses wird erst mithilfe von elektrischen Widerständen und Kondensatoren möglich.
Die Gasmengen, der Druck, die Leistung des Generators und die Temperaturen werden fortlaufend erfasst. Heute stehen für jede Plasmabehandlung detaillierte Aufzeichnungen über den Prozessverlauf zur Verfügung. Anschliessend folgt eine Verknüpfung mit dem Konservierungsprotokoll der Objektdatenbank.
Zur Optimierung der Plasmaparameter wird ferner ein optisches Emissionsspektrometer verwendet (vgl. Kapitel 3.1 und 9.3). Die Optik des Spektrometers kann durch eines von zwei Quarzglasfenstern, welche sich in der Aluminiumtüre des Rezipienten befinden, in den Rezipienten gerichtet werden (vgl. Abb. 4). Zur Auswertung der erzeugten Messspektren wird eine Datenbank eingesetzt.

2.3 Wirkungsweise des schwach ionisierten Plasmas

Zur Reduktion eines korrodierten Objekts im Rezipienten der Plasmaanlage muss atomarer Wasserstoff an dessen Oberfläche vorhanden sein. Molekularer Wasserstoff ist dafür nicht so gut geeignet. Atomarer Wasserstoff geht beim Kontakt mit der Oberfläche sofort in einen gebundenen Zustand über. Zwei Reaktionen sind hier möglich und liegen im Wettstreit miteinander. Zum einen kann sich atomarer Wasserstoff beim Auftreffen auf die Oberfläche mit einem Sauerstoffatom verbinden, das ist die gewünschte Reduktion. Oder es kommt zu einer Rekombination von zwei Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff. Im Plasma entstehen weiterhin Ionen, diese werden in der Grenzschicht auf das Objekt geschossen. Treffen Wasserstoffmolekülionen auf die Oberfläche auf, können sie zerplatzen und haben dort die Wirkung von zwei einzelnen Atomen. Der so entstehende atomare Wasserstoff kann ebenfalls reduzieren.
Ohne anliegende Spannung werden etwa durch Höhenstrahlung[26] nur wenige Ladungspaare im Rezipienten gebildet. Im elektrischen Feld wird Bewegungsenergie auf die Elektronen übertragen, sodass sie in Stössen mit Wasserstoffmolekülen weiterhin ionisieren. Für die Ionisation des Wasserstoffmoleküls ist ein Energieübertrag von 2,65 eV, für die Dissoziation ein solcher von 4,72 eV nötig. Die Anregung des Wasserstoffatoms benötigt mehr Energie. Zur Ionisation werden 13,6 eV, zu seiner Anregung etwas weniger an übertragener Energie gebraucht. Das Plasmaleuchten zeigt, dass diese Atomanregung stattfindet.
Neben der angeführten chemischen Reduktion hat das Plasma einen physikalischen Effekt. Beschleunigte Ionen vermögen beim Auftreffen auf dem Objekt Atome aus dessen Oberfläche herauszuschlagen. Die Wirkung ist vergleichbar mit einem Steinwurf auf Sand und wird «Zerstäubung» oder auch «sputtering» genannt. Der Effekt ist von der Masse der Geschossteilchen abhängig (Poschenrieder 1986: 4, Roidl et al. 1987: 132). Ionen werden in der Grenzschicht auf das Objekt hin beschleunigt. Das Ablösen von Oberflächenbestandteilen beim Auftreffen von Argonionen ist in einem Argonplasma und bei Mischungen von Wasserstoff und Argon erheblich, kann aber im reinen Wasserstoffplasma vernachlässigt werden.
Zur Behandlung werden die Objekte in den Rezipienten eingebracht. Der Gasdruck beträgt rund 30 Pa. Im Betrieb findet Erwärmung in Abhängigkeit der Generatorleistung statt. Deshalb ist zu erwarten, dass restliches, gespeichertes Wasser aus den Proben entweicht und dass möglicherweise ein Dehydrieren von Hydroxiden erfolgt.

Wirkungsweise des Plasmas auf Eisenobjekten

In den anfänglichen Arbeiten wurde ein Wasserstoff-Argon-Plasma in einer Glimmentladung benutzt. In diesem Plasma fand eine Reduktion von Hämatit zu Magnetit statt (Daniels 1979). Mischungen von Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Argon wurden zunächst auch bei den Hochfrequenzentladungen angewandt (Vepřek et al. 1988: 446 f.). Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Mischungen eine Reduktion von Hämatit zu Magnetit stattfand. Über die Tiefenwirkung der Reduktion wurde indes nicht berichtet. Auch die Entfernung von Chloriden wurde an zahlreichen Objekten untersucht, konnte aber nicht bestätigt werden. Es wurde gefolgert, dass nur die vollständige Reduktion der Oxide

zu Metall auch zur vollständigen Entfernung der Chloride führen würde. Hiervon wurde aber abgesehen, da damit eine drastische Destabilisierung und Versprödung der Objekte einherginge (Vepřek et al. 1988: 458).
Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchungen war aber, dass eine Lockerung zwischen der originalen Oberfläche und der Korrosionsschicht auftritt, was die anschliessende, mechanische Freilegung erleichtert (Vepřek und Elmer 1985: 62, Vepřek et al. 1987: 2399 f.). Auch das Auswaschen von Chloriden in Wasser wurde durch die Plasmabehandlung verbessert (Vepřek et al. 1988: 456). Bei der nachfolgenden Entsalzung in Alkali-Sulfit-Lösungen konnte die damals übliche Dauer der Entsalzung von zunächst etwa 12 auf 3 Monate verkürzt werden (Schmidt-Ott und Boissonnas 2002: 84). In späteren Arbeiten zeigte sich, dass die Entsalzungsdauer generell verkürzt werden kann. Heute werden für plasmavorbehandelte Objekte Entsalzungen von 9–10 Wochen und für Objekte ohne Vorbehandlung von 12–14 Wochen angewandt (Schmidt-Ott und Oswald 2006: 133).

Wirkungsweise des Plasmas auf Silberoberflächen

Im Unterschied zu den anderen Silberreinigungsmethoden ist die Plasmareinigung ein trockenchemisches Verfahren. Atomarer Wasserstoff spielt dabei eine wesentliche Rolle. Dieser reagiert mit dem Schwefel- bzw. Chloridanteil der Korrosionsprodukte, die in Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff umgewandelt und als Gas abgepumpt werden. Auf der Objektoberfläche verbleibt die reduzierte Silberschicht. Im reinen Wasserstoffplasma findet praktisch kein Silberabtrag statt.
Die Reduktion von Silbersulfid und Silberchlorid zum metallischen Silber erfolgt gemäss den chemischen Gleichungen: $Ag_2S + 2\ H \leftrightarrow 2\ Ag + H_2S$ und
$AgCl + H \leftrightarrow Ag + HCl$.
Am Silberobjekt kann im Wasserstoff-Argon-Plasma «sputtering» auftreten, und es kann zur Erwärmung des Gegenstands kommen. Bei der Verwendung von reinem Wasserstoff ist «sputtering» vernachlässigbar. Auch ist die Erwärmung im reinen Wasserstoffplasma geringer (Schmidt-Ott 2004: 236). Die Verwendung einer Mischung aus zehn Teilen Wasserstoff und einem Teil Argon ist bei sehr kurzen Behandlungszeiten ebenfalls möglich. Eine solche Mischung trägt die Korrosionsprodukte rascher ab als reiner Wasserstoff, wobei auch Silber abgetragen wird. Werden grössere Mengen von Argon eingesetzt, kommt es zum «Anätzen» der Oberfläche. Bei einem Gemisch aus 50%-Volumenanteilen überwiegt die Zerstäubung bereits die Reduzierung (Poschenrieder 1986: 8).

Wirkungsweise des Plasmas auf Bleioberflächen

Wasserstoffplasmen sind in der Lage, Hydrocerussit (basisches Bleicarbonat, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) zu Blei zu reduzieren, allerdings scheint die Eindringtiefe des Reduktionsvorganges gering zu sein (Gottlieb et al. 1993).

2.4 Temperaturobergrenzen für Eisen- und Silberobjekte

Temperaturobergrenzen für Eisenobjekte

Die metallografische Information eines Objekts kann durch Einwirkung erhöhter Temperaturen verändert werden. Um dies zu vermeiden, ist es wichtig, Temperaturobergrenzen einzuhalten und nicht zu überschreiten. Es werden in der Literatur allerdings verschiedene Werte angegeben.
Tylecote and Black (1980: 89) berichten, dass Martensit-Strukturen bereits bei 100 °C beeinflusst werden können. Ehrenreich and Strahan (1987) kochten gehärteten Stahl in Wasser, mit dem Ergebnis, dass sowohl die Kornstruktur wie die Härte unverändert Martensit entsprechen. Archer and Barker (1987) halten den Temperaturbereich bis 250 °C für die Behandlung von korrodierten Eisenobjekten im Plasma für unbedenklich.
Für das SLM sind vor allem die Arbeiten von Beaudoin et al. (1994), Bradley et al. (1997), Perlik (2001) und der griechischen Demokritosgruppe (Kotzamanidi et al. 1999) von Interesse, da diese mit einer vergleichbaren Plasmaanlage arbeiteten. Kotzamanidi konnte bei einer zehnstündigen Behandlung im reinen Wasserstoffplasma bei Temperaturen bis 280 °C keine visuelle Veränderung der Mikrostrukturen in den metallischen Kernen archäologischer Objekte feststellen[27]. Dagegen beobachtete Perlik (2001) bei einer Plasmatemperatur von etwa 250 °C erste Veränderungen martensitischer Strukturen[28]. Auch eine Gruppe des British Museum erkannte, dass es bei Plasmabehandlungen mit Temperaturen um 270 °C zu deutlich sichtbaren Veränderungen und zu einer Reduzierung der Härte an metallografischen Schliffproben kam (Bradley et al. 1997).
Tatsächlich scheinen Temperaturen unterhalb von 250 °C als sicherer Arbeitsbereich zu gelten, da bereits die Arbeiten von Beaudoin zeigten, dass bei Behandlungstemperaturen zwischen 210 °C und 240 °C auf Schliffproben keinerlei Veränderungen der martensitischen Strukturen zu beobachten waren (Beaudoin et al. 1994).
Diese Arbeiten bestätigen, dass die deutlich niedrigeren Temperaturen, die seit 1994 im SLM verwendet werden, nicht zu einer Veränderung der metallurgischen Strukturen führen.
Um sicherzustellen, dass die metallurgische Information nicht durch die Behandlung im Plasma beeinflusst wird, ist es notwendig, die Temperatur des Objekts während der Behandlung zu kennen.

Die Verwendung von Thermoelementen, welche in direktem Kontakt mit den Objekten stehen, hat sich in diesem Zusammenhang überaus bewährt (Schmidt-Ott 1997, Voûte 1997). Mithilfe der Thermoelemente ist es möglich, die Temperatur im Zusammenhang mit weiteren Plasmaparametern oder dem Zustand und der Zusammensetzung des Objekts zu sehen. Es konnte beobachtet werden, dass Eisenobjekte mit starken Korrosionsschichten in der Regel niedrigere Temperaturen aufweisen als die unmittelbare Umgebung.
Bereits seit 1994 wurde im SLM die Behandlungstemperatur für Eisenobjekte von den zuvor angewandten 250 °C auf etwa 120 °C reduziert. Seither wurde im Verlauf dieser Untersuchungen die Temperatur weiter gesenkt. Sie liegt bei den Eisenobjekten in der Regel unter 90 °C (vgl. Kapitel 4).
Theoretisch könnten ausser der Umwandlung von Martensit auch andere Nichtgleichgewichtsphänomene im Eisengefüge, zum Beispiel das Auftreten von Subkorngrenzen in Ferrit, durch höhere Temperaturen beeinflusst werden. Bei langer Bodenlagerung (zum Beispiel 1000 Jahre) wäre aber zu vermuten, dass derartige Veränderungen auch bei viel tieferen Temperaturen im Boden bereits erfolgt sind[29].

Temperaturobergrenzen für Silberobjekte

Die Einhaltung oberer Grenzen bei der Temperatur ist auch für die Silberkonservierung von besonderer Wichtigkeit, um Veränderungen der metallografischen Information durch Wärmeeinwirkung auszuschliessen (Ravich 1993).
Es gibt bei Silberobjekten kritische Temperaturgrenzen, bei deren Überschreitung es durch Rekristallisation zu einer Veränderung der metallurgischen Information kommen kann. Die Rekristallisationstemperatur ist abhängig von der Metallzusammensetzung, der Dauer der Erwärmung und der ursprünglichen Verformung bzw. Bearbeitung eines Objekts (Havner 1974, Scott 1991).
Weiterhin kann die Abscheidung von Legierungsbestandteilen entlang der Korngrenzen zur Versprödung des Silbers führen, zur sogenannten Altershärtung. Bei Temperaturen von 150–200 °C wird dieser Vorgang offenbar beschleunigt (Thompson und Chatterjee 1954, Schweizer und Meyers 1978, Schweizer 1979).
Ein Rückschluss von der Temperatur im Reaktionsgefäss auf die Objekttemperatur ist problematisch, da sich Objekte je nach Materialzusammensetzung und Korrosionsgrad bei gleichen Behandlungsparametern unterschiedlich erwärmen können. Im Unterschied zu den Verhältnissen bei Eisenkorrosionsprodukten zeigt ein Silberobjekt mit einer Silbersulfidschicht beispielsweise deutlich höhere Temperaturen als die Pyrexunterlage in der Mitte des Rezipienten auf. Während einer einstündigen Reduktion traten Temperaturunterschiede von bis zu 20 °C Grad auf, wobei die Objekttemperatur maximal 80 °C betrug. Diese Messungen wurden zeitgleich mit drei Thermoelementen durchgeführt.
Zudem wurde beobachtet, dass die Objekttemperatur im reinen Wasserstoffplasma niedriger ist als bei der Argon-Wasserstoff-Mischung. Der Temperaturunterschied wird durch den Effekt der Zerstäubung verursacht.
Wegen der unterschiedlichen Vorgeschichte eines jeden Objekts, ist die individuelle Temperaturmessung auf der Objektoberfläche während der Plasmabehandlung von grosser Wichtigkeit. Um Schäden oder Veränderungen der metallurgischen Informationen zu vermeiden, werden solche Behandlungsparameter verwendet, bei denen die Temperatur der Silberobjekte in der Regel unter 90 °C liegt.

3 Beurteilung der Plasmareduktion mit aktuellen Prüfverfahren

3.1 Optimierung der Plasmaparameter durch optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) wird zur Messung von Licht in allen Wellenlängenbereichen eingesetzt und erfasst Strahlung vom ultravioletten (UV) bis zum Infrarot-(IR)-Bereich. Man kann die OES zur chemischen Analyse eines leuchtenden Gases benutzen.
Für das Leuchten des schwach ionisierten Plasmas sind hauptsächlich angeregte Neutralgasteilchen verantwortlich, die durch Strahlung in einen niedriger gelegenen Anregungszustand übergehen. Dabei wird für jede Atom- oder Molekülart eine charakteristische Strahlung ausgesandt. Mit dem Spektrometer werden diese Spektrallinien voneinander getrennt und auch zeitlich aufgelöst registriert. Damit lässt sich die chemische Zusammensetzung einer Gasmischung messend verfolgen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Avantes[30] (AVS-SD2000) durchgeführt. Es handelt sich um einen Gitterspektrografen hoher Nachweisempfindlichkeit, der zur Messung geringer Lichtmengen geeignet ist. Nähere Informationen zum verwendeten Gerät werden im Anhang 8.3 aufgeführt.
Um den Plasmaprozess bei der Konservierung-Restaurierung zu optimieren, wurde hier erstmals versucht, ein optisches Emissionsspektrometer einzusetzen. Zur Reduktion im Plasma ist atomarer Wasserstoff nötig, dessen Vorhandensein durch die charakteristischen Wasserstofflinien angezeigt wird. Die optimale Reduktionswirkung wird für solche Plasmaparameter erwartet, bei denen die Wasserstofflinien besonders intensiv auftreten, und zwar im Rezipienten hauptsächlich in der Grenzschicht am Objekt. Das Plasmaleuchten entsteht im ganzen Volumen, das vom Hochfrequenzfeld durchsetzt ist, ist aber in der Grenzschicht am stärksten. Die Strahlung aus dieser Grenzschicht gelangt durch die beiden Quarzfenster, die sich im Abschlussflansch des Rezipienten befinden (vgl. Abb. 5) nach aussen. Die Optik des Spektrometers wird mittels eines Glasfaserkabels durch ein Quarzfenster auf das Objekt fokussiert.
In ersten Versuchsreihen wurde die Strahlung aus der Nähe des Quarzträgers, der als Objekt diente, untersucht. Diese Messungen wurden mit der anfangs bewährten Mischung von 10 Teilen Wasserstoff und einem Teil Argon (Schmidt-Ott und Boissonnas 2002) durchgeführt, die bis zum Jahr 2004 als Gas für die Behandlung von archäologischen Eisenfunden eingesetzt wurde. Das Volumenverhältnis konnte durch den Gasdurchfluss eingestellt werden, in der Regel 6–8 ln/h (Liter pro Stunde bei Normalbedingungen) Wasserstoff und 0,6–0,8 ln/h Argon. Um möglichst viel atomaren Wasserstoff herzustellen, wurden in der Folge die Gaszusammensetzung, der Druck im Rezipienten und die Generatorleistung variiert.
Bei der Verwendung der Wasserstoff-Argon-Gemische wurde zur Identifizierung von atomarem Wasserstoff die Spektrallinie bei 656,30 nm und von Argon die Linie bei 706,22 nm benutzt. Diese Linien treten in den Spektren am stärksten auf. Für die Linienidentifizierung und Intensitätsmessung wurde die Software Plasus SpecLine[31] benutzt. Es wurde angenommen, dass bei verstärkter Anregung der Atome im Bereich der Grenzschicht (sichtbar durch höhere Peaks) auch die Wasserstoffionisierung und damit die Beschleunigung von geladenem Wasserstoff auf die Objektoberfläche zunimmt und anhand der Linien optimiert werden kann. In den Abb. 6–9 treten neben den hier interessierenden Linien von Wasserstoff und Argon noch weitere nicht identifizierte Hintergrundlinien auf.
In Abb. 6 werden Messergebnisse für drei verschiedene Wasserstoff-Argon-Mischungen und ein reines Wasserstoffplasma aufgezeigt. Bei diesen Messungen wurde der Gesamtdruck im Rezipienten konstant gehalten. Der Druck konnte mit dem Ventil vor der Pumpe reguliert werden, das die Pumpleistung regelt. Die Durchflussmengen der Gase sind in Liter pro Stunde bei Normalbedingungen (ln/h) aufgeführt. Der Wasserstoffdurchfluss war bei allen Spektren gleich, der Argonfluss wurde variiert. Die Leistung des Generators war konstant und betrug 1100 W.

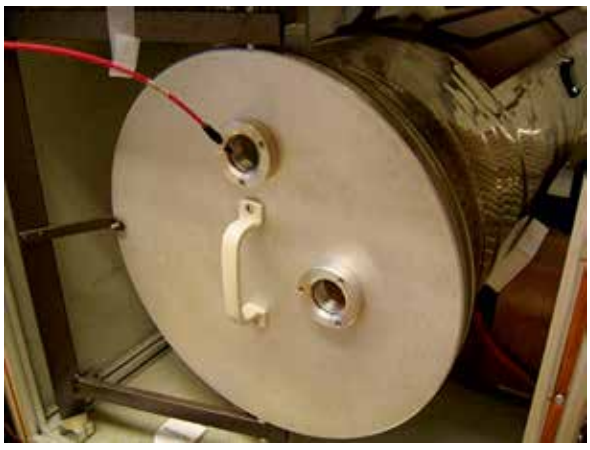


Abb. 5 Abschlussflansch des Rezipienten mit zwei Quarzfenstern. Die Plasmastrahlung gelangt durch die Fenster nach aussen. Die Optik am Ende einer Glasfaser ist auf die Grenzschicht am Objekt fokussiert.

Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, ist die Wasserstofflinie im reinen Wasserstoffplasma deutlich höher als in den Mischungen mit Argon und somit gemäss unseren Annahmen auch die Konzentration von atomarem Wasserstoff. Dagegen verkleinert die Argonzugabe graduell die Intensität der Wasserstofflinie und damit auch die Reduktionswirkung des Plasmas.
Dieses Ergebnis wurde zunächst als Widerspruch zu den Arbeiten von Keppner et al. (1997) gesehen. Dort wurde eine grössere Ausbeute an atomarem Wasserstoff beobachtet, wenn Wasserstoffgas mit Argon verdünnt wurde. Laut Keppner[32] ist es aber wahrscheinlich, dass jener Messeffekt durch Restwassermoleküle im Rezipienten bewirkt wurde, die im Plasma durch Argon dissoziiert wurden und zusätzlichen Wasserstoff bildeten.
Bei den Behandlungen im SLM wurden die Objekte vor der Plasmabehandlung in einem Vakuumofen während ca. 7 Stunden vorgetrocknet und Restwasser der Proben somit weitgehend beseitigt. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass nur der zugeleitete Wasserstoff für die Ausbildung der Wasserstofflinien verantwortlich war (vgl. Abb. 6).
Es muss jedoch vermerkt werden, dass bei einigen Behandlungen von grossen archäologischen Objekten im SLM, wohl bewirkt durch Restwasser, der Druck im Rezipienten während der ersten 30–60 Minuten etwas anstieg, allerdings mit dem Effekt, dass die Intensität der Wasserstoffspektrallinie kleiner wurde (vgl. Kapitel 4, S. 71). In diesem Fall wurde darauf verzichtet, Argon zuzuleiten, weil dadurch die Oberflächentemperatur des Objekts unerwünscht gestiegen wäre (Schmidt-Ott 2004). Bei gut vorgetrockneten Objekten ist anzunehmen, dass die Wasserstofflinie im OES-Spektrum nur aus dem zugeleiteten Wasserstoffgas erzeugt wird.
Wasserstofflinien aus dem Restwassergehalt (physikalisch adsorbiert oder chemisch als Hydroxid gebunden) von Eisenobjekten wurden allerdings bei späteren Messungen im reinen Argonplasma beobachtet (vgl. Kapitel 4.4).
Ausgehend von dem Ergebnis, dass die Ausbeute an angeregtem Wasserstoff im reinen Wasserstoffplasma grösser war als in Mischungen mit Argon, erfolgten weitere Untersuchungen. Bei Arbeiten mit reinem Wasserstoffplasma wurde bei geöffnetem Pumpenventil, also maximaler Pumpleistung, die Wasserstoffzufuhr und damit der Druck im Rezipienten variiert. Diese Ergebnisse werden in Abb. 7 präsentiert. Im angegebenen Parameterbereich ist bei kleiner Wasserstoffzufuhr der Rezipientendruck am geringsten und die Wasserstofflinie am grössten. Bei noch geringerer Wasserstoffmenge, das heisst weniger als 1,5 ln/h Durchfluss, konnte die Entladung nicht aufrechterhalten werden.
Bei einer Wasserstoffmenge von 6 ln/h, die für einen stabilen Plasmabetrieb durchaus ausreichend ist, und bei einer gleichbleibenden Generatorleistung wurde nochmals der Druck im Rezipienten, diesmal durch Verändern

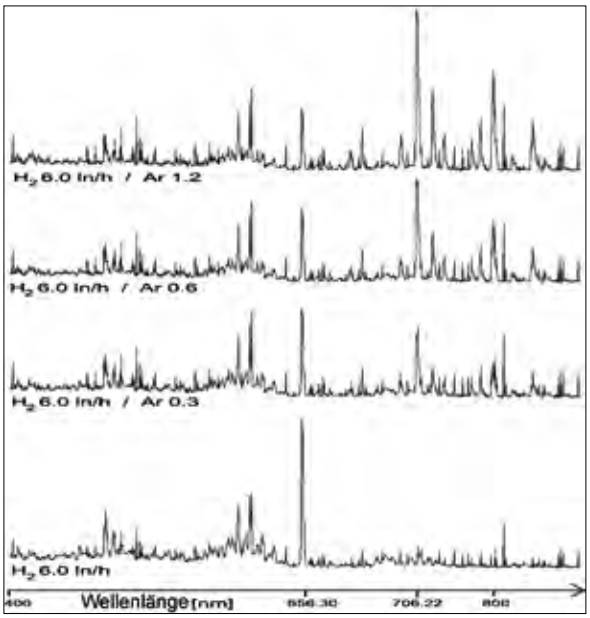


Abb. 6 OES von drei Wasserstoff-Argon-Plasmen und von einem reinen Wasserstoffplasma. Die Linie bei 656,30 nm wird dem Wasserstoff, die bei 706,22 nm dem Argon zugeordnet. Bei allen Spektren betrug der Gesamtdruck 42 Pa, die Generatorleistung 1100 W und der Wasserstoffffluss 6 ln/h.

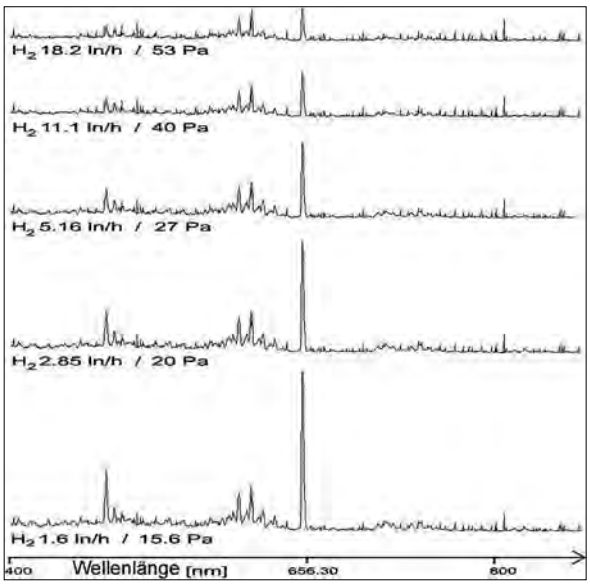


Abb. 7 Spektrallinien von fünf reinen Wasserstoffplasmen, gemessen bei unterschiedlicher Wasserstoffzuleitung (ln/h) und entsprechend unterschiedlichem Rezipientendruck. Die Generatorleistung betrug bei allen Messungen 1030 W. Die Linien bei 656,30 nm und bei 486,13 nm sind Wasserstofflinien.

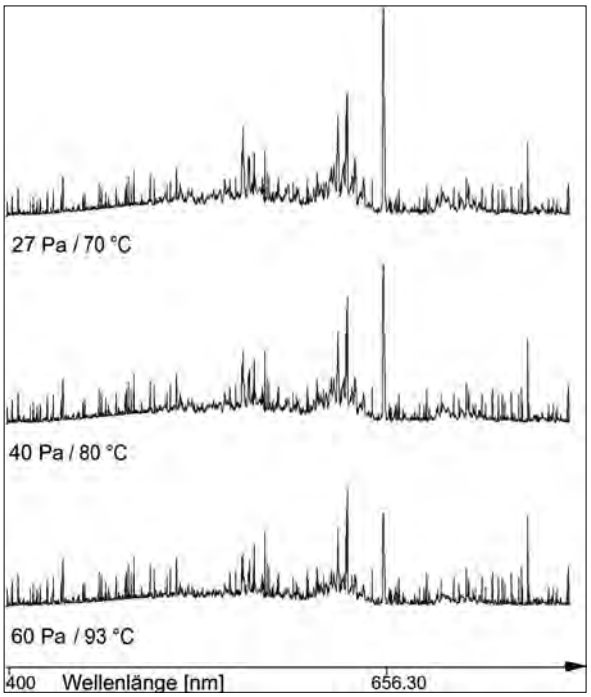


Abb. 8 OES von drei reinen Wasserstoffplasmen, gemessen bei konstanter Gaszufuhr von 6 ln/h und einer Generatorleistung von 1030 W. Unterschiedlicher Druck im Rezipienten wird durch verschiedene Pumpgeschwindigkeit bewirkt. Je höher der Druck ist, umso höher ist auch die ermittelte Temperatur. Von Interesse sind hier die Linien des Wasserstoffs bei 656,30 nm.

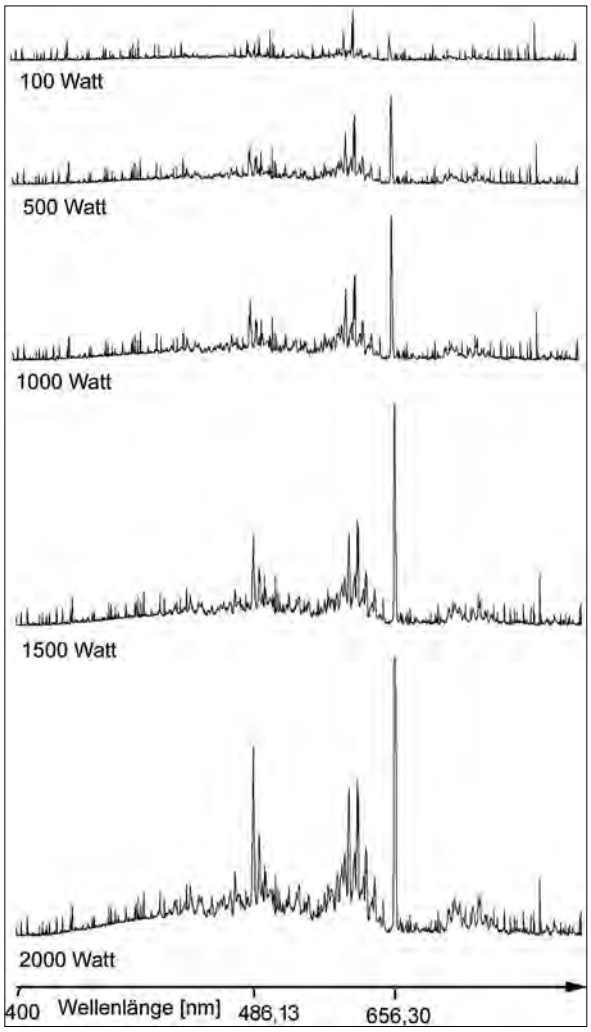


Abb. 9 Bei konstanter Wasserstoffgaszufuhr von 6 ln/h und konstanter Pumpleistung ist der Rezipientendruck hier 28 Pa. Es wurden die 486,1 nm und die 656,30 nm Wasserstofflinie als Funktion der Generatorleistung mit dem OES gemessen. Die Höhe der Hα-Linie (656,30 nm) ist bei 2000 W in der Darstellung abgeschnitten.

der Pumpgeschwindigkeit variiert. Diese Ergebnisse werden in Abb. 8 wiedergegeben. Bei geringstem Druck ist die Wasserstofflinie am grössten, und die Ausbeute an angeregtem Wasserstoff nimmt bei gleicher Dosierung mit zunehmendem Druck ab.

Bei dieser Messreihe wurden die Temperaturwerte während der Plasmabehandlung mit drei Thermoelementen in Glashüllen, welche sich im Rezipienten befanden, gemessen. Je höher der Druck im Behandlungsgefäss, umso höher war auch die ermittelte Temperatur.

Aus den Untersuchungen konnte weiterhin geschlossen werden, dass

(1) die Ausbeute an angeregtem Wasserstoff in einem reinen Wasserstoffplasma höher ist als in einem Gemisch von Wasserstoff und Argon. Je grösser der Anteil von Argon ist, umso kleiner wird die Wasserstofflinie.

(2) zwischen dem Druck im Behandlungsgefäss und der Ausbeute von angeregtem Wasserstoff ein Zusammenhang besteht der Art, dass mit geringerem Druck die Ausbeute zunächst ansteigt.

(3) ein Mindestdurchsatz von Gas für die Erzeugung des Plasmas notwendig ist.

Für die optimalen Parameter von Abb. 8 (27 Pa, Gasdurchfluss 6 ln/h) wird nun die Hochfrequenzgeneratorleistung schrittweise verändert. Diese Ergebnisse zeigt Abb. 9. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen Generatorleistung und Intensität der Wasserstofflinie gefunden.

Bei der Behandlung temperaturempfindlicher Objekte ist zu beachten, dass mit steigender Leistung die Temperatur am Objekt zunimmt. Die Messung, die in Abb. 9 gezeigt wird, wurde ohne Objekt vorgenommen. Die Temperatur an der Grenzschicht des Pyrexglas-Objekthalters wurde mit einem Thermoelement in einer Glashülse gemessen. Bei der Generatorleistung von 100 W wurde eine Temperatur von 43 °C gemessen. Bei weiteren 100 W nahm die Temperatur schrittweise um etwa 2 °C zu, das heisst, bei 1000 W wurden 62 °C und bei 2000 W 86 °C gemessen.

Diese Werte sind aber niedriger als die Objekttemperatur (Schmidt-Ott 2004) (vgl. Kapitel 2.3 und 2.4).
Nach den in diesem Abschnitt gewonnenen Ergebnissen kann die Abhängigkeit der Plasmawirkung von den Messparametern als bekannt gelten. In der Folge werden archäologische Funde und historische Objekte im Plasma behandelt.
Es wurden daher neue Standardparameter definiert. In vergleichenden Untersuchungen an archäologischen Eisenfunden wurde die Plasmawirkung mit den neuen Parametern der Wirkung mit den alten Parametern mit Wasserstoff-Argon-Gemisch gegenübergestellt (vgl. Kapitel 4.1 und 4.3.3).
Weiterhin ist bekannt, dass archäologische Eisenfunde in der Regel eine Salzbelastung mit Chloriden aufweisen. Nachdem bereits in den ersten Plasmaarbeiten fraglich war, inwieweit durch eine Plasmabehandlung solche Chloride entfernt werden können (Vepřek et al. 1988), erschien hier der Versuch interessant zu sein, ob die Chloridabgabe bei einer Behandlung mit den neuen Plasmaparametern spektrometrisch gemessen werden kann. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3.3 aufgeführt.
Weitere Untersuchungen wurden mit Silber- und Bleiobjekten durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 und Kapitel 6.1 beschrieben.

3.2 Alte und neue Standardparameter für die Plasmaanwendungen

Für die praktische Anwendung im Bereich der Eisenkonservierung-Restaurierung wird in der Regel ein Behandlungsschema mit standardisierten Parametern angewendet. Im Verlauf der Jahre haben sich die Kenntnisse über die Plasmaeinwirkung verbessert (vgl. etwa Schmidt-Ott 1997).
Zusammenfassend kann bemerkt werden, dass es zwischen einigen Behandlungsparametern einen direkten Zusammenhang gibt. Bei voller Pumpleistung wird der Druck im Rezipienten durch die Menge des eingeleiteten Gases bestimmt. Je mehr Gas eingeleitet wird, umso höher ist der Druck. Ein Druckanstieg kann zusätzlich vor allem am Anfang der Behandlung auftreten, wenn die Objekte ausgasen. Ein Zusammenhang wurde auch zwischen der Temperatur und dem Druck im Behandlungsgefäss beobachtet (vgl. Abb. 8, Tab. 4 und 5).
Die Ergebnisse mit der OES führten zu der neuen Erkenntnis, dass eine Behandlung in einem reinen Wasserstoffplasma bei verhältnismässig niedriger Gaszufuhr eine höhere Reduktionswirkung verspricht als das bis dahin übliche Wasserstoff-Argon-Plasma aus zehn Teilen Wasserstoff und einem Teil Argon. Daher wurden die Standardparameter neu definiert. In Tab. 4 werden die alten und die neuen Werte für die Plasmabehandlung von Eisenobjekten aufgeführt. Der Vorteil der neuen Behandlungsparameter ist, dass aufgrund der verkleinerten Gaszufuhr der Druck im Rezipienten und die Objekttemperatur abnehmen.

Parameter	1994–2004	seit 2004
Druck	25–50 Pa	10–33 Pa
Leistung	1,0–1,2 kW	1,0–1,2 kW
Gas	4,0–8,0 ln/h H_2 0,4–0,8 ln/h Ar	2,0 ln/h H_2
Dauer	5–7 h	5–7 h
Temperatur des Objekts	95–120 °C	75–85 °C

Tab. 4 Alte und neue Behandlungsparameter für Eisenobjekte

Parameter	2001–2004	seit 2004
Druck	13–40 Pa	10–30 Pa
Leistung	1,0–1,2 kW	1,0–1,2 kW
Gas	2,0–6,0 ln/h H_2	2,0 ln/h H_2
Dauer	5–60 Minuten	5–60 Minuten
Temperatur des Objekts	40–100 °C	40–90 °C

Tab. 5 Alte und neue Behandlungsparameter für Silberobjekte

Auch für die Behandlung von Silberkorrosionsschichten ist das reine Wasserstoffplasma geeignet. Zu Beginn der Untersuchungen wurde bei einigen Proben allerdings mit einer Mischung von Wasserstoff und Argon im Verhältnis 10 zu 1 gearbeitet. Die Zumischung von Argon erfolgte in der Annahme, dass bei Verwendung der schwereren Teilchen, die auf das Objekt treffen, auch die Reinigungswirkung grösser ist. Wegen der höheren Behandlungstemperatur und der Gefahr einer Verletzung der Silberoberfläche durch Zerstäubung («sputtering») wurde die Argon-Wasserstoff-Gasmischung seit 2001 durch reinen Wasserstoff ersetzt.
Die OES-Messungen zeigten auch, dass im reinen Wasserstoffplasma und bei niedrigem Druck eine effizientere Plasmawirkung auftritt. Die Gasdosierung wurde bei der Silberbehandlung weiter reduziert (vgl. Tab. 5). Bei kleinerer Gasmenge im Rezipienten verringerten sich Gasdruck und Objekttemperatur.
Zum Erhalt von metallurgischer Information ist eine möglichst niedrige Behandlungstemperatur erstrebens-

wert (vgl. Kapitel 2.4). Mit der Benutzung von reinen Wasserstoffplasmen konnte die Temperatur für Eisen- und Silberobjekte gleichermassen gesenkt werden.
Für die Behandlung von Bleiobjekten lagen bis dahin noch keine Standardparameter vor. In Kapitel 6.1 werden Untersuchungen mit verschiedenen Gasmischungen vorgestellt.

3.3 Suche nach spektroskopischem Chloridnachweis

Bereits in der Arbeit von Patscheider und Vepřek (1986) wurde angenommen, dass aus Eisenkorrosionsschichten im Wasserstoffplasma gebundenes Chlor entfernt werden kann. Allerdings zeigten derartige Objekte nach geraumer Zeit erhebliche Nachkorrosion (Schmidt-Ott 1997), sodass geschlossen werden musste, dass die Chloridentfernung nicht vollständig war. Nach den Arbeiten von Kotzamanidi et al. (1999) hängt die Chloridentfernung aber nicht ursächlich mit der Einwirkung von Wasserstoff, sondern mit einem Temperatureffekt zusammen.
Für die Entfernung von Chloriden aus den Oberflächenschichten gibt es zwei Beweise. Zum einen zeigen energiedispersive Röntgenfluoreszenzuntersuchungen, die an Silberchloridproben vor und nach der Plasmaeinwirkung durchgeführt wurden, dass die charakteristischen Chlorlinien wesentlich reduziert werden (vgl. Kapitel 5.1.1), zum anderen zeigen die im Labor erzeugten Silberchloridschichten (vgl. Anhang 8.2) im Wasserstoffplasma einen Wechsel der Farbe von dunkelgrau zu hellgrausilberglänzend.
Es sollte versucht werden, das Chlor während der Behandlung archäologischer Objekte im Wasserstoffplasma durch OES nachzuweisen. In Abb. 10 wird ein Spektrum des Wasserstoffs mit Spektren verglichen, bei denen sich ein Eisenobjekt beziehungsweise eine AgCl-Probe[33] im Plasma befindet. Nach der Wellenlängentabelle der Elemente (Harrison 1956, Phelps 1982) liegen Chlorlinien im blauen Spektralbereich mit der stärksten Linie für einfach ionisiertes Chlor bei 479,45 nm. Dieser Wert ist in Abb. 10 und 11 eingetragen. An dieser Stelle wurde keine Linie gesehen.
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Wellenlängeneichung des OES genau ist und beispielsweise die Lage der zweitstärksten Wasserstofflinie bei 486,13 nm präzis reproduziert wird. Auch eine weitere Untersuchung mit besserer Lichtübertragung war nicht erfolgreich. Bei dieser Messung wurde die lichtübertragende Glasfaser näher an den Bereich des leuchtenden Plasmas herangebracht.
Es wird versucht, den negativen Befund mit der geringen Anzahldichte an Chlor im Rezipienten im Vergleich zur Anzahl der Wasserstoffmoleküle zu erklären. Dazu dient die folgende Abschätzung.

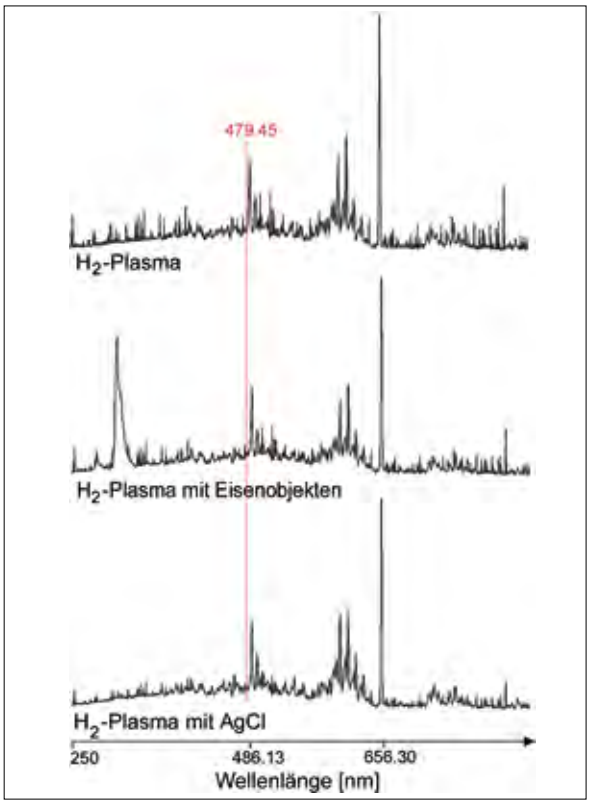


Abb. 10 Vergleich der OES-Spektren von reinem Wasserstoffplasma, Wasserstoffplasma mit Eisenobjekten und Wasserstoffplasma mit Silberchloridprobe. In allen Spektren sind deutlich die Wasserstofflinien bei 656,30 nm und 486,13 nm sichtbar, die Messzeit betrug stets 2,5 Sekunden. Die rote Linie markiert die Lage bei 479,45 nm. Hier müsste die intensivste Linie des einfach ionisierten Chlors erscheinen, die ist aber in keinem der Spektren sichtbar. Der breite Peak im Plasma mit den Eisenobjekten bei etwa 309,82 nm ist eine Eisenlinie.

Beim Gasfluss von 2 ln/h unter Normalbedingungen stellte sich im 0,16 m³ grossen Rezipienten bei vorgegebener Pumpgeschwindigkeit der Druck von 27 Pa ein, wonach die Füllung etwa einmal pro Minute erneuert wurde. Die Anzahldichte an Wasserstoffmolekülen ist $7 \cdot 10^{15} \cdot cm^{-3}$. Der Wert folgt aus der Relation: Zahl der Moleküle in einem Mol ($6 \cdot 10^{23}$) geteilt durch Molvolumen (22,4 l) mal Druckverhältnis (27 Pa) zu Normaldruck (101 325 Pa)[34]. Im optischen Spektrum werden Wasserstoff-Atomlinien gesehen.
Um eine damit zu vergleichende Anzahl für Chlor zu erhalten, wird angenommen, dass die Oberflächenschicht eines AgCl-Kristalls pro Minute abgetragen wird. Die Flächendichte ist rund 8 Ionen pro nm^2. Die Chloratome aus einer 20-cm^2-Schicht sollen sich im Rezipienten verteilen. Dann ist die Anzahldichte an Chlor 10^{11} cm^{-3}, wenn die Gesamtzahl der Chloratome aus einer Oberflächenschicht gleichförmig im Volumen des Rezipienten

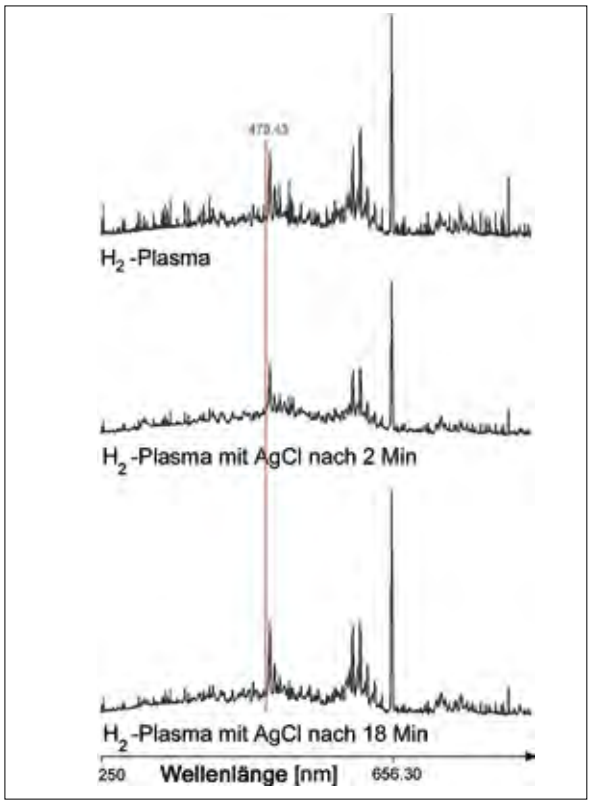


Abb. 11 OES-Spektrum von Silberchlorid im Wasserstoffplasma und von einem reinen Wasserstoffplasma. Die Messzeit betrug pro Spektrum 2,5 Sekunden. Die beiden grössten Linien bei 656,30 nm und 486,13 nm sind eindeutig dem Wasserstoff zuzuordnen. In Rot ist der Wert von 479,45 nm eingezeichnet. Hier müsste die intensivste Chlorlinie erscheinen, wenn Chlor messbar wäre.

verteilt wird. Die Anzahl an Chlor ist also um fast sechs Grössenordnungen kleiner als die Zahl der Wasserstoffmoleküle. Selbst bei wesentlich grösserem Abtrag von AgCl-Oberflächenschichten scheint der spektroskopische Nachweis des Chlors sehr schwierig zu sein, was dem Befund entspricht.

Es wurden ebenfalls Versuche mit NaCl-Proben und mit grösseren AgCl-Oberflächen im Wasserstoffplasma ausgeführt. Abb. 11 zeigt das Ergebnis, das bei einer längeren Plasmabehandlung von Silberchloridschichten gefunden wird. Mit einer Messdauer von 2,5 Sekunden werden die Spektren nach 2 Minuten und nach 18 Minuten erhalten. Chlor ist wieder nicht nachweisbar.

Aus diesen Messungen ist zu schliessen, dass mit der vorhandenen Apparatur der optische Chlornachweis nicht gelingt. Es bleibt zu bedenken, ob bei der Benutzung eines kleineren Rezipienten der Verdünnungsfaktor möglicherweise so klein gehalten werden könnte, dass Chlor sichtbar würde. Ausserdem könnte durch die Beimischung von Argon ins Plasma durch Zerstäubung Chlor vielleicht in nachweisbarer Menge aus der Oberfläche ausgelöst werden. Das wurde hier nicht geprüft.

3.4 Rasterelektronenmikroskop und Elementnachweis mit energiedispersiver Röntgenanalyse

Hier werden Schliffproben von Eisenkorrosionsschichten mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht (vgl. Kapitel 9.4).

Bei einem Lichtmikroskop wird die Probe gleichmässig mit Licht beleuchtet, bei einem REM hingegen wird der Elektronenstrahl auf einen kleinen Punkt fokussiert. Mit dieser sogenannten Elektronensonde wird die Probe gerastert, die gestreuten und emittierten sekundären Elektronen werden detektiert.

Im Vergleich zur optischen Mikroskopie bietet das REM eine bis zu 100-mal bessere Vergrösserung und Auflösung. Dies entspricht dem Fokus des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche von einigen nm im Durchmesser. Vorteilhaft im Vergleich zur optischen Mikroskopie ist im Weiteren die grössere Tiefenschärfe. Neben der Topografie der Probe lassen sich durch Ausnutzung verschiedener Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronenstrahl und der Probe weitere Informationen gewinnen, wie etwa die materielle Zusammensetzung der Probe. Weiterführende Informationen finden sich bei Reimer (1998) oder Stulik und Doehne (1991).

Der Elektronenstrahl tritt in Wechselwirkung mit den Atomen der untersuchten Probe. Bei der Rückstreuung der primären Elektronen an den Kernpotenzialen der Probe entstehen zurückgestreute Elektronen, sogenannte «back scattered electrons» (BSE). Ihre Energie liegt etwas unterhalb der Primärelektronenenergie. Der Rückstreukoeffizient hängt ab von der Ordnungszahl Z der Probe und skaliert mit der Quadratwurzel aus Z ($\sqrt{Z}$), sodass eine grössere Rückstreuung an schweren Atomen erfolgt. Diese Abhängigkeit liefert den Materialkontrast von Mikroskopbildern, «back scattered images» (BSI). Je grösser die Ordnungszahl in einem Oberflächenbereich ist, desto heller erscheint er.

Es werden bei den Zusammenstössen der primären Elektronen auch sekundäre Elektronen geringer Energie (bis etwa 50 eV) ausgelöst. Wegen ihrer kurzen Reichweite vermögen sie nur Auskunft über die Probenoberfläche zu geben. Die Oberflächenmorphologie ist auf «secundary electron images» (SEI) gut zu erkennen.

Bei der Ablenkung der primären Elektronen wird eine Bremsstrahlung ausgesandt. Sogenannte Augerelektronen entstehen bei Elektronenübergängen in den Probenatomen, nachdem die primären Elektronen durch Stoss Leerstellen erzeugt haben.

Bei der Auffüllung von Elektonenleerstellen der Hülle wird auch charakteristische Röntgenstrahlung ausgesandt. Zu deren Nachweis ist bei vielen REM-Geräten die Analyse für energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) integriert. Diese charakteristische Strahlung ist elementselektiv. Durch Vergleich etwa mit Tabellen dieser Linien wird die Elementzuordnung getroffen. Es

ist möglich, einen Probenausschnitt zu markieren und sowohl punktuelle Messungen als auch Messungen grösserer Flächen durchzuführen. Es handelt sich hierbei um eine semiquantitative Analyse.
In dieser Arbeit werden die Untersuchungen am REM der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt EMPA, St. Gallen, durchgeführt (vgl. Kapitel 9.4). Dabei können metallische, elektrisch leitende Proben unter Hochvakuumbedingungen untersucht werden. Zur Untersuchung nichtleitender Proben, zum Beispiel von Textilien oder Objekten mit organischen Auflagerungen dient der Messmodus ECO-SEM. Dabei ist in der Kammer ein Vorvakuum von nur 13–20 Pa.

3.5 Anwendung der Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Der Raman-Effekt ist ein Phänomen, welches durch die Wechselwirkung von Licht und Materie entsteht. Bestrahlt man Moleküle mit monochromatischem Licht, so wird das eingestrahlte Licht gestreut. Nach der Zerlegung des Streulichts zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie der Lichtquelle zusätzliche Spektrallinien, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Die letzteren Linien nennt man Raman-Linien. Sie sind nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Ventkata Raman benannt, der im Jahr 1928 als Erster über die experimentelle Entdeckung dieser Linien berichtete (Raman und Krishnan 1928). Die Raman-Linien sind kennzeichnend für die Moleküle, an denen die Streuung stattfindet (vgl. Kapitel 9.5).
Die moderne Raman-Spektroskopie wird mit Lasern als Lichtquelle ausgeführt. Mittels einer Lichtoptik wird das Laserlicht auf einen sehr kleinen Fokalbereich von etwa 3 µm Durchmesser gebündelt. Bei dieser guten räumlichen Auflösung wird von Mikro-Raman-Spektroskopie gesprochen.
Raman-Spektrometer werden heute in den Bereichen der Kunstgeschichte und der Konservierungsforschung vielfach eingesetzt (Smith und Clark 2001). Die Methode ist bei der Wahl der geeigneten Laserleistung zerstörungsfrei und erlaubt es, Oberflächenuntersuchungen direkt am Objekt vorzunehmen. Auch für die Identifikation von Eisenkorrosionsprodukten ist die Methode geeignet.

3.5.1 Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Eisenkorrosionsprodukten

In verschiedenen Arbeiten (Bersani et al. 1999, Nauer et al. 1985, Neff 2004, Neff et al. 2004, Oh et al. 1998, Thibeau et al. 1978) werden die unterschiedlichen Eisenoxide und -hydroxide durch ihre spezifischen Streuspektren voneinander unterschieden. Die Arbeitsgruppe um D. Neff kommt bei der vergleichenden Untersuchung verschiedener Analysetechniken zu dem Schluss, dass die Raman-Spektroskopie eine einfache und zuverlässige Methode ist, um eine Vielzahl von Eisenkorrosionsprodukten zu analysieren. Nur bei wenigen Ausnahmen sei eine Kombination von Raman-Spektroskopie und der Mikroröntgendiffraktion (µXRD) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung empfehlenswert (Neff et al. 2005).
Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an einem Mikro-Raman-Spektrometer der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) in Dübendorf durchgeführt. Einige Einzelheiten des verwendeten Geräts werden im Anhang 8.5 beschrieben.

3.5.2 Wärmeleistung im Laserfokus bei der Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie von reinen Eisenoxiden und Korrosionsprodukten von Objekten muss die Laserleistung im Fokus begrenzt sein, damit keine chemischen Umwandlungen auftreten. Es ist bekannt, dass Eisenhydroxide thermisch instabil sind (Nauer et al. 1985).
Die thermische Belastung einer Probe kann durch die Wahl der Objektlinse im Strahlengang des Raman-Spektrometers und durch Vorschalten von Filtern eingestellt werden. Die Erwärmung einer Probe ist auch

Filter	Objektiv	Leistung
kein	20×	3,30–3,50 mW
0,3	20×	1,58–1,62 mW
0,6	20×	0,75–0,78 mW
1,0	20×	0,29–0,32 mW
2,0	20×	29,0–31,1 µW
kein	50×	2,15–2,23 mW
0,3	50×	0,90–1,02 mW
0,6	50×	0,45–0,49 mW
1,0	50×	175–195 µW
2,0	50×	15,8–19,5 µW
kein	100×	0,31–0,37 mW
0,3	100×	160–185 µW
0,6	100×	72,0–84,0 µW
1,0	100×	30,6–33,7 µW
2,0	100×	2,90–3,30 µW

Tab. 6 In der vorliegenden Arbeit gemessene Leistungswerte mit einem Leistungsmesser (Optical Power Meter 835 der Firma Newport). Pro Wahl der optischen Komponenten, Objektivvergrösserung und Schwächungsfilter wurden je zehn Messungen ausgeführt. Die aufgeführten Leistungswerte entsprechen dem kleinsten und dem grössten Messwert

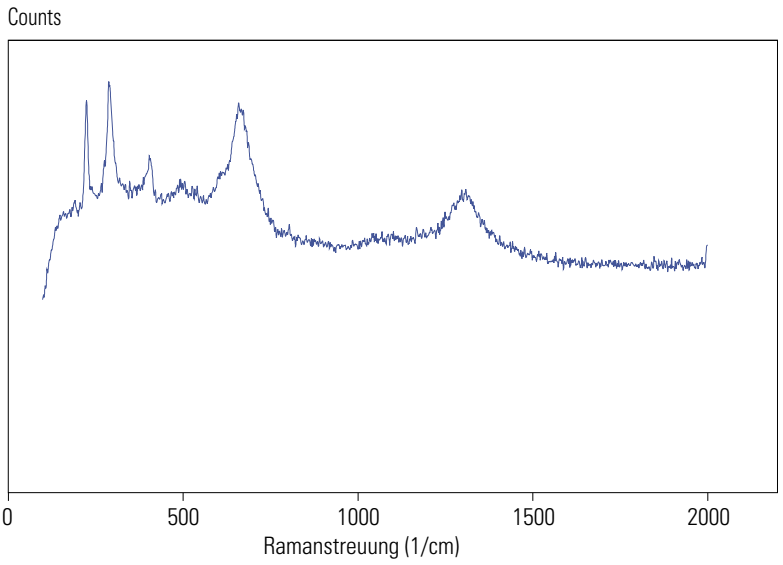


Abb. 12 Mischspektrum von neu gebildetem Hämatit aus Magnetit und von Magnetit bei Raman-Spektroskopie mit 84 µW Leistung im Fokus, 30 Sekunden Messzeit.

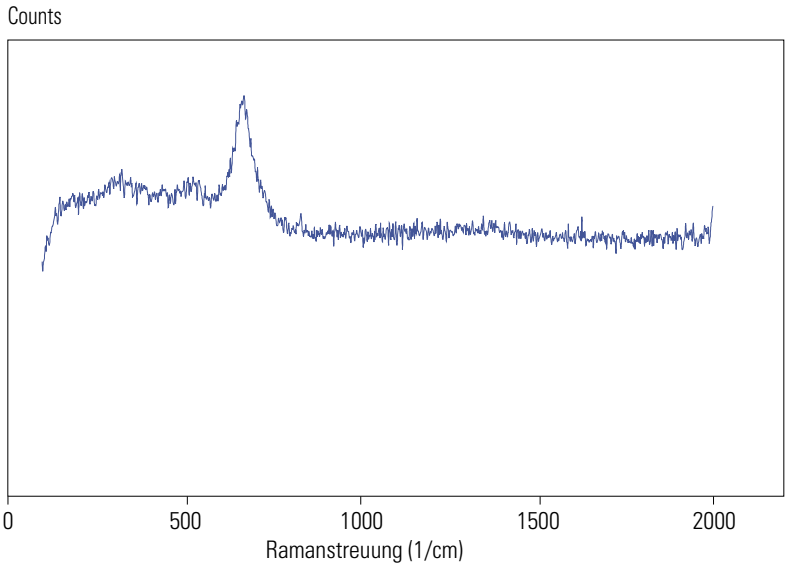


Abb. 13 Vergleichsspekrum von einer schwarzen Magnetitstelle mit 33 µW Wärmeleistung im Fokus.

von ihrer thermischen Leitfähigkeit und ihrer Farbe abhängig. Schwarze Proben heizen sich bei Lichteinstrahlung stark auf.

In Tab. 6 werden Werte des benutzten Spektrometers mit 633 nm Wellenlänge[35] aufgeführt.

Die Gefahr der Umwandlung von Magnetit zu Hämatit bei zu hoher Laserleistungen bei der Verwendung eines 633-nm-Lasers ist bekannt (Bersani et al. 1999). Die Umwandlung einer Magnetitprobe in Hämatit wurde auch bei der Verwendung eines Lasers mit 532 nm Wellenlänge bei einer Leistung im Fokus von 1,4 mW beobachtet (Neff et al. 2004). In dieser Arbeit wurde deshalb eine rund 20-mal kleinere Laserleistung benutzt. Hier wurde mit 100-facher Objektivvergrösserung mit den Filtern 0,6 und 1,0 gearbeitet, das heisst, die Wärmeleistung im Fokus betrug maximal 84 respektive 33 µW.

Nur in einem Fall kam es dabei zur Umwandlung: eine schwarze Magnetitoberfläche wurde bei 84 µW während 30 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich im Zentrum ein winziger roter Fleck. Das Raman-Spektrum dieser Stelle deutete auf eine Mischung von Hämatit und Magnetit (Abb. 12). Dagegen lieferte die Kontrollmessung einer schwarzen Oberflächenstelle bei 33 µW und in ebenfalls 30 Sekunden Messzeit ein reines Magnetitspektrum (Abb. 13). Es muss erwähnt werden, dass die komplette Magnetitschicht zuvor durch Plasmabehandlung von Hämatit entstand und nur äusserst dünn war.

Diese Messungen bestätigen, wie wichtig es ist, bei wärmeempfindlichen Proben mit einer möglichst nied-

Abb. 14 Röntgenaufnahme der römischen Nägel im Zustand vor der Behandlung.

rigen Laserleistung zu arbeiten. In der Regel ist eine Leistung von unter 100 µW für die Raman-Analysen von Eisen-, Silber- und Bleikorrosionsprodukten geeignet.

3.6 Vorbereitung der Proben für die Untersuchungen

3.6.1 Metallografische Beprobung von archäologischen Eisenobjekten

Bei den Untersuchungen mit dem optischen Spektrometer war ersichtlich, dass reine Wasserstoffplasmen bei niedrigerem Druck eine höhere Ausbeute an angeregtem Wasserstoff liefern als Wasserstoff-Argon-Plasmen (vgl. Kapitel 3.1)

Es wurde überprüft, ob die Ergebnisse auch auf die Behandlung von archäologischen Eisenfunden übertragbar sind. Die Wirkung reiner Wasserstoffplasmen mit den optimierten Behandlungsparametern und der bisher üblichen Wasserstoff-Argon-Plasmen wird mithilfe von metallografischen Querschliffen von Originalobjekten untersucht.

Für die folgende Untersuchung wurde eine Gruppe von 20 korrodierten römischen Nägeln (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 1) ausgewählt. Die Nägel wurden als Gruppe geröntgt (vgl. Abb. 14), und dann zunächst zehn Monate in einem dicht schliessenden Polyethylenbehälter mit trockenem Silikagel gelagert.

Anschliessend wurde die lose aufliegende Erde mittels Mikrofeinstrahl entfernt. 16 der Nägel wurden dann in drei verschiedene Gruppen aufgeteilt, vier Nägel blieben zunächst unbehandelt.

Eine Referenzgruppe (fünf Nägel) wurde in einem Vakuumofen bei einem Druck von etwa 500 Pa und einer Temperatur von ca. 80 °C während 6 Stunden getrocknet. Diese Parameter entsprechen der üblichen Vortrocknung von archäologischen Eisenfunden vor jeder Plasmabehandlung.

Eine zweite Gruppe (fünf Nägel) wurde nur in Silikagel vorgetrocknet und anschliessend in einem Wasserstoff-Argon-Plasma behandelt. Angewendet wurden die zu der Zeit für Eisenobjekte üblichen Behandlungsparameter von 6 ln/h Wasserstoff und 0,6 ln/h Argon. Die Leistung des Generators lag bei 1100 W und der Druck im Behandlungsgefäss betrug durchschnittlich 34 Pa.

Eine dritte Gruppe (sechs Nägel) wurde ebenfalls in Silikagel vorgetrocknet und es folgte eine Behandlung im reinen Wasserstoffplasma. Als Behandlungsparameter wurden 2 ln/h Wasserstoff und eine Generatorleistung von ebenfalls 1100 W gewählt. Aufgrund des kleineren Gaszuflusses war der Druck im Behandlungsgefäss niedriger, nämlich etwa 16 Pa.

Von jedem Nagel der drei Gruppen wurden mindestens zwei metallurgische Proben genommen, eine vor und eine nach der Trocknung bzw. Plasmabehandlung.

Die Röntgenaufnahmen halfen beim Ausfindigmachen von Stellen mit vergleichbarer Korrosion an jedem der Nägel und somit zur Bestimmung der Entnahmestellen der Proben vor und nach der Folgebehandlung.

Zur Probenentnahme wurde eine Präzisionsdiamantdrahtsäge (Well 3242[36]) verwendet. Die Proben sind jeweils etwa 1 mm breit und reichen etwa 2 mm in die Tiefe des Nagels. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Nägel nicht zu tief eingeschnitten wurden (vgl. Abb. 15), um ihre elektrische Leitfähigkeit für die folgende Plasmabehandlung nicht massgeblich zu verändern. Die Säge war wassergekühlt, und die Proben und Nägel wurden

Abb. 15 Korrodierter römischer Nagel nach der Probenentnahme. Der rote Pfeil bezeichnet die Entnahmestelle.

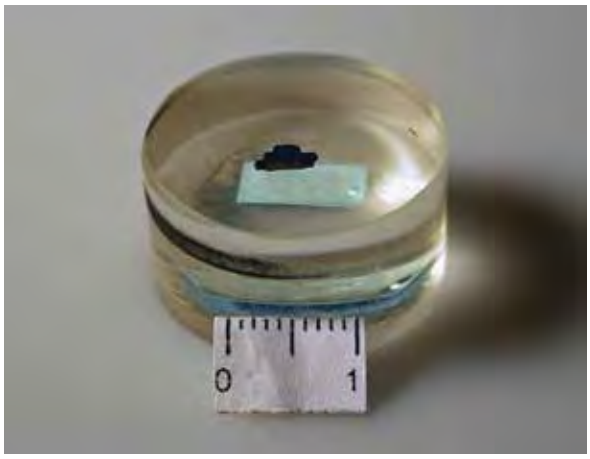


Abb. 16 In transparentes Harz eingebettete Probe (schwarz) nach dem Polieren.

anschliessend mit Aceton getrocknet. Die Proben wurden dann in Harz eingebettet und eine Fläche angeschliffen (Scott 1991). Als Einbettmittel wurde das flüssige, lichthärtende Harz Technovit 2000 LC[37] verwendet, das Schleifen und das Polieren der montierten Proben erfolgte mit dem Dap-V System der Firma Struers (vgl. Abb. 16).
Die Querschliffe konnten dann unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM, Amray 3200 ECO-SEM) sowie einem Polarisationsmikroskop (Zeiss Axioplan) betrachtet werden. Die Ergebnisse der Untersuchung werden in Kapitel 4.2 aufgezeigt.

3.6.2 Presslinge aus reinen chemischen Verbindungen

Zu Beantwortung der Frage, wie die Plasmareduktion auf originale Funde wirkt, wurden Eichspektren bekannter Eisenoxide und Eisenoxyhydroxide erstellt. Bei archäologischen Eisenfunden kommen Magnetit, Hämatit, Lepidokrokit und Goethit verhältnismässig häufig vor (Selwyn 2004a, Neff et al. 2004). Vielfach liegt dabei Goethit mit eingeschlossenen Streifen von Magnetit und Maghemit vor (Neff et al. 2004). Auch weitere Korrosionsprodukte wie Siderit und Calzit konnten bestimmt werden. Akaganeit hingegen wird erst nach der Ausgrabung des Fundes und nur in Gegenwart von Cl^--Ionen gebildet (Selwyn 2004a). Lepidokrokit (γ-FeOOH) und Goethit (α-FeOOH) sind Modifikationen des Eisenoxyhydroxids, wobei Lepidokrokit metastabil ist und sich mit der Zeit zu dem thermodynamisch stabileren Goethit umwandeln kann (Schwertmann und Cornell 2000: 15 ff., Selwyn 2004a: 295).
Um einen Anhalt für die Interpretation der Untersuchungen an originalen Objekten zu erhalten, sollte an einigen dieser Korrosionsprodukte die Wirkung der Plasmabehandlung untersucht werden. Es wurden Hämatit, Magnetit, Goethit und Akaganeit untersucht. Diese Auswahl wurde anhand zuvor durchgeführter Stichproben an den metallografischen Schliffproben unbehandelter Nägel getroffen (Kapitel 3.6.1). Diese lieferten vor allem die Korrosionsprodukte Goethit (α-FeOOH), Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4). Auch Akaganeit (β-FeOOH) als einer der Hauptverursacher der weiterführenden Korrosion von Eisengegenständen war von besonderem Interesse.
Laborexperimente haben gezeigt, dass bei einer nasschemischen Reaktion in sauerstofffreier Umgebung und Temperaturen von 25–100 °C eine Umwandlung von β-FeOOH über γ-FeOOH zu α-FeOOH und schliesslich zu Fe_3O_4 eintreten kann. Für die Formation von Fe_3O_4 ist jedoch notwendig, dass die FeOOH Moleküle zuvor in Lösung gehen (Ishikawa et al. 1998).
Ferner ist bekannt, dass sich das Eisenoxyhydroxid Goethit durch Dehydration zu Hämatit umwandelt. Normalerweise sind hierfür Temperaturen oberhalb von 250 °C nötig, eine solche Umwandlung wurde aber auch bereits bei Temperaturen um 40 °C beobachtet (Berner 1969).
Zur Interpretation der in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen waren die oben erwähnten Arbeiten von Ishikawa et al. und Berner von Wichtigkeit. Würde Goethit zu Hämatit umgewandelt, könnte nicht ausgeschlossen werden, dass dies mit einer Dehydration zusammenhängt. Wohingegen eine Umwandlung von β-FeOOH über γ-FeOOH zu α-FeOOH oder gar zu Fe_3O_4 einer Reduktion entsprechen würde.
Um feststellen zu können, ob im Plasma eine Reduktion stattfindet, erschien die Auswahl der vier Korrosionsprodukte β-FeOOH, α-FeOOH, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 ausreichend zu sein.
Magnetit und Hämatit konnten kommerziell bezogen werden (vgl. Kapitel 4.3.1, S. 79), Akaganeit und Goethit wurden dagegen im Labor hergestellt (vgl. Anhang 8.1). Die vier Eisenkorrosionsprodukte bestanden jeweils aus feinteiligem Pulver.
Daraus wurden mit einer hydraulischen Presse[38] an der EMPA in Dübendorf Presslinge hergestellt. Ein Druck von 8–9 t/cm² wurde verwendet. Bei Einstellungen oberhalb von 12 t/cm² schieferten die Proben auseinander und waren nicht verwendbar. Die Tabletten mit einem

Gewicht von etwa 0,5 g konnten auf Objektträger aufgelegt und so sicher von einer zur anderen Apparatur transportiert werden.

3.6.3 Stratigrafisches Freilegen von mittelalterlichen Eisenobjekten

Im Verlauf der Arbeit wurde die Plasmawirkung auch anhand von originalen archäologischen Eisenfunden untersucht. Dabei war es von besonderem Interesse, die Wirkungsweise in verschiedenen Tiefen prüfen zu können.
Hierzu wurden nach der Plasmabehandlung Teilbereiche eines Objekts in unterschiedlicher Tiefe mittels Feinstrahlgerät freigelegt. Die dabei entstehenden Stufen hatten eine Breite von einigen Millimetern, sodass das Raman-Spektrometer mit seinem Fokussierungsabstand von etwa 0,5 mm im Bereich dieser Stufen benutzt werden konnte. Die oberste Stufe wurde in den Bereich der äusseren Korrosionsschicht gelegt. Es folgten Stufen im Bereich der kompakten Korrosion und der originalen Oberfläche. Die tiefste Stufe lag unterhalb der originalen Oberfläche des Objekts.
In Abb. 17 ist das Verfahren schematisch gezeigt. Dort ist die Freilegung in unterschiedlicher Tiefe als Stufe I–IV bezeichnet.
In Abb. 18 wird das Beispiel einer Freilegung gezeigt. Das archäologische Objekt ist eine Säge (Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 2). Die Dicke der äusseren Korrosionsschicht beträgt hier etwa 1 mm, die der kompakten Korrosion 0,1–0,2 mm. Der Metallkern liegt etwa 0,5 mm unter der originalen Oberfläche.

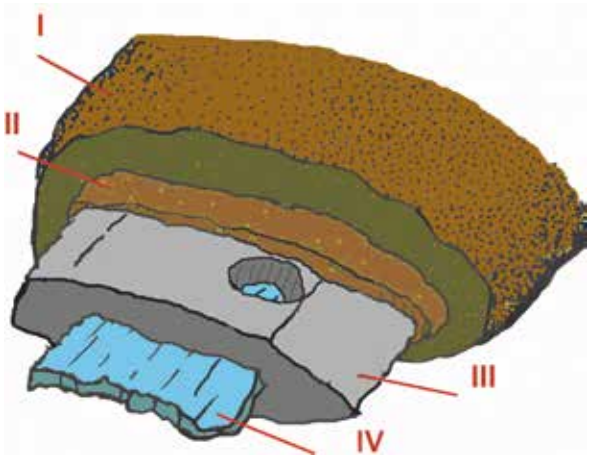


Abb. 17 Modell der stufenweisen Freilegung eines Eisenobjekts im Querschnitt. Stufe I: äussere Korrosion; Stufe II: kompakte Korrosion oberhalb der originalen Oberfläche; Stufe III: originale Oberfläche; Stufe IV: unterhalb der originalen Oberfläche, hier Metallkern.

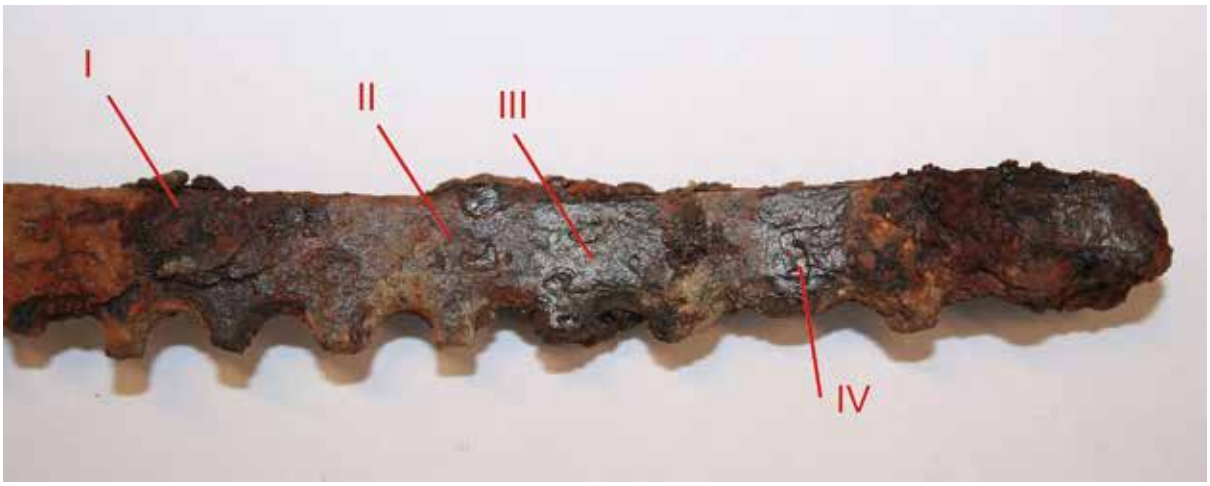


Abb. 18 Freilegung verschiedener Korrosionsschichten an einer Säge aus Stans. Stufe I: im Bereich der äusseren Korrosion; Stufe II: Korrosionsschicht oberhalb der originalen Oberfläche; Stufe III: entspricht der originalen Oberfläche, Stufe IV: unterhalb der originalen Oberfläche, hier im Metallkern.

4 Ergebnisse für die Eisenkonservierung und Diskussion

Die ersten Arbeiten, bei denen Plasmen für die Eisenkonservierung verwendet wurden, zeigten, dass die restauratorischen Arbeiten, die im Anschluss ausgeführt wurden, insbesondere die Lösung der umgebenden Konglomeratschicht und damit die Freilegung der archäologischen Eisenobjekte durchaus erleichtert wurden (Patscheider und Vepřek 1986, Vepřek 1990). Dieses Ergebnis wurde für die Konservierung-Restaurierung angenommen und die Plasmavorbehandlung als Konservierungsschritt akzeptiert (vgl. Schmidt-Ott und Boissonnas 2002). Es konnte auch gezeigt werden, dass die praktizierte Entsalzung als weiterer Behandlungsschritt bei der Vorbehandlung der Objekte im Plasma abgekürzt werden kann (vgl. Kapitel 1.2.2).
Als physikalische Begründung für die erleichterte Freilegung wurde von Patscheider und Vepřek (1986), Vepřek (1990) und Vepřek et al. (1988) die tief in die Konglomeratschicht eindringende Reduktion im Wasserstoffplasma angegeben. Die durch die Reduktion bewirkte Oxidumwandlung, die eine Volumenänderung mit sich bringt, wäre der Grund für die Lockerung im Bereich zwischen der kompakten Oxidationsschicht und der originalen Objektoberfläche.
Diese als plausibel geltende Vermutung wurde zwischenzeitlich als Erklärung akzeptiert und nicht im Detail hinterfragt (Schmidt-Ott und Boissonnas 2002). Grundlegende Versuche dazu werden jetzt vorgestellt.

4.1 Freilegungserleichterung nach Plasmabehandlung

In diesem Abschnitt soll die Aussage, dass nach der Plasmabehandlung eine Erleichterung beim Freilegen eines Objekts zu beobachten ist, quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurde eine Reihenuntersuchung an insgesamt 76 Funden, die zum Teil fragmentiert waren und aus demselben archäologischen Fundort stammten, durchgeführt (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 4).
Für die Reihenuntersuchung wurde eine Aufteilung der Objekte in fünf etwa gleichgewichtige Anteile aus jeweils etwa 15 Einzel- oder Teilobjekten vorgenommen, insgesamt wurden 83 Objekte oder Teilobjekte bewertet. Diese fünf Gruppen erhielten eine unterschiedliche Vorbehandlung, wie in Tab. 7 vermerkt ist.
Die Plasmabehandlung erfolgte mit einer Generatorleistung von 1000–2100 W. Die Trocknung der Gruppen 1–4 wurde in einem Vakuumofen bei einem Druck von etwa 500 Pa und 70 °C durchgeführt. An der Studie nahmen insgesamt vier Personen teil. Die nach der Vorbehandlung durchgeführte Freilegung war für die drei teilnehmenden KonservatorInnen-RestauratorInnen[39] ein Blindversuch in der Hinsicht, dass über die Vorbehandlung eines jeden Objekts nur die Versuchsleiterin informiert war. Die unterschiedliche Vorbehandlung war für die VersuchsteilnehmerInnen visuell nicht erkennbar. Die Objekte wurden in drei neue Gruppen eingeteilt, von denen jeweils eine an einen Restaurator übergeben wurde. Aufgabe der Versuchsteilnehmer war es nun, die Objekte freizulegen und dabei jedes Mal ein Urteil abzugeben, ob die Freilegung für ihn/sie eher leichter, mittelschwer oder schwer war. Der Versuch hätte auch nur von einem Restaurator ausgeführt werden können. Es ist aber zu erwarten, dass bei der Teilnahme von drei

Gruppe Nr.	Anzahl pro Gruppe	Behandlung	Vortrocknung Vakuumofen	Behandlungsparameter			Freilegung* eher		
				Temperatur (°C)	Druck (Pa)	Dauer	leicht	mittelschwer	schwer
1	15	H_2Ar-Plasma 8 ln/h : 0,8 ln/h, 1000–1200 W	3,5 h, 70 °C	110	44	4:45 h	11	1	3
2	15	H_2Ar-Plasma 10 ln/h : 1 ln/h 1800–2100 W	3,5 h, 70 °C	150	54	4:45 h	9	5	1
3	20	Umluftofen	3 h, 70 °C	110	normal	4:30 h	7	5	8
4	15	Umluftofen	3 h, 70 °C	150	normal	4:00 h	5	5	5
5	18	Trocknung/ Lagerung in Silikagel	keine	20–24	normal	8 Wochen	6	7	5

* Bei dieser Bewertung handelt es sich um eine subjektive Beurteilung der Freilegbarkeit.

Tab. 7 Vorbehandlung von Eisenobjekten (vgl. Tab. 1, Nr. 4) und Urteil über Freilegungserleichterung

VersuchsteilnehmerInnen das Resultat ausgeglichener ausfallen wird, wenn auch die Grenzen zwischen den Beobachtungskriterien wegen individueller Unterschiede unschärfer sind.
Die Versuchsleiterin sammelte die erzielten Ergebnisse für alle Objekte und ordnete sie den nur ihr bekannten Vorbehandlungsgruppen zu. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 eingetragen. Es lässt sich feststellen, dass bei den Objekten, die nicht im Plasma waren, sondern eine Erwärmung und Trocknung oder nur eine Trocknung erfahren haben, keine Präferenz bei der Freilegung auftrat. Die Schwierigkeitsgrade für die Freilegung wurden etwa gleich beurteilt. Dagegen wurde eine deutlich erleichterte Freilegung nach der Plasmabehandlung besonders für die erste Gruppe gefunden. Auch in der zweiten Gruppe steht die «leichte» Freilegung an erster Stelle, und eine «schwere» Freilegung wurde nur ganz selten gefunden. In diesem Ausmass konnte also die Erleichterung der Freilegung nach der Plasmabehandlung quantifiziert werden.
Es ist anzufügen, dass den VersuchsteilnehmerInnen für die Freilegung gleiche Mikrofeinstrahlgeräte[40] und das Strahlmittel Biloxit[41] zur Verfügung standen. Die Strahlparameter konnten von den KonservatorInnen-RestauratorInnen selbst gewählt werden, variierten aber nur in engen Grenzen. Es wurden Düsendurchmesser von 0,8–1,2 mm, ein Strahlmitteldurchsatz (auf einer Skala von 1–6) von 2,8–3,5 gewählt, und der Überdruck für den Strahl lag bei 2,6–3,3 bar (1 bar = 10^5 Pa). Diese Parameter scheinen sich im Betrieb der Feinstrahlgeräte als günstig zu erweisen.
Das in Tab. 7 gezeigte Ergebnis spricht eindeutig für die Plasmavorbehandlung als Freilegungserleichterung. Dies ist auch deshalb von Interesse, weil bei der Vielfalt der archäologischen Objekte, die restauriert werden, es denkbar wäre, dass kennzeichnende Eigenschaften wie ihre Form, die Grösse, der Korrosionsgrad der Objekte und die Inhomogenität der Korrosion die Freilegung möglicherweise beeinflussen könnten, was sich hier aber nicht sonderlich auswirkte.
Von einer Behandlung von Eisenobjekten im Trockenschrank bei höheren Temperaturen wurde hier bewusst Abstand genommen, um die metallografischen Informationen der Objekte nicht zu verändern (vgl. Kapitel 2.4). Verfahren mit hohen Anwendungstemperaturen wurden in verschiedenen Abwandlungen oftmals in Verbindung mit Wasserstoff eingesetzt (Andersen 1980, Müsch 1997, Scharff und Huesmann 1998). E. Andersen beschreibt beispielsweise die Behandlung von Eisenobjekten in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre bei etwa 700 °C. Die Methode führte zu einer vereinfachten Freilegung durch die erfolgte Dehydrationsreaktion. Andersen wies jedoch bereits auf die bei der hohen Arbeitstemperatur eintretenden Gefügeveränderungen hin. Ob die angestrebte Entfernung der vorhandenen Chloride vollständig gelang, konnte nicht aufgezeigt werden, und auch über die Langzeitstabilität derartig behandelter Objekte wurde nicht berichtet.
Eine andere Methode, bei der Eisenfunde einer thermisch erzeugten, reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt werden, wurde von E. Müsch (1997) beschrieben. Bei dieser Methode wird mithilfe von Kohlenmonoxid, welches aus Holzkohle gewonnen wird, eine sauerstofffreie, reduzierende Atmosphäre erzeugt. Die Behandlungstemperaturen liegen zwischen 250 °C und 350 °C. Neben der erleichterten Freilegung und einer verbesserten anschliessenden nasschemischen Entsalzung beobachtete Müsch jedoch auch eine Destabilisierung der behandelten Objekte, welche bis zum Zerfall führen konnte. Ferner beobachtete Müsch eine schwarze Verfärbung der originalen Oberflächen. Bei den vergleichsweise hohen Temperaturen wurde zudem eine beginnende Umwandlung des martensitischen Gefüges mit einhergehendem Härteverlust beobachtet.
Auch Scharff und Huesmann (1998) beschreiben verschiedene thermische Behandlungen, mit und ohne Vakuum, die eine thermische Dehydroxylation bei Temperaturen von 200–400 °C bewirken und dadurch zu einer erleichterten Freilegung führen können. Werden die Eisenobjekte in einem gewöhnlichen Trockenofen behandelt, so werden Temperaturen oberhalb von 270 °C und eine Behandlungszeit von mindestens 20 Stunden für eine verbesserte Freilegbarkeit veranschlagt. Veränderungen des metallischen Gefüges wurden hierbei nicht untersucht.
In diesem Zusammenhang sind die in Kapitel 2.4 beschriebenen Untersuchungen von D. Perlik (2001) von grossem Interesse. Perlik zeigt, dass die seit 1994 im SLM bei der Plasmabehandlung angewandten Temperaturen der alten Standardbehandlung sowie die neuen Behandlungsparameter zu keinerlei metallografischen Veränderungen führen.

4.2 Mechanische Festigkeit der Korrosionsprodukte, Beurteilung anhand metallografischer Schliffe

In der Folge sollen metallografische Schliffe von Proben archäologischer Objekte hergestellt und untersucht werden. Die Objekte enthalten die in Kapitel 3 vorgestellten verschiedenen Korrosionsschichten und werden in verschiedenen Plasmen, zunächst in reinem Wasserstoffplasma und im Wasserstoff-Argon-Plasma behandelt. Ziel ist es festzustellen, ob die in Kapitel 4.1 aufgezeigte Erleichterung für den Prozess der Freilegung auch anhand der Schliffe, möglicherweise als Lockerung zwischen Korrosionsschichten aufgezeigt werden kann.
Die optimierten Parameter für den Plasmabetrieb (vgl. Kapitel 3.1) wurden in der Folge bei der Behandlung von archäologischen Funden angewandt und ihre Wir-

kungsweise überprüft. Für diese Untersuchung standen insgesamt 20 römische Nägel (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 1) zur Verfügung. Alle Nägel wurden nur in Silikagel vorgetrocknet und nach der Behandlung in einem dicht schliessenden Behälter mit Silikagel gelagert. 19 der Nägel wurden in verschiedene Gruppen unterteilt.

Die erste Gruppe wurde im reinen Wasserstoffplasma behandelt bei einem Gasfluss von ≤2 ln/h, einem Rezipientendruck von 15–19 Pa und der Generatorleistung von 1100 W.

Die zweite Gruppe wurde mit den vor 2004 benutzten Standardparametern behandelt, nämlich dem Gasfluss von 6 ln/h für Wasserstoff und von 0,6 ln/h für Argon, einem Rezipientendruck von 34–39 Pa und der Generatorleistung von 1100 W. Die Dauer der Plasmabehandlung betrug jeweils 7 Stunden.

Die dritte Gruppe wurde nur im Trockenofen bei 85 °C und dem reduzierten Druck von etwa 500 Pa 7 Stunden getrocknet. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden diese Nägel der dritten Gruppe nochmals im Trockenofen bei 70 °C und einem Druck von 8–20 Pa 7 Stunden getrocknet. Eine vierte Gruppe wurde zu einem späteren Zeitpunkt in einem reinen Argonplasma behandelt (vgl. Kapitel 4.4).

Von Schliffen der 19 Nägel wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) (vgl. Kapitel 3.4 und Anhang 8.4) Aufnahmen vor und nach den Plasmabehandlungen bzw. vor und nach dem Trocknen angefertigt. Diese Nägel zeigen eine eindeutige Stratigrafie von äusserer Korrosionsschicht, Bereich der originalen Oberfläche und Metallkern. Eine vergleichbare Schichtenabfolge wurde bereits von Neff et al. (2004 und 2005) beschrieben.

Besonders aussagefähig waren hier die REM-Aufnahmen, die mit Rückstreuelektronen (BSI) gewonnen wurden. Wie in Kapitel 3.4 ausgeführt wird, ist die Rückstreuintensität von der Ordnungszahl der chemischen Elemente der Probe abhängig. Auf den Bildern erscheint der Metallkern (Ordnungszahl von Eisen = 26) hell. Die Korrosionsschicht mit zusätzlichem Sauerstoff (Ordnungszahl 8) und die Hydroxide mit einem Wasserstoffgehalt (Ordnungszahl 1) sind dagegen dunkler. Unterschiedliche Korrosionsstadien können in REM-Aufnahmen gut erkannt werden.

Alle Aufnahmen wurden unter dem REM bei 500-facher Vergrösserung aufgenommen. Die Schliffe der Nägel, welche mit dem Wasserstoff- und dem Wasserstoff-Argon-Plasma behandelt wurden, zeigen keine bemerkbaren Unterschiede auf. Besonders interessant ist der Befund bei beiden Gruppen, dass die Aufnahmen nach der Plasmabehandlung vielfach eine Trennung der äusseren Korrosionsschichten von dem Bereich der originalen Oberfläche zeigen. Es darf angenommen werden, dass diese Trennung zur Erleichterung der mechanischen Abtrennung der Korrosionsschicht führt, wie bereits von Patscheider und Vepřek (1986) vermutet und durch die Reihenuntersuchung in Kapitel 4.1 indirekt nachgewiesen worden ist.

Dieser Befund wird in den folgenden Beispielen gezeigt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 19 und 21 zeigen Schliffproben, die den Nägeln vor der Plasmabehandlung entnommen wurden. Hier stossen die originale Oberfläche (heller Bereich) und die äussere Korrosionsschicht (dunkler Bereich) nahtlos aneinander. Dann erfolgte die Plasmabehandlung dieser Nägel. Die Temperatur am Objekt während der Behandlung lag bei etwa 70 °C, die «neuen» Plasmaparameter sind oben angegeben. Anschliessend wurden Schliffproben an anderer Stelle entnommen. Diese Schliffe wurden nach der Behandlung im reinen Wasserstoffplasma gewonnen und sind in Abb. 20 und 22 gezeigt.

Bei der Verwendung eines Wasserstoff-Argon-Plasmas (Parameter wie oben), die Objekttemperatur lag bei 115 °C, wurde ein vergleichbarer Befund erzielt. Abb. 23 und 25 zeigen vor der Plasmabehandlung eine feste Verbindung zwischen Oberfläche und Korrosionsschicht. In Abb. 24 und 26 ist die Trennung zwischen den beiden Schichten nach der Plasmabehandlung deutlich sichtbar.

Die Trennung zwischen Metallkern und Korrosionsschicht erfolgte mit beiden verwendeten Plasmen in gleicher Weise.

Bei den nur im Trockenofen behandelten Proben ist die Situation deutlich anders. Abb. 27 und 29 zeigen REM-Bilder der Schliffe dieser Gruppe von Nägeln vor dem Trocknen. Abb. 28 und 30 zeigen Schliffproben, die nach dem Trocknen gewonnen wurden. Es tritt kein Unterschied auf.

Da die Trocknung bei einem Druck von etwa 500 Pa stattfand, der wesentlich höher ist als im Plasma mit 15–19 Pa, wurden dieselben Nägel sowie Objekte eines weiteren Fundorts ein zweites Mal in einem anderen Trockenofen getrocknet. Die Temperatur lag wiederum bei 70 °C und der Druck bei 8–20 Pa, entsprach also etwa dem Druck bei der Behandlung der Proben im Plasma. Abb. 31 und 32 zeigen Schliffproben nach dieser zweiten Trocknung.

Da wieder kein Unterschied auftritt, ist zu schliessen, dass eine Trocknung der Funde nicht zur Schichtentrennung führt. Selbst bei der Anwendung eines vergleichbar niedrigen Drucks und gleicher Temperaturen, wie sie bei der Plasmabehandlung angewendet werden, tritt keine Trennung der Schichten auf. Diese wird erst nach der Plasmabehandlung beobachtet.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Vortrocknung der archäologischen Eisenobjekte vor der Plasmabehandlung, wie sie im Regelfall im SLM durchgeführt wird, nicht dazu führt, dass die anschliessende Freilegung erleichtert wird. Selbst eine Trocknung bei einem geringen Druck, wie er bei der Plasmabehand-

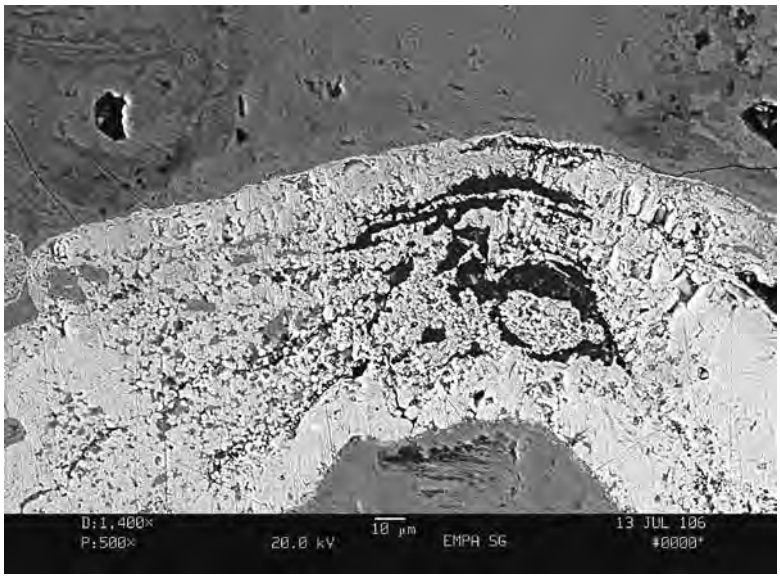


Abb. 19 Schliffprobe von Nagel 99.8. Die Probe wurde dem Nagel vor der Behandlung im Plasma entnommen. Das REM-Bild zeigt den hellen Bereich der originalen Oberfläche und darüber den dunklen Bereich der äusseren Korrosionsschicht. Die schwarzen Bereiche in der Mitte kennzeichnen Hohlräume.

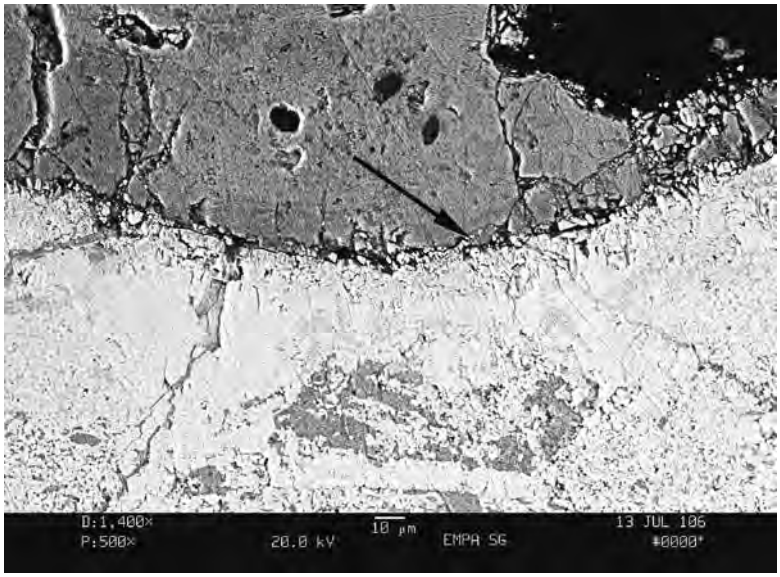


Abb. 20 Schliffprobe von Nagel 99.8. Die Probe wurde dem Nagel nach der Behandlung im Wasserstoffplasma entnommen. Die Trennung zwischen der äusseren Korrosionsschicht und der Objektoberfläche ist gut sichtbar. Die Spalte mit der Breite von ≤1 µm wird durch den Pfeil markiert.

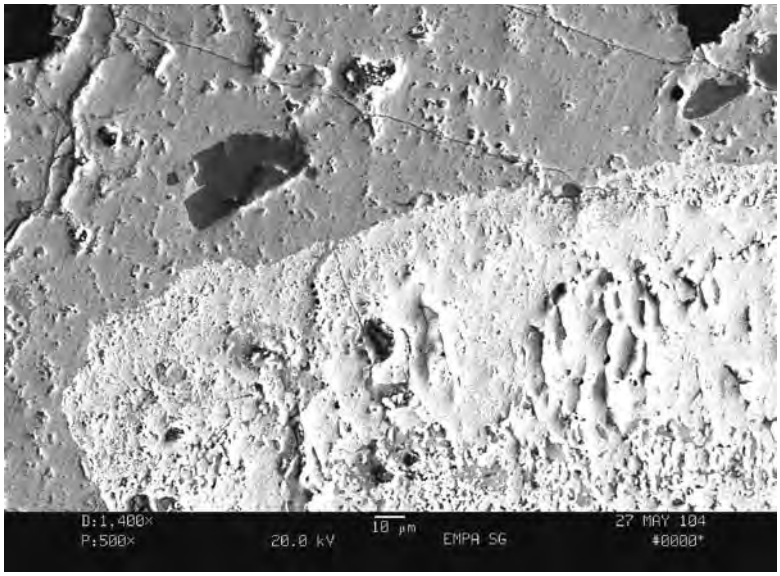


Abb. 21 Schliffprobe von Nagel 99.9.
Die Schliffprobe wurde vor der Plasmabehandlung entnommen. Der helle Bereich entspricht der originalen Oberfläche, der dunkle der äusseren Korrosionsschicht.

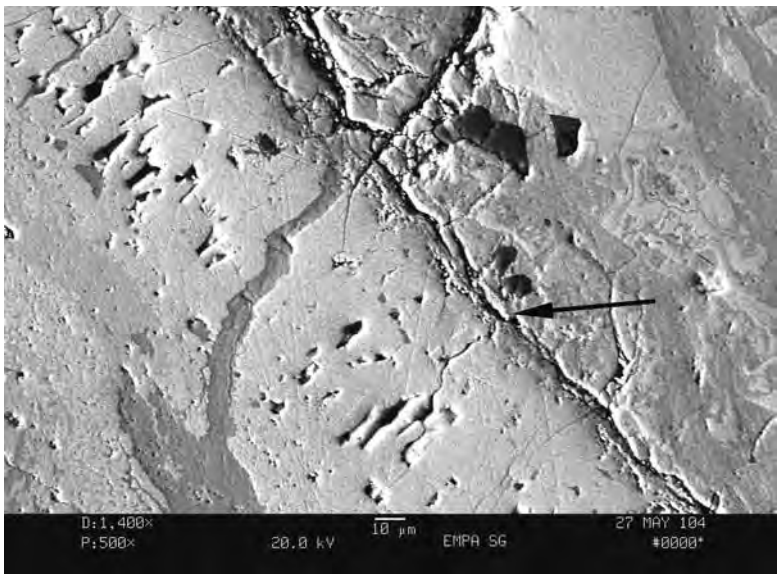


Abb. 22 Schliffprobe von Nagel 99.9, die nach der Wasserstoffplasmabehandlung entnommen wurde. Im REM-Bild ist die Schichtentrennung zwischen Objektoberfläche links und Konglomeratschicht rechts sichtbar (siehe Pfeil).

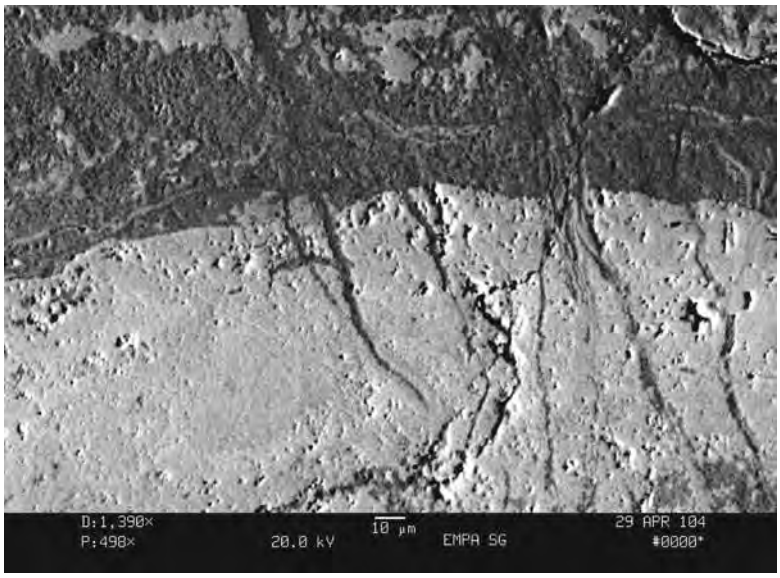


Abb. 23 Schliffprobe von Nagel 99.3, entnommen vor der Behandlung im Plasma. Oben Konglomeratschicht, unten Bereich der Objektoberfläche.

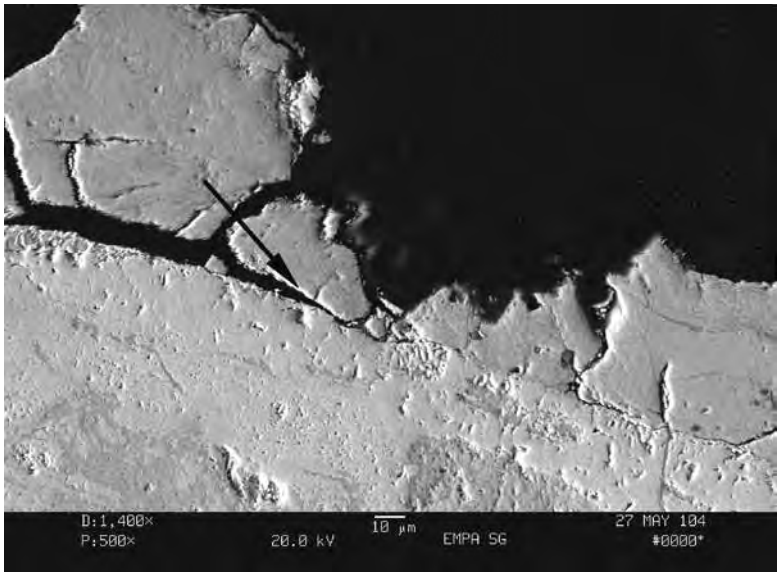


Abb. 24 Schliffprobe von Nagel 99.3, entnommen nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma. Hier lässt sich die Trennung der oben liegenden Korrosionsschicht von der originalen Oberfläche unten erkennen (Markierung durch schwarzen Pfeil). Bei der Probenentnahme mit der Drahtsäge platzte die Konglomeratschicht stellenweise bereits ab.

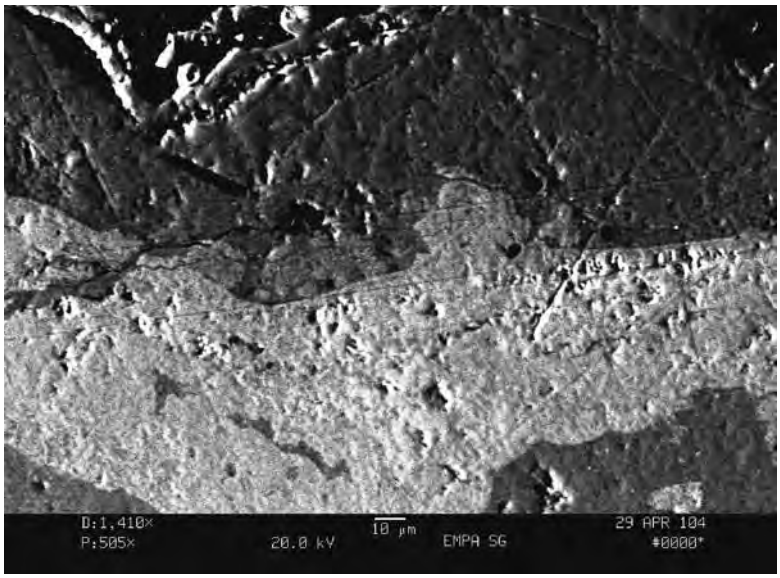


Abb. 25 Schliffprobe von Nagel 99.15 vor der Behandlung im Plasma.

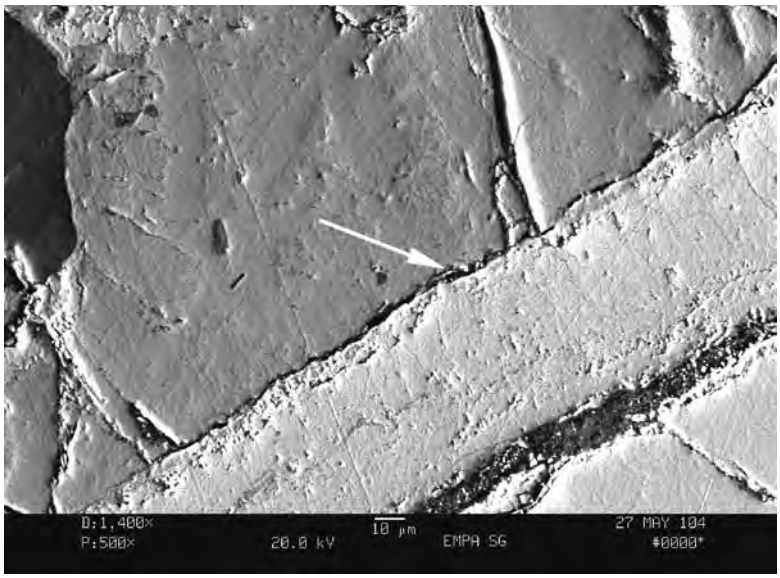


Abb. 26 Schliffprobe von Nagel 99.15, entnommen nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma. Deutlich sichtbar und mit einem weissen Pfeil bezeichnet ist der Trennungsspalt entlang der originalen Oberfläche unten rechts und der äusseren Korrosionsschicht oben links.

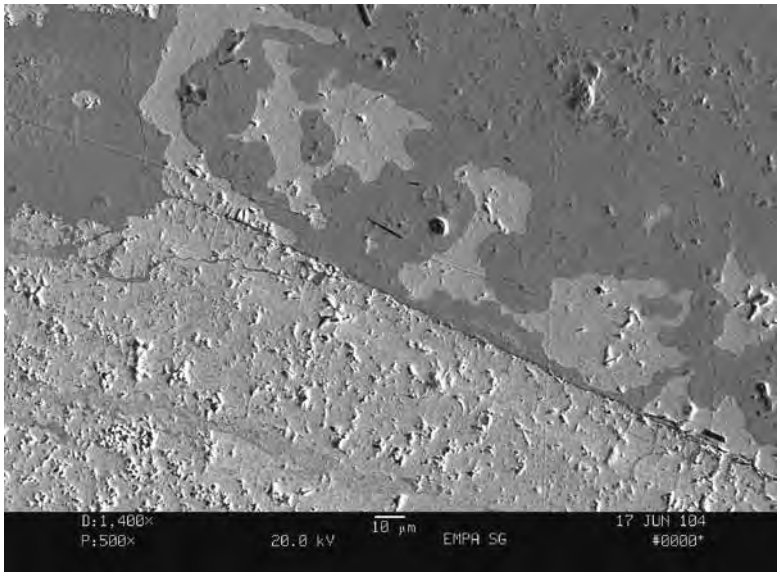


Abb. 27 Schliffprobe von Nagel 99.16 vor der Trocknung.

Abb. 28 Schliffprobe von Nagel 99.16, entnommen nach dem Trocknen im Trockenofen bei etwa 500 Pa.

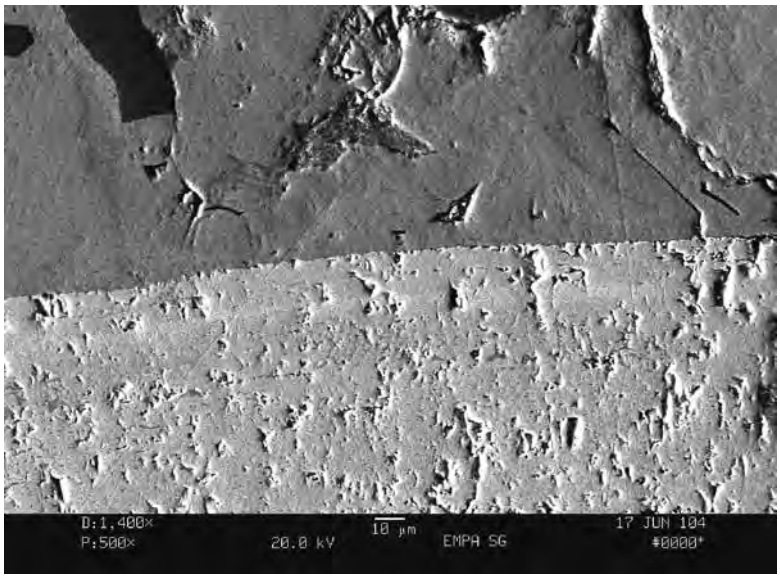


Abb. 29 Schliffprobe von Nagel 99.13 vor der Trocknung.

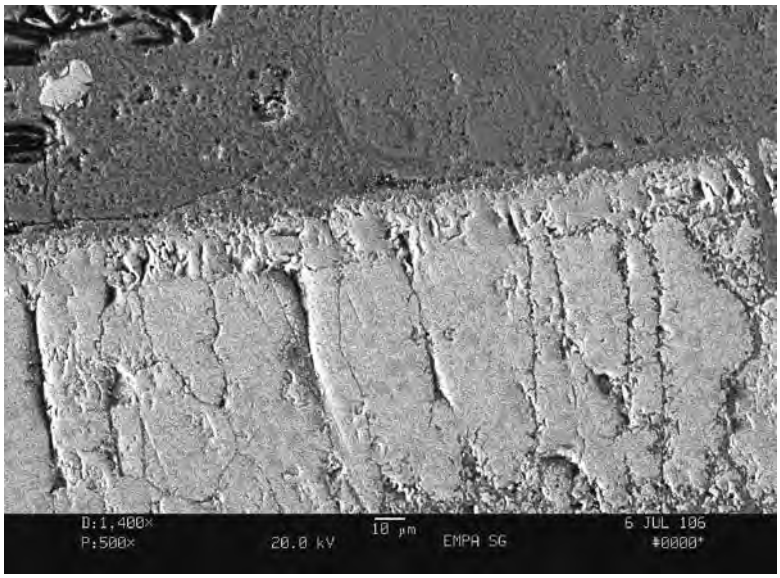
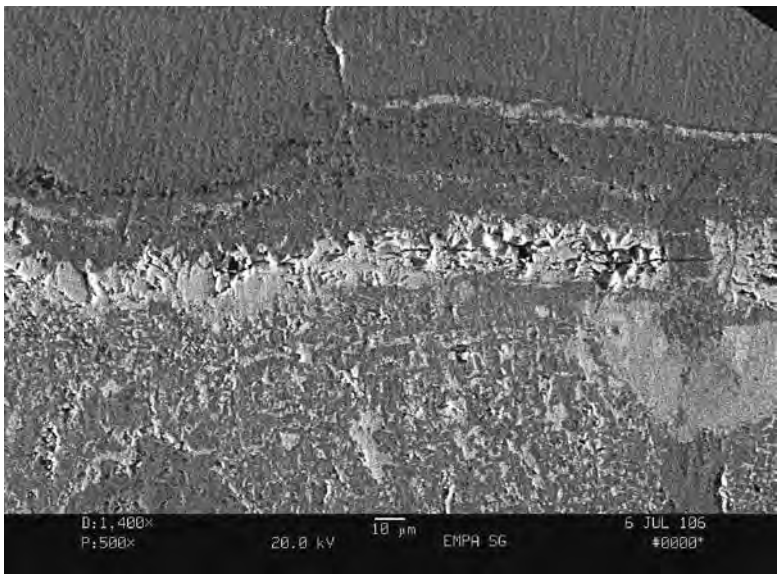


Abb. 30 Schliffprobe von Nagel 99.13 entnommen nach der Trocknung beim Druck von etwa 500 Pa. Hier tritt keine Trennung zwischen der äusseren Korrosionsschicht oben und dem Bereich der originalen Oberfläche auf. Unterhalb der originalen Oberfläche ist im Metallbereich eine weitere starke Korrosion sichtbar.



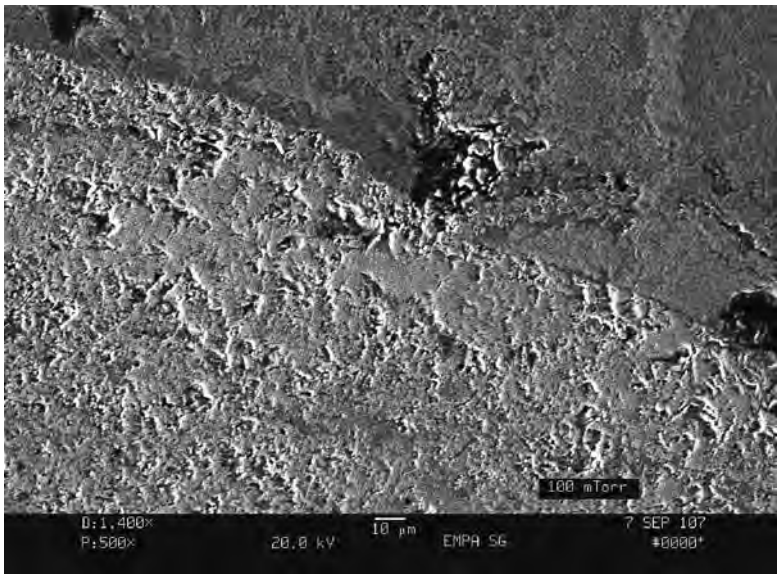


Abb. 31 Schliffprobe von Nagel 99.16, entnommen nach dem zweiten Trocknen im Trockenofen bei 70 °C und 8–20 Pa. Es tritt keine Trennung zwischen der äusseren Korrosionsschicht und dem Bereich der originalen Oberfläche auf.

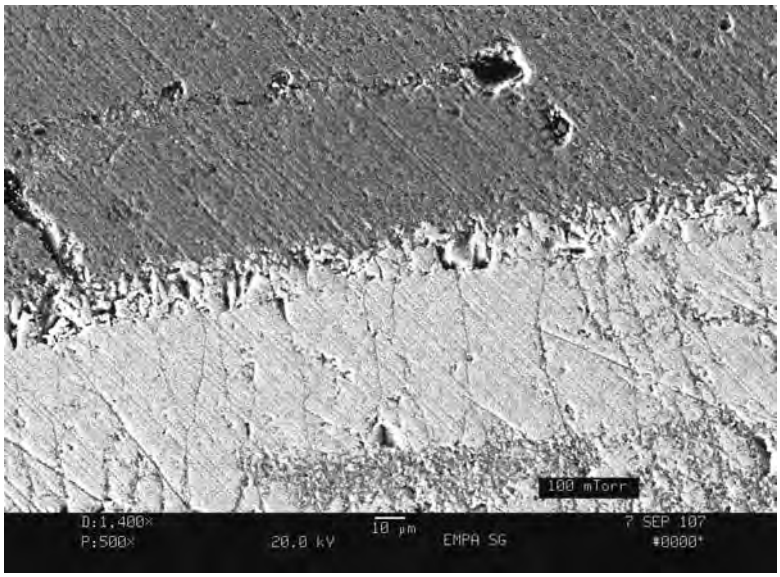


Abb. 32 Schliffprobe von Nagel 99.13 entnommen nach dem Trocknen bei 70 °C und 8–20 Pa. Auch hier tritt keine Trennung zwischen der äusseren Korrosionsschicht oben und dem Bereich der originalen Oberfläche auf.

lung auftritt, führt nicht zu einer Schichtentrennung. Erst durch die Behandlung im Plasma selbst kommt es zu einer Trennung der äusseren Korrosionsschicht von dem darunterliegenden Bereich entlang der originalen Oberfläche der Nägel.

Bei den hier verwendeten Temperaturen kommt es offenbar nicht zu der wiederholt beschriebenen Volumenkontraktion von Korrosionsprodukten nach thermischen Ofenbehandlungen (Müsch 1997, Scharff und Huesmann 1998).

Nach einer Trocknung von Eisenobjekten bei vergleichsweise höheren Temperaturen ab 150 °C wurde von Scharff und Arnold eine Dehydroxilierung von FeOOH zu Fe_2O_3 in der Agglomeratkruste beobachtet (Scharff et al. 2000: 66 f.). Eine erleichterte Freilegung von Eisenfunden durch Ofenbehandlung bei Temperaturen von rund 270 °C wurde auch von Frey beobachtet (Scharff et al. 2000: 151 und 325). Arnold führte die Wirkung der Plasmabehandlung bei etwa 250–300 °C vor allem auf die Dehydroxilierung von FeOOH zu Fe_2O_3 zurück. Ob eine Reduktion eintrat, konnte Arnold mit den damals angewandten Nachweismethoden nicht aufzeigen (Scharff et al. 2000: 321 f.). Bei der Behandlung von Eisenobjekten bei den von Scharff et al. benutzten hohen Temperaturen kann ferner eine Veränderung der metallografischen Informationen (vgl. Kapitel 2.4) nicht ausgeschlossen werden, und zwar sowohl bei der Plasmabehandlung als auch beim Trocknen. Dagegen erfolgten die Behandlungen der Eisenobjekte im Rahmen dieser Arbeit bei Temperaturen von unter 100 °C.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass bei der Verwendung der niedrigen und daher für die Objekte unbedenklichen Temperaturen die Trocknung von Eisenobjekten nicht zur Schichtentrennung und erleichterten Freilegung führt.
Die in Kapitel 4.1 beschriebene Erleichterung der Freilegung von archäologischen Objekten nach einer Plasmabehandlung wird durch die REM-Bilder anschaulich bestätigt. Es wurde nach der Plasmabehandlung in den Querschnitten zwischen den Schichten ein Spalt von ca. 1 µm beobachtet, der, wie wir vermuten, sehr wohl die mechanische Objektfreilegung erleichtern kann.
Es muss festgestellt werden, dass für dieses Verhalten und diese neue Beobachtung noch keine physikalische oder chemische Begründung geliefert wurde.

4.3 Raman-Spektroskopie zur Identifizierung von Eisenkorrosionsprodukten vor und nach der Plasmabehandlung

Nach der aufgezeigten Freilegungserleichterung, Entsalzungserleichterung und nachweisbaren Schichtentrennung bei archäologischen Objekten, die zuvor im Plasma behandelt wurden, soll jetzt versucht werden, eine physikalische Begründung für dieses wünschenswerte Verhalten aufzufinden.
Bereits in ersten Arbeiten von Daniels et al. (1979) sowie Patscheider und Vepřek (1986) wurde im Plasma die Reduktion von Hämatit zu Magnetit gefunden. Die beobachtete Freilegungserleichterung wurde als Volumenänderung bei der Reduktion interpretiert. Wenn das richtig ist, würden in Bereichen der Oberfläche zwischen verschiedenen Schichten Spannungen auftreten, die zur Rissbildung entlang der Trennflächen führen könnten.
In dieser Arbeit wird daher zunächst der Reduktionsvorgang im Plasma untersucht. Es werden dabei Proben aus Eisenoxiden und -hydroxiden gemessen, deren Auftreten in Korrosionsschichten gesichert ist und die als reine Substanzen vorliegen. Als Hilfsmittel für den Nachweis wird die Raman-Spektroskopie eingesetzt (vgl. Anhang 8.5). Wie bereits erläutert, trifft der anregende Laserstrahl auf die untersuchte Objektfläche. Dabei ist zu beachten, dass beim Fokussieren des Laserstrahls auf die Messstelle keine thermische Veränderung der Eisenoxide auftritt (vgl. Kapitel 3.5.2), das heisst, die Laserleistung muss begrenzt sein. Als sichere obere Grenze wird die Leistung von 100 µW betrachtet. Bei erheblich höherer Leistung findet eine Reoxidation statt, wie von Shebanova und Lazor (2003) nachgewiesen wurde.
Ein erster Versuch an archäologischen Eisenproben wurde mit der Unterstützung des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in Thiais (F) ausgeführt. Für diesen Versuch wurden zwei Schliffproben aus Zürich verwendet, von denen eine im Plasmaofen des SLM behandelt worden war. An beiden Proben wurden im Raman-Spektrometer des CNRS Magnetit, Goethit, Maghemit und Hämatit gemessen, und deshalb konnte keine Aussage über eine Reduktion gemacht werden.
In der Folge wurden als Verbesserung Messungen an derselben Probenoberfläche ausgeführt, und zwar eine Raman-Messung vor und eine nach der Plasmabehandlung. Zur Durchführung solcher Messreihen bewährte es sich, mit einem Raman-Spektrometer in räumlicher Nähe der Plasmaanlage des SLM zu arbeiten. Die Versuche erfolgten jetzt am Mikro-Raman-Spektrometer der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) in Dübendorf und an der Plasmaanlage des SLM.
Um einen verlässlichen Satz von Raman-Linien für Eisenoxide und -hydroxide im eigenen Labor herzustellen, wurden Messungen an definierten Proben ausgeführt.

4.3.1 Analyse von Korrosionsprodukten mit Pulverpresslingen

Zunächst wurden pulverförmige, hochreine Proben untersucht. Eine Veränderung der Farbe dieser Proben im Plasma zeigte bereits, dass das Plasma wirksam war. Allerdings waren die Proben auf Objektträgern erschütterungsempfindlich. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mussten die Proben zuvor fixiert werden.
Zu diesem Zweck wurde eine Auswahl zugänglicher Eisenoxide mit einer Presse in Tablettenform gebracht (vgl. Kapitel 3.6.2). Die Tabletten mit einem Gewicht von etwa 0,5 g konnten auf Objektträger gelegt und so von einer zur anderen Apparatur transportiert werden. Für den Transport und zur zwischenzeitlichen Lagerung unter Raumbedingungen[42] wurden die Proben mit einer Polyethylenabdeckung, die mit ebensolchem Schaum gepolstert war, versehen.
In Tab. 8 sind die verwendeten Eisenoxide und deren Provenienz aufgeführt. Bei Magnetit und Hämatit handelt es sich um kommerziell hergestellte Substanzen hohen Reinheitsgrades. Goethit und Akaganeit wurden im chemischen Labor des SLM gemäss der Vorschrift von Schwertmann und Cornell (2000) hergestellt (vgl. Anhang 8.1).
Magnetit, Hämatit und Goethit wurden ausgewählt, da sie zu den häufigsten Korrosionsprodukten auf archäologischen Eisenfunden zählen und zudem auf den Nagelschliffproben vielfach vorkamen. Eine Reduktion von Hämatit zu Magnetit wurde schon verschiedentlich von anderen Autoren bei Plasmaanwendungen beobachtet (Daniels et al. 1979: 89, Patscheider und Vepřek 1986: 31). Magnetit ist als Indikator für die eingetretene Reduktion von besonderem Interesse. Akaganeit wurde berücksichtigt, da es als chlorhaltiges Korrosionsprodukt massgeblich an der fortschreitenden

Abb. 33 Die Presslinge von Hämatit, Magnetit, Goethit und Akaganeit (von links nach rechts) vor der Plasmareduktion, M. 1 : 1.

Abb. 34 Die Presslinge von Hämatit, Magnetit, Goethit und Akaganeit (von links nach rechts) nach der Plasmareduktion, M. 1 : 1.

Handelsname	**Chemische Formel Molare Masse**	**Wertigkeit und Reinheitsgrad**	**Bezugsquelle**
Magnetit	Fe_3O_4, 231,54 g mol^{-1}	Eisen(II, III)oxid 99,99%	Sigma-Aldrich 518158 (Charge: 23920BB)
Hämatit	Fe_2O_3 159,69 g mol^{-1}	Eisen(III)oxid purum p. a.	Fluka 44955 (Charge: 234273883)
Goethit	α-FeOOH 88,85 g mol^{-1}	Eisen(III)oxihydroxid	Herstellung gemäss Schwertmann und Cornell (2000)
Akaganeit	β-FeOOH 88,85 g mol^{-1}	Eisen(III)oxihydroxid	Herstellung gemäss Schwertmann und Cornell (2000)

Tab. 8 Liste der mit Raman-Spektroskopie untersuchten Eisenoxide und Eisenhydroxide

Referenz-spektren Magnetit Fe_3O_4	**Eigene Messung**	**Oh et al. (1998: 63)**	**De Faria et al. (1997: 875)**	**Bersani et al. (1999: 358)**	**Neff et al. (2004: 742)**
Raman-Streuung	302		302	311	308
			513		
	524				
		532	534		
	540			541	542
	667	**667**	**663**	**666**	**669**

Die jeweils stärksten Linien sind fett.

Tab. 9 Linienschwerpunkte der Raman-Linien des Magnetits. Vergleich der eigenen Messergebnisse mit denjenigen anderer Autoren, Linienverschiebung in cm^{-1}

Referenzspektren Hämatit α-Fe_2O_3	**Eigene Messung**	**Thierry et al. (1991: 275)**	**De Faria et al. (1997: 874)**	**Oh et al. (1998: 63)**	**Bersani et al. (1999: 357)**	**Neff (2003: 74)**
Raman-Streuung	**226**	225	**225**	**226**	**227**	**223**
	245	247	247	245	246	241
	293		**293**	**292**	**294**	**289**
		299	299		300	
	411	**412**	412	411	413	404
	497	500	498	497	499	494
	612	613	613	612	613	604
	659				659	
					818	
					1049	
					1103	
	1318				1318	**1310**

Die jeweils stärksten Linien sind fett.

Tab. 10 Linienschwerpunkte der Raman-Linien des Hämatits. Vergleich der eigenen Messergebnisse mit denjenigen anderer Autoren, Linienverschiebung in cm^{-1}

Referenzspektren Goethit α-FeOOH	**Eigene Messung**	**Oh et al. (1998: 63)**	**De Faria et al. (1997)**	**Bersani et al. (1999: 359)**	**Neff et al. (2004: 742)**	**Nauer et al. (1985: 820)**
Raman-Streuung	168					
		205			206	
	249	247	243	247	247	
	302	**300**	299	300	**301**	**299**
	386	**386**	**385**	**386**	**388**	**397**
	419	418			416	
	483	481	479	483	482	479
	552	549	550	549	552	550
			685		685	685
			993			
					1003	1003

Die jeweils stärksten Linien sind fett.

Tab. 11 Linienschwerpunkte der Raman-Linien des Goethits. Vergleich der eigenen Messergebnisse mit denjenigen anderer Autoren, Linienverschiebung in cm^{-1}

Korrosion eines Eisenfundes beteiligt ist. Eine Umwandlung des Akaganeits in ein stabiles Korrosionsprodukt wäre wünschenswert. Eine Umwandlung ist aber wegen der grossen Chloridkonzentrationen, wie sie bei der Entsalzung gemessen werden, unwahrscheinlich (vgl. Kapitel 1.2.2).

In Abb. 33 werden Aufnahmen der gepressten Proben vor der Behandlung im Plasma gezeigt. Abb. 34 zeigt die Proben nach der Plasmabehandlung. Die Bedingungen im Plasmaofen (Vorvakuum und Erwärmung) könnten zum Wasserentzug der Proben führen, das Wasserstoffplasma zu deren Reduktion.

Für eine Reihe von Eisenoxiden und -hydroxiden wurden die Farben anhand von Farbtafeln definiert (Schwertmann und Cornell 2000: Tafeln XV und XVI). Hier ist eine Farbänderung nach der Plasmabehandlung deutlich.

Referenzspektren Akaganeit β-FeOOH	Eigene Messung	Oh et al. (1998: 63)	Boucherit et al. (1989: 53) und (1991: 499)	Nauer et al. (1985: 820)	Neff (2003: 76)
Raman-Streuung	**311**	**314**		330	**311**
	391	**380**	**400**	415	**390**
					497
	539	549			537
					610
	722	722	**725**	**745**	**722**
					910
					1160
					1395

Die jeweils stärksten Linien sind fett.

Tab. 12 Linienschwerpunkte der Raman-Linien des Akaganeits. Vergleich der eigenen Messergebnisse mit denjenigen anderer Autoren, Linienverschiebung in cm^{-1}

Für jede Probe wurde vor der Plasmaeinwirkung ein Raman-Spektrum gemessen. Die Lage der gemessenen Raman-Streulinien ist in Tab. 9–12 in der Spalte «Eigene Messung» angegeben und wird früheren Ergebnissen gegenübergestellt. Als Einheit der Raman-Linien wird die Wellenzahl (cm^{-1}) gewählt. Es handelt sich um die Linienverschiebung gegenüber der anregenden Laserlinie. Die starken Raman-Linien sind in Tab. 9–12 jeweils kursiv dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den vorliegenden Ergebnissen und Werten anderer Autoren liefert einen zuverlässigen Satz von Referenzlinien für die weiteren Untersuchungen.

Dann erfolgt für jede Probe die Behandlung im Standard-Wasserstoff-Plasma (Plasmalauf Nr. 1517b). Anschliessend werden erneut Raman-Spektren gemessen, und zwar an jeder Probe jeweils 4 Tage und 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Für eine Probe werden also drei Spektren aufgezeichnet, die jeweils in einer Abbildung gezeigt werden. Diese Raman-Spektren sind in Abb. 35–38 angegeben.

In Tab. 9–12 sichert die gute Übereinstimmung der Linienschwerpunkte der eigenen Messung mit den Ergebnissen früherer Autoren die Identifizierung der Proben. Da keine Störlinien auftreten, bestätigt sich der hohe Reinheitsgrad der verwendeten Chemikalien. Ebenso bestätigt sich, dass die Raman-Parameter so gewählt waren, dass während der Messung keine chemischen Veränderungen auftraten. Damit liegt ein verlässlicher Satz von Referenzlinien und Plasmaparametern vor. Das gilt auch für die im Chemielabor des SLM gefertigten Verbindungen. In Abb. 35–38 zeigt die Kurve I jeweils die charakteristischen Raman-Linien vor der Plasmabehandlung. Nach der Plasmabehandlung ist bei drei der vier Proben deutlich eine Oberflächenveränderung zu erkennen, vergleiche Kurven II und III in Abb. 36–38. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten[43]:

Magnetit (Eisen(II/III)oxid, Fe_3O_4)

In Abb. 35, Kurve I wird das Magnetit-Referenzspektrum gezeigt. Die Kurven II und III zeigen ebenfalls Magnetit. Daraus kann gefolgert werden, dass unter den verwendeten Plasmabedingungen und bei begrenzter Laserleistung im Raman-Spektrometer Magnetit eine stabile Verbindung darstellt. Für die archäologischen Funde wäre zu folgern, dass Magnetit, das II/III-wertige Eisenoxid, ein stabiles Korrosionsprodukt ist. Erst bei viel stärkerer Erwärmung einer Probe im Laserfokus wurde von Shebanova und Lazor (2003) eine Oxidation beobachtet.

Hämatit (Eisen(III)oxid, α-Fe_2O_3)

In Abb. 36, Kurve I, wird das linienreiche Referenzspektrum für Hämatit gezeigt. Die hier gemessenen Linienschwerpunkte stimmen mit entsprechenden Werten aus den früheren Arbeiten überein (vgl. Tab. 10). Auffällig sind jetzt die Kurven II und III, gemessen nach der Plasmabehandlung. Ihr Aussehen entspricht dem von Magnetitspektren. Somit ist zu folgern, dass im Plasma III-wertiges Eisen im Hämatit in II/III-wertiges Eisen des Magnetits umgewandelt wird. Dies ist ein direkter Beweis dafür, dass im Wasserstoffplasma die chemische Reduktion stattgefunden hat. Auch nach längerer Lagerung unter normalen Raumbedingungen wurde Magnetit gemessen (vgl. Kurve III).

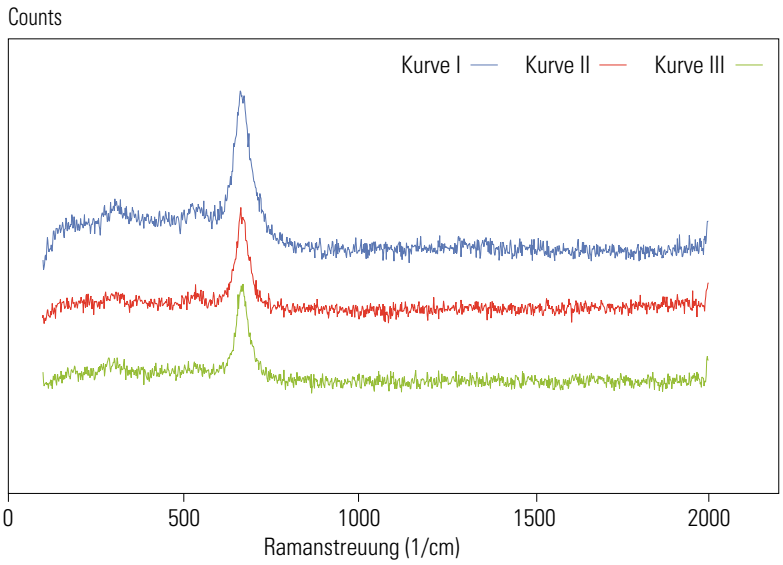


Abb. 35 Raman-Spektren des Magnetits, Fe_3O_4. Kurve I: vor der Plasmabehandlung; Kurve II: vier Tage nach der Plasmabehandlung; Kurve III: 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Raman-Parameter: Laser 633 nm, für Kurve I 84 µW im Laserfokus, für Kurven II und III je 33 µW, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

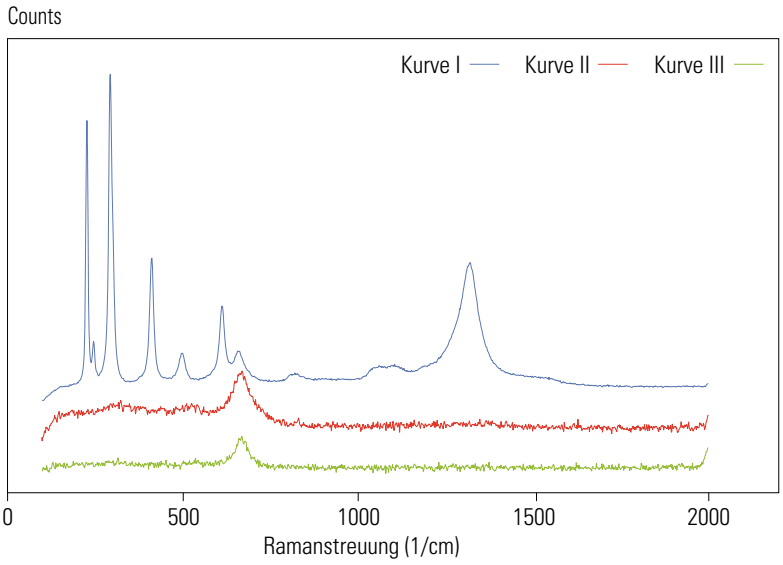


Abb. 36 Raman-Spektren, gemessen an einer Hämatitprobe, α-Fe_2O_3. Kurve I: Hämatit-referenzspektrum, gemessen vor der Plasmabehandlung; Kurve II: vier Tage nach der Plasmabehandlung; Kurve III: 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Die Kurven II und III zeigen den Wechsel zum Magnetitspektrum (vgl. Abb. 35). Der Übergang vom III-wertigen zum II/III-wertigen Eisen ist eine Reduktion. Raman-Parameter: Laser 633 nm, für die Kurven I–III 33 µW Laserleistung im Fokus, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

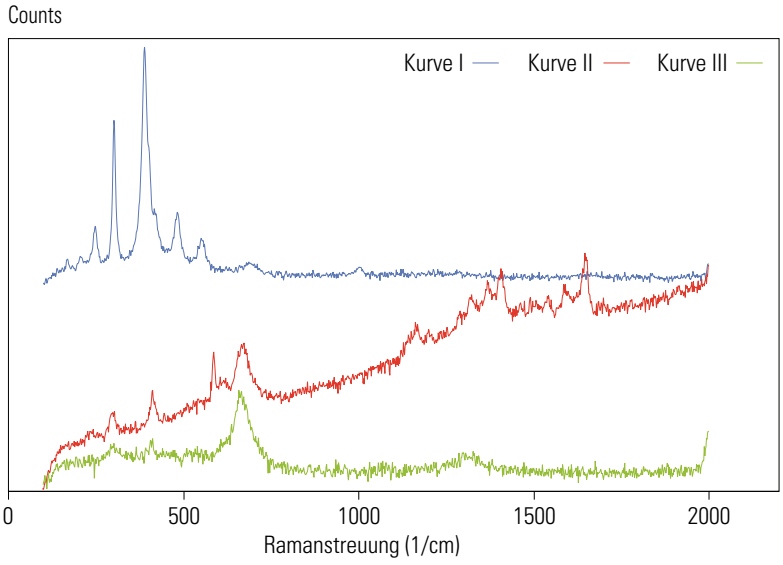


Abb. 37 Raman-Spektren von Goethit, α-FeOOH, gemessen an einer im SLM hergestellten Probe. Kurve I: vor der Plasmabehandlung, Kurve II: vier Tage nach der Plasmabehandlung; Kurve III: 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Die Kurve I zeigt die bekannten Linien des Goethits (siehe Tab. 11); zur Kurve II siehe die Erläuterungen im Text; die Kurve III enthält wohl einen geringen Anteil Hämatit, besonders tritt aber Magnetit auf. Raman-Parameter: Laser 633 nm, für die Kurven I–III 33 µW Laserleistung, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

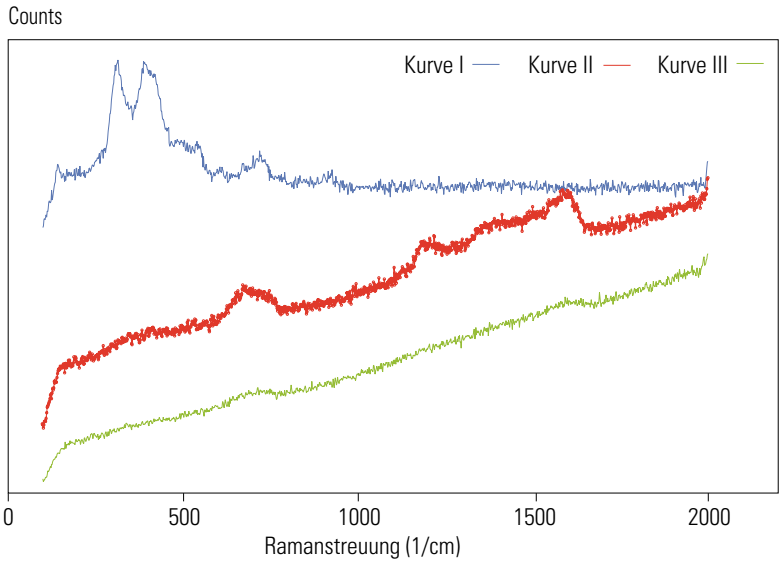


Abb. 38 Raman-Spektren von Akaganeit. Kurve I: vor der Plasmabehandlung; Kurve II: vier Tage nach der Plasmabehandlung; Kurve III: 40 Tage nach der Plasmabehandlung. Raman-Parameter: Laser 633 nm, für die Kurven I–III 33 µW Laserleistung, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

Goethit (α-FeOOH)

Die Goethitprobe wurde im Labor gemäss der Vorschrift von Schwertmann und Cornell (2000) hergestellt (vgl. Anhang 8.1). Das Referenz-Raman-Spektrum vor der Plasmaeinwirkung wird in Abb. 37 gezeigt, die Linienschwerpunkte werden in Tab. 11 angegeben. In Tab. 11 ist die Übereinstimmung mit den Literaturwerten dokumentiert. Darauf soll wegen der im Plasma induzierten Spektrumveränderung besonders hingewiesen werden.

Nach der Behandlung im Plasma treten in der Kurve II, gemessen nach vier Tagen, Raman-Linien geringerer Intensität auf leicht ansteigendem Untergrund auf. Bei den kleineren Linien bei etwa 300 und 420 cm^{-1} mag es sich um Reste der grössten Goethitlinien handeln, bei etwa 660 cm^{-1} in Kurve II handelt es sich möglicherweise um das später noch ausgeprägter auftretende Magnetit. Die Gruppen bei 1150, 1400 und 1650 cm^{-1} und die Linie bei 589 cm^{-1} wurden hier nicht identifiziert. Sie entsprechen nicht den Linien bekannter Korrosionsprodukte wie Lepidokrokit (γ-FeOOH) und Maghemit (γ-Fe_2O_3) (Neff 2003: 74–76,) oder Feroxyhit (δ-FeOOH) (Oh et al. 1998: 63, Boucherit et al. 1989: 53) und Ferrihydrit (Mazetti und Thistlethwaite 2002: 106 f.). Die geringere Linienintensität mag für den Übergang in einen weniger geordneten Zustand sprechen (vgl. Dünnwald und Otto 1989: 1170 f., dort werden vergleichbare Spektren von Hydroxiden gezeigt).

Weiterhin kann man schliessen, dass der in der Kurve II gezeigte Zustand zu einem nichtstabilen Produkt gehören muss, denn die Raman-Nachmessung nach 40 Tagen (Kurve III) lieferte mit dem Auftreten der intensiven Magnetitlinie Hinweis für diese erneuerte Umwandlung. Die Linien bei 1300 cm^{-1} und die Linien geringerer Intensität im unteren Wellenzahlbereich der Kurve III sind möglicherweise auch dem Hämatit zuzuordnen. Dann wären sie durch Dehydration von Goethit entstanden (siehe Kapitel 3.6.2, S. 42).

Eine Umwandlung von Goethit zu Magnetit bei einer Lagerung in sauerstofffreiem Stickstoff wurde bereits von Schwarz beobachtet (Schwarz 1972: 662), der die Reaktion einer Reduktion zuschrieb. Eine Instabilität von Goethit wurde auch von Berner (1969: 272) beschrieben. Dieser zeigte, dass sich Goethit bereits bei Temperaturen um 40 °C durch Dehydration zu Hämatit wandeln kann. Es kann sich bei den hier dokumentierten Umwandlungen also um eine Reduktion und/oder eine thermodynamische Instabilität handeln.

Akaganeit β-FeOOH

In Abb. 38, Kurve I, wird das Spektrum des Akaganeits (β-FeOOH) gezeigt. Die Herstellung der Probe geschah gemäss der Vorschrift von Schwertmann und Cornell (2000) (vgl. Anhang 8.1). Die gute Übereinstimmung der Linienschwerpunkte mit den früheren Werten zeigt Tab. 12. Auch hier ist die Reinheit des Spektrums auffällig.

Die Behandlung im Wasserstoffplasma bewirkt eine Spektrumsveränderung (siehe Kurve II). Die Raman-Linien verschwinden in noch stärkerem Masse als in Abb. 36. Dafür tritt ein anwachsender Untergrund auf. Ein breites Band ist im Bereich von 650–700 cm^{-1} zu erkennen, möglicherweise ist es Magnetit zuzuordnen. Weitere Bänder sind bei 1150 und 1600 cm^{-1} zu erkennen (Kurve II), sie können keiner Phase zugeordnet werden. Alle diese Bänder erscheinen im Lauf der Zeit noch breiter und weniger ausgeprägt (vgl. Kurve III). Hier findet also kein eindeutiger Übergang der ungeordneten Phase in Magnetit statt, wie es Abb. 36 und 37 darstellen.

Die Einwirkung von Plasma und Rezipientenbedingungen auf einige Korrosionsprodukte konnte demonstriert werden. Magnetit scheint bei einer begrenzten Laserleistung von ≤100 µW ein stabiles Produkt zu sein. Auch der Wasserentzug in Goethit erscheint möglich. Die Ergebnisse bei Akaganeit sind am wenigsten schlüssig.
Es ist bekannt, dass sich Akaganeit bei höheren Temperaturen in Hämatit umwandelt. Wann dieser Prozess einsetzt und welche Zwischenprodukte dabei entstehen, ist Inhalt verschiedener Arbeiten.
Beim Erhitzen von Akaganeit auf 120 °C unter normalem Druck beobachtete Keller (1969: 103), dass das Adsorptionswasser entweicht. Auch Naono et al. (1982: 321 f.) zeigten, dass die Dehydration von β-FeOOH bereits bei Temperaturen unter 100 °C einsetzt, es jedoch erst bei Temperaturen um 200 °C zur Bildung eines Zwischenproduktes zwischen β-FeOOH und α-Fe_2O_3 kommt. Bei den gewählten Plasmaparametern mit einem Druck von etwa 25 Pa und einer Temperatur von etwa 80 °C ist eine Dehydration nicht auszuschliessen. Stahl et al. (2003: 2573) zeigten hingegen auf, dass bei Wärmebehandlungen unter Normalbedingungen und Temperaturen unterhalb von 175 °C keine Veränderung der Kristallstruktur des Akaganeits zu erwarten ist. Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C beobachtete Gonzalez-Calbet (1982: 46) γ-Fe_2O_3 als Zwischenprodukt. Eine vollständige Umwandlung von Akaganeit zu α-Fe_2O_3 wurde von Chambaere und De Grave erst bei Temperaturen ab 310 °C beobachtet (1985: 177). Ab 175 °C beobachteten die Autoren jedoch die Bildung einer neuen Phase, die als «quasi-amorphous intermediate phase» (quasi amorphes Zwischenprodukt) bezeichnet wird und deren strukturelle sowie magnetische Eigenschaften sich deutlich von Akaganeit unterscheiden. Auch Naono et al. (1982: 322) fanden, dass sich β-FeOOH ab Temperaturen um 200 °C nicht mehr mittels Röntgendiffraktion bestimmen lässt. Sie beschreiben jedoch, dass es sich hierbei nicht um eine amorphe Phase handelt, sondern dass sich vielmehr ultrafeine Kristalle bilden.
Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beschreibung des Zwischenproduktes β-Fe_2O_3 (Howe und Gallagher 1975, Paterson et al. 1982) und die Beschreibung einer röntgenamorphen Phase bei Rukusev et al. (1971). Allen Arbeiten ist gemeinsam, dass die beobachteten Umwandlungsprozesse nur bei deutlich höheren Temperaturen als den hier gewählten Plasmaparametern einsetzten. Raman-Vergleichsspektren liegen keine vor.

4.3.2 Analyse von Korrosionsprodukten bei Objekten und Beurteilung der Tiefenwirkung des Plasmas

Nachdem die Wirkung des Wasserstoffplasmas auf Presslinge ausgewählter Eisenoxide aufgezeigt werden konnte, ist in der Folge die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf archäologische Eisenobjekte von grossem Interesse, denn bisher stand ein Nachweis der Plasmaeinwirkung auf die originalen Fundstücke mit Raman-Spektroskopie noch aus.

Abb. 39 Säge aus Stans, Dorfplatz (Fund Nr. 3.1), Übersicht (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 2).

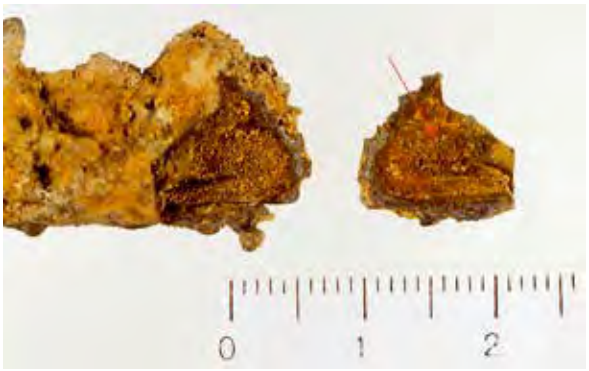


Abb. 40 Säge aus Stans, Dorfplatz (Fund Nr. 3.1), vergrösserter Ausschnitt mit Fragment, der Pfeil bezeichnet die Messstelle.

Zunächst wurde eine Säge mit dem Fundort Stans, Dorfplatz (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 2), untersucht. An einer Stelle des Objekts war ein Fragment abgeplatzt, vermutlich durch Volumenzunahme während der Korrosionsvorgänge nach der Ausgrabung (vgl. Abb. 39 und 40).
Eine Untersuchung der Korrosionsprodukte dieser Bruchstelle erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. Das Ergebnis wird in Abb. 41, Kurve I, gezeigt. Durch den Vergleich mit Abb. 38, Kurve I, ist ersichtlich, dass es sich hierbei um ein Akaganeitspektrum handelt. Dann wurde das Fragment in gleicher Weise wie vorher der Pressling aus Akaganeit einer Behandlung im Wasserstoffplasma unterzogen. Während der Plasmabehandlung lag das Fragment mit der Akaganeitschicht nach oben weisend im Rezipienten, und die Plasma-Grenzschicht berührte diesen Bereich. Eine zweite Raman-Untersuchung folgte 16 Tage nach der Plasmabehandlung. Das Ergebnis zeigt

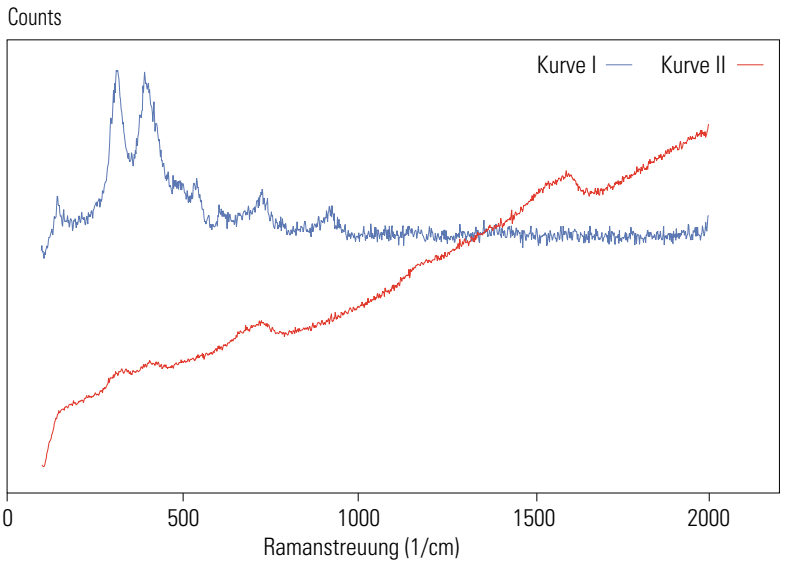


Abb. 41 Raman-Spektren eines kleinen Fragments der Säge aus Stans (Fund Nr. 3.1). Kurve I: vor der Plasmabehandlung; Kurve II: nach der Behandlung im Wasserstoffplasma. Raman-Parameter: Laser 633 nm, die Kurven I und II wurden bei jeweils 84 µW im Fokus aufgezeichnet. Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

Abb. 42 Säge aus Stans (Fund Nr. 3.1), Ausschnitt mit Teilfreilegungen. Die Pfeile zeigen auf die zwei Messbereiche A und B, wo die Raman-Untersuchungen durchgeführt wurden (vgl. Abb. 43 und 44).

Abb. 41, Kurve II. Diese Kurve lässt sich mit den Kurven II und III in Abb. 38 vergleichen. Wie im Versuch mit dem Akaganeit-Pressling erschienen die Raman-Linien in der Kurve II nach der Plasmabehandlung wesentlich kleiner und verbreitert. Sie liegen aber an der gleichen Stelle im Spektrum wie in Abb. 38 die Kurven II und III. Es mag eine vergleichbare Umwandlung von kristallinem Akaganeit in eine weniger geordnete Phase zu beobachten sein (vgl. auch Dünnwald und Otto 1989).

Es wurden weitere Untersuchungen an der Säge durchgeführt, die in Abb. 39 und 40 dargestellt ist. Abb. 42 zeigt einen vergrösserten Ausschnitt, in dem zwei Messstellen A und B bezeichnet sind. Im Bereich dieser Messstellen wurde die Korrosionsschicht bis zur «originalen Oberfläche» abgetragen. Dazu diente ein Mikrofeinstrahlgerät unter Benutzung von Glasperlen der Grösse ≤50 µm. Das Raman-Spektrum der Stelle A vor der Plasmabehandlung zeigt Abb. 43, Kurve I. Die Messstelle B liegt ebenfalls im Bereich der originalen Oberfläche. Auch hier wurde vor der Plasmaanwendung gemessen. Dieses Raman-Spektrum ist in Abb. 44, Kurve I, abgebildet.

Wegen der Unebenheiten der Objektoberfläche konnte das Raman-Spektrometer zunächst nicht so nahe wie vorher an das Objekt gebracht und deshalb nur mit 50-facher Vergrösserung gearbeitet werden. Der Vergleich der Kurven I in Abb. 43 und 44 mit den Referenzspektren (vgl. S. 57) zeigt im ersten Fall Hämatit und im zweiten Fall Magnetit im Bereich der originalen Oberfläche und vor der Plasmabehandlung.

Dann folgte die Plasmabehandlung der Säge im reinen Wasserstoffplasma. 16 Tage später wurden an beiden Messstellen erneut Raman-Spektren gemessen. Das Ergebnis sind die Messkurven II in Abb. 43 und 44. Beide Male wurden Magnetitlinien gemessen.

Die Ergebnisse, die an diesem archäologischen Objekt gewonnen wurden, zeigen den gleichen Befund wie

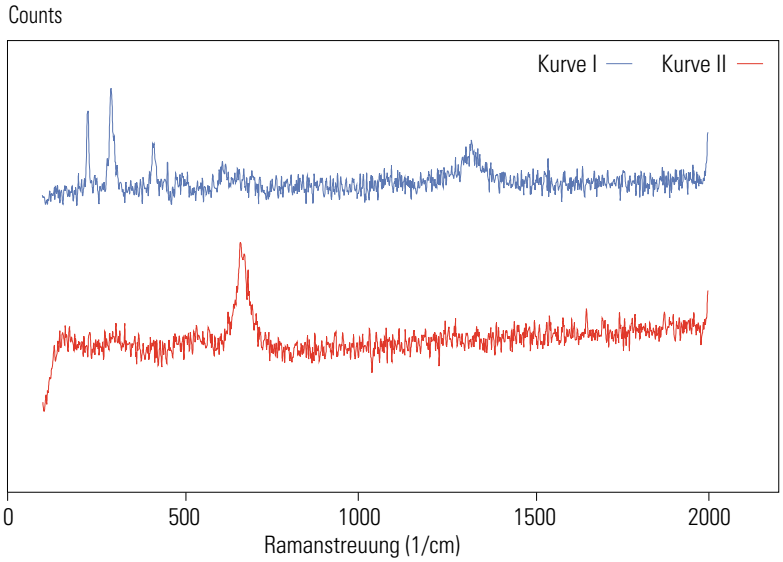


Abb. 43 Raman-Spektren der freigelegten Oberfläche der Säge aus Stans (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 2). Messstelle A der Abb. 42. Kurve I: vor der Plasmabehandlung; Kurve II: nach der Behandlung in reinem Wasserstoffplasma. Raman-Parameter: Laser 633 nm, Kurve I und II je maximal 195 µW im Fokus, Objektiv 50×, Filter 1,0. Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

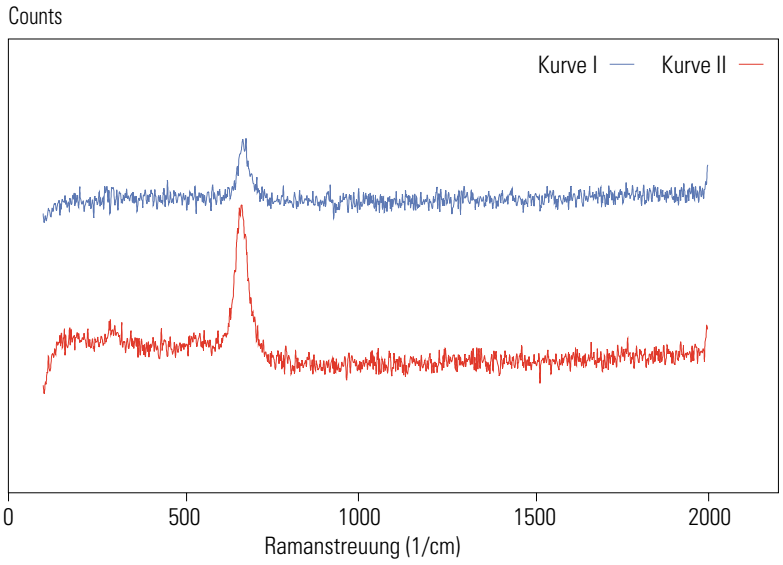


Abb. 44 Raman-Spektren der freigelegten Oberfläche der Säge aus Stans, Messpunkt B der Abb. 42. Kurve I: vor der Plasmabehandlung; Kurve II: nach der Behandlung in reinem Wasserstoffplasma. Raman-Parameter: Laser 633 nm, Kurve I und II je 84 µW im Fokus, Objektiv 100×, Filter 0,6 Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

die Ergebnisse der Pulverpresslinge: Abb. 43 entspricht Abb. 36 und Abb. 44 entspricht Abb. 35. Hämatit kann im Plasma zu Magnetit reduziert werden, dagegen bleibt ursprünglich vorhandener Magnetit unter den genannten Laserparametern Magnetit.
Damit ist im Fall des Hämatits die Reduktion einer Oberflächenschicht im Wasserstoffplasma für einen archäologischen Fund nachgewiesen.

Tiefenwirkung des Plasmas

Es ist von Interesse, die Eindringtiefe des Plasmas festzustellen. Bei den Pulverproben wurde im Plasma eine Farbänderung beobachtet. Beim Ritzen mit einer Nadel zeigte sich, dass es sich hierbei um einen oberflächlich auftretenden Effekt handelte. Bei der Untersuchung der Querschliffe von römischen Nägeln (vgl. Kapitel 4.2) wurde durch die Plasmabehandlung eine Trennung zwischen der Korrosionsschicht und der Objektoberfläche bewirkt und durch Aufnahmen (Abb. 20, 22, 24 und 26) dokumentiert. Diese Trennung erweist sich als Erleichterung bei der mechanischen Freilegung der Objekte. Es sollte deshalb versucht werden zu klären, ob die im Plasma auftretende Reduktion bis zu dieser Tiefe (= Dicke der Korrosionsschicht) wirkt und somit zur Lockerung der Schichten beiträgt. Die Vorgehensweise bei der Freilegung der Tiefenschichten ist im Abschnitt 3.6.3 beschrieben.
Ein weiteres Objekt, dem metallografische Proben entnommen werden konnten, war ein fragmentiertes Messer (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 3). Das Objekt wurde zunächst ins Plasma gegeben und anschliessend freigelegt. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte deutlich später.

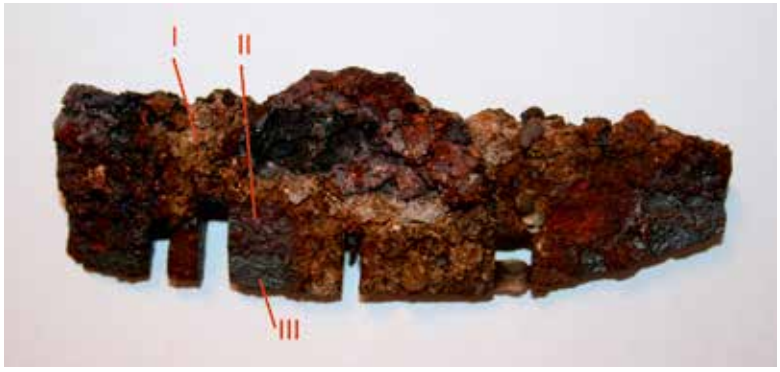


Abb. 45 Messerspitze (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Objekt Nr. 3). Die Dicke der äusseren Korrosionsschicht I beträgt etwa 3–5 mm, die Dicke der kompakteren Korrosionsschicht II oberhalb der originalen Oberfläche etwa 0,1–0,2 mm, die Stufe III entspricht der originalen Oberfläche.

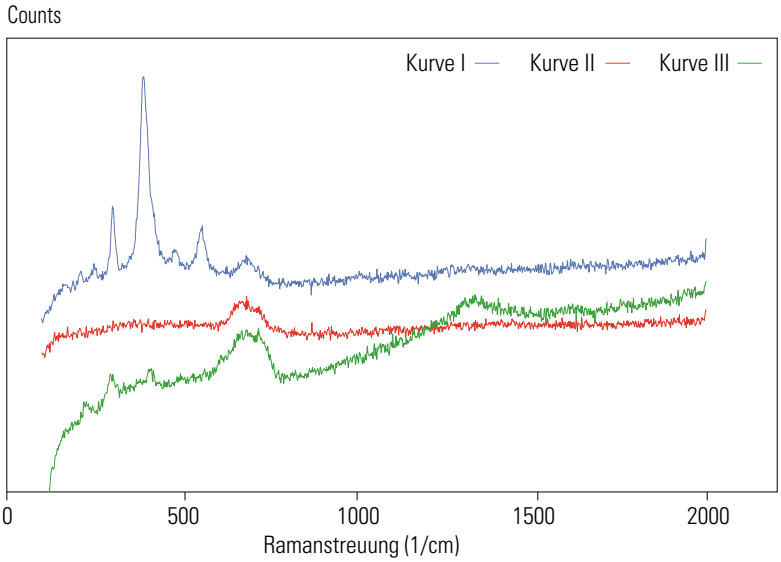


Abb. 46 Raman-Spektren des Objekts von Abb. 45 nach der Behandlung in reinem Wasserstoffplasma; Kurve I und II: gemessen in der Tiefe der originalen Oberfläche (Stufe III); Kurve III: gemessen im Bereich der äusseren Korrosionsschicht (Stufe I). Raman-Parameter: Laser 633 nm, Kurve I, II und III je 84 µW im Fokus Objektiv 100×, Filter 0,6, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

In Abb. 45 wird die Messerspitze nach der Entnahme von metallografischen Proben mit drei Freilegungsstufen gezeigt.

Die Raman-Spektren werden in Abb. 46 gezeigt. Im Bereich der originalen Oberfläche sind Korrosionsprodukte wie Goethit, Magnetit und etwas Maghemit nachweisbar (vgl. Kurven I und II). Der Nachweis von Magnetit ist aber nicht aussagekräftig, weil es sich um ursprünglich vorhandenen Magnetit oder aus Goethit nach Reduktion und Langzeitlagerung entstandenen Magnetit handeln kann (vgl. Abb. 37). Die Tatsache aber, dass Goethit auftritt, lässt vermuten, dass keine oder eine unvollständige Reduktion erfolgte. In der Schicht der äusseren Korrosion (Kurve III) wurde vor allem Maghemit (γ-Fe_2O_3) gesehen. Die für Maghemit typischen Linien liegen im Bereich 350, 500, 660 und 710 cm^{-1} (vgl. Boucherit et al. 1989: 53, De Faria et al. 1997: 876 und Neff 2003: 71–74).

In einem weiteren Versuch sollten auch für dieses archäologische Objekt Vergleichsspektren jeweils derselben Messstelle in den verschiedenen Schichten vor und nach der Plasmabehandlung gemessen werden, um festzustellen, ob ein Unterschied gegenüber der genannten Messung (Abb. 46) auftritt, bei der die Freilegung nach der Plasmabehandlung erfolgte.

Das Messer (Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 3) lag in zwei Fragmenten vor. Die neue Messung erfolgte am Fragmentteil mit dem Griff (vgl. Abb. 47). Hier wurden durch die Freilegung drei Stufen geschaffen: Stufe I im Bereich der äusseren Korrosion, Stufe II 2–4 mm tiefer im Bereich der kompakten Korrosion und Stufe III nochmals etwa 0,1–0,2 mm tiefer in der Gegend der ursprünglichen Objektoberfläche. Der in Abb. 47 gekennzeichnete Bereich A wurde vor und der Bereich B nach der Plasmabehandlung freigelegt.

Zuerst wurden mit dem Raman-Spektrometer im Bereich A ausgewählte Punkte anvisiert. Anschliessend erfolgte die Behandlung des Messergriffes im Wasserstoffplasma. Danach wurden an diesen Stellen erneut Raman-Spektren gemessen. Vor der Plasmabehandlung konnten vor allem Magnetit und Mischformen von Ma-

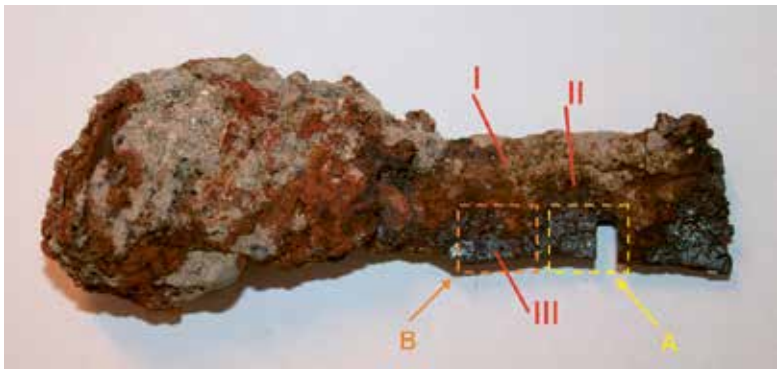


Abb. 47 Messer (Fund Nr. 15), Fragment mit Griff, stufenweise Freilegung im Bereich des Griffs. Der Bereich A wurde vor und der Bereich B wurde nach der Plasmabehandlung freigelegt. Die Dicke der äusseren Korrosionsschicht I beträgt etwa 2–4 mm, diejenige der kompakteren Korrosionsschicht II etwa 0,1–0,2 mm oberhalb der originalen Oberfläche, die Stufe III entspricht der originalen Oberfläche.

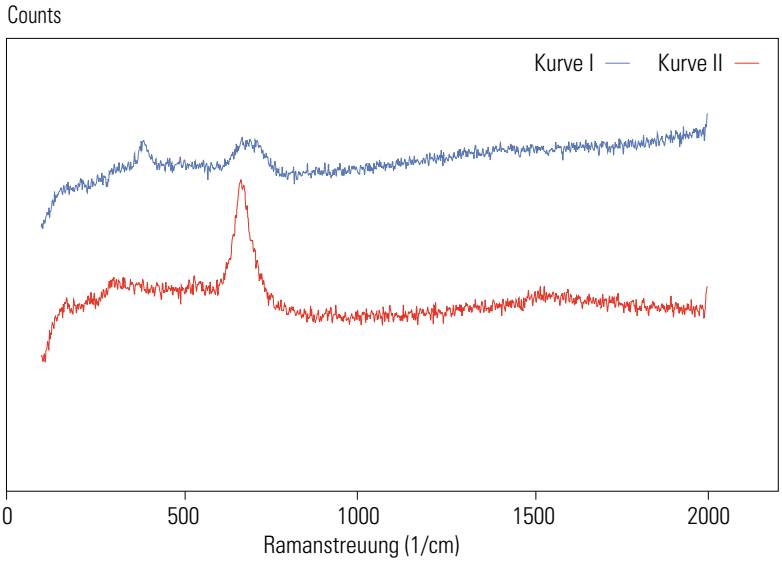


Abb. 48 Raman-Spektren eines Messpunkts im Bereich A der Abb. 47. Kurve I vor und Kurve II nach der Plasmabehandlung. Raman-Parameter: Laser 633 nm, Kurve I und II je 84 µW im Fokus, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

gnetit mit anderen Korrosionsprodukten gemessen werden. Abb. 48, Kurve I, zeigt ein solches Beispiel. Hier ist eine Mischung aus Magnetit vermutlich mit Maghemit und vielleicht etwas Goethit zu sehen. Nach der Plasmareduktion konnte an der gleichen Stelle ein reines Magnetitspektrum gemessen werden. Durch die Einwirkung des Wasserstoffplasmas im zuvor freigelegten Bereich tritt offenbar eine Reduktion ein.

Weitere Ergebnisse der Raman-Messung vor der Plasmaanwendung für zwei weitere Messpunkte im Bereich A zeigt Abb. 49, Kurve I und II. Hier sind im Bereich der originalen Oberfläche vor allem Magnetit (Kurve I) sowie eine Mischform von Magnetit und Hämatit (Kurve II) messbar.

Nach der Plasmabehandlung wurde die originale Oberfläche des Messers im Bereich B (vgl. Abb. 47) mittels Mikrofeinstrahl freigelegt. Sechs Tage nach der Plasmabehandlung erfolgten dort drei Raman-Messungen im Bereich der originalen Oberfläche. Vorherrschendes Korrosionsprodukt in Abb. 50 (Kurve I) ist Magnetit. In Kurve II und III konnten verschiedene Mischformen von Magnetit und Goethit gefunden werden.

Wie aus Abb. 50 ersichtlich ist, konnten in dem Bereich, der erst nach der Plasmabehandlung freigelegt wurde, vor allem Mischformen von Magnetit und Goetit gefunden werden. Der Nachweis von Magnetit ist nicht aussagekräftig, weil es sich um ursprünglich vorhandenen Magnetit dieser Tiefenschicht handeln kann. Die Tatsache, dass auch Goethit auftritt, lässt aber vermuten, dass keine oder nur eine unvollständige Reduktion erfolgte. Der freigelegte Bereich B liegt etwa 3–4 mm unterhalb der äusseren Korrosionsschicht (vgl. Abb. 47). Die reduktive Wirkung des Plasmas reichte also nicht bis zu dieser Tiefe.

Zusammenfassend betrachtet, lassen die hier vorgestellten Messergebnisse den Schluss zu, dass die im Plasma stattfindende Reduktion in der Regel nur an der Oberfläche eines Objekts erfolgt, nicht aber bis zur Tiefe der originalen Oberfläche des korrodierten Eisenobjekts zu wirken vermag.

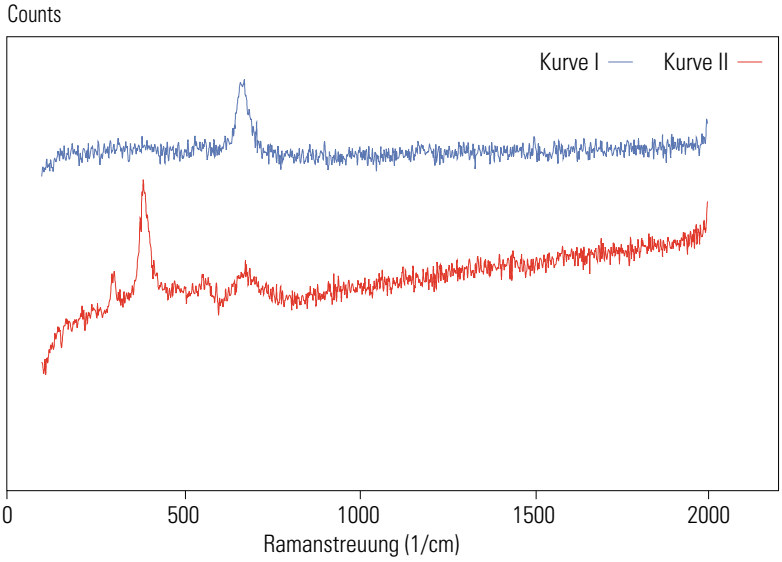


Abb. 49 Raman-Spektren, gemessen an zwei Punkten der freigelegten Oberfläche des Messers (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 3), im Bereich des Messbereichs A in Abb. 47. Kurve I und Kurve II vor der Behandlung im reinen Wasserstoffplasma. Raman-Parameter: Laser 633 nm, Kurve I und II je 84 µW im Fokus, Objektiv 100×, Filter 0,6, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

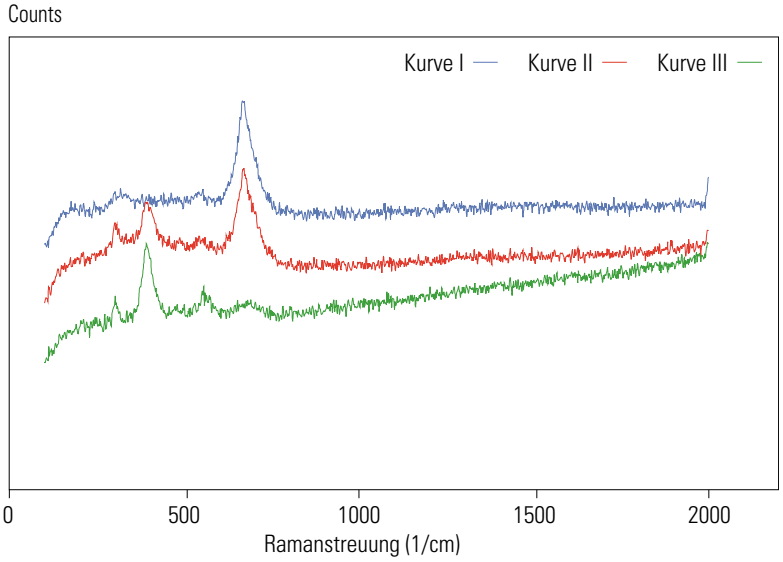


Abb. 50 Raman-Spektren, gemessen an drei Stellen der Oberfläche des Messers (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 3) im Bereich B der Abb. 47, der nach der Plasmabehandlung freigelegt wurde, Kurven I, II und III nach der Behandlung im reinen Wasserstoffplasma. Raman-Parameter: Laser 633 nm, Spektrum I, II und III je 84 µW im Fokus, Objektiv 100×, Filter 0,6, Aufnahmedauer pro Spektrum 30 Sekunden.

Daraus wäre zu schliessen, dass die festgestellte Lockerung im Plasma nicht durch eine Volumenänderung infolge chemischer Reduktion von Eisenoxiden zustande kommt.
Um dieses Resultat zu erhärten, wurden REM-Untersuchungen an Schliffen und Raman-Spektroskopie zur Identifizierung der Zusammensetzung der Schichten miteinander kombiniert (vgl. Abb. 19–30).

4.3.3 Analyse von Korrosionsprodukten bei metallografischen Proben

Wie oben beschrieben, standen mit einer Gruppe von 20 römischen Nägeln archäologische Eisenobjekte zur Verfügung, an denen metallografische Proben entnommen werden konnten. Die Einteilung von zunächst 16 der Nägel in drei Gruppen und die Behandlungen im Vakuumofen und im Wasserstoffplasma bzw. Wasserstoff-Argon-Plasma wurden in Kapitel 4.2 behandelt. Es sollte nun untersucht werden, ob die beobachtete Lockerung der äusseren Korrosionsschichten nach den Plasmabehandlungen mit einer messbaren Reduktion von Korrosionsprodukten einhergeht.
Zur Untersuchung der etwa 2 × 2 mm grossen Proben erwies sich die Raman-Spektroskopie mit 3 µm Auflösung als überaus geeignete Methode, da sie erlaubte, mehrere Messungen auf jedem Schliff durchzuführen. Es wurden zunächst die metallografischen Schliffproben von acht Nägeln mit dem Raman-Spektrometer eingehend untersucht. Diese beinhalten die Proben von fünf Nägeln, die

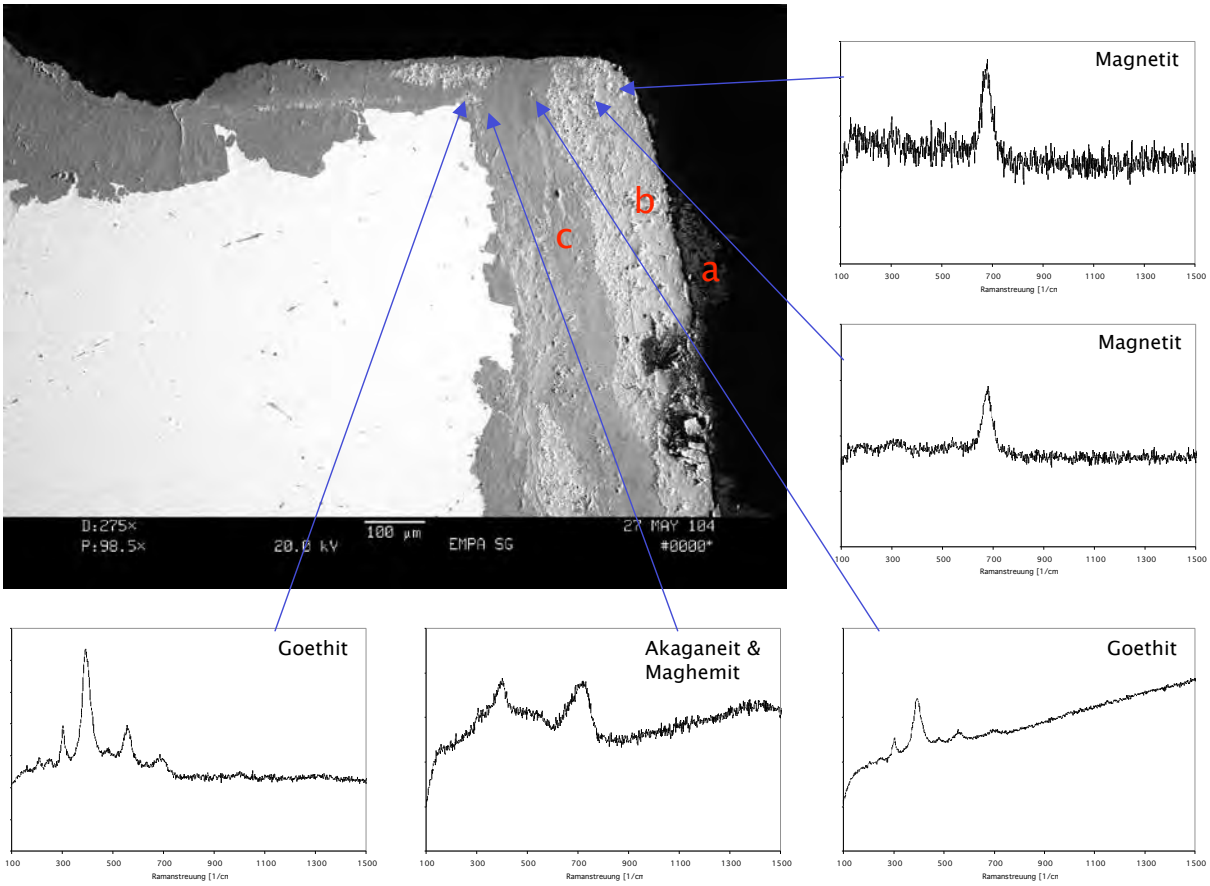


Abb. 51 Typische Korrosionsprodukte in metallurgischen Schliffproben römischer Nägel vor der Plasmabehandlung, hier der Nagel 99.9. Die Objektoberfläche rechts ist mit b gekennzeichnet, die äussere Korrosionsschicht mit a (hier nur noch wenig vorhanden), und c bezeichnet die innen liegende Korrosion. Links in Weiss ist der Metallkern gut sichtbar. Die Messkurven wurden mit dem Raman-Spektrometer ermittelt. Laser 633 nm, 100-fache Vergrösserung, Laserleistung <84,0 µW, Messzeit je Spektrum 30 Sekunden.

im reinen Wasserstoffplasma behandelt wurden, und die Proben von zwei Nägeln nach der Behandlung mit Wasserstoff-Argon-Plasma. Schliesslich wurden Proben eines Nagels untersucht, welcher nur im Vakuumofen getrocknet worden war. Von jedem Nagel wurde vor und nach der jeweiligen Behandlung (Plasma oder Trocknung) eine Probe entnommen, die in eine Trägersubstanz eingebettet und poliert (vgl. Kapitel 4.2) wurde. Die Schliffproben konnten nach der REM-Untersuchung ohne weitere Vorbereitung mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, zu sehen, welche Korrosionsprodukte in welchen Regionen der Eisennägel vorherrschen und wie sich die Korrosion gegebenenfalls durch die Plasmareduktion oder die Vortrocknung verändert. Weiterhin sollte überprüft werden, ob die zuvor beobachtete geringe Eindringtiefe der Reduktionswirkung (vgl. Kapitel 4.3.2) hier bestätigt wird. Eine Schwierigkeit bei der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen bestand darin, dass vor und nach der jeweiligen Behandlung nie die gleiche Probe untersucht werden konnte. Die Untersuchungen geschahen in der Weise, dass die Messungen vor und nach der Plasmabehandlung an zwei verschiedenen Proben desselben Nagels durchgeführt wurden. Für die Probenentnahme wurden mithilfe der Röntgenaufnahmen allerdings zwei Stellen des Nagels ausgewählt, die in einem vergleichbaren Korrossionszustand waren.

Es werden in den Schliffproben drei Messbereiche unterschieden: a) die äussere Korrosionsschicht, b) die originale Oberfläche und c) die innen liegende Korrosion nahe dem Metallkern (vgl. auch Abb. 51–54).

Betrachtet man die Summe aller durchgeführten Analysen vor der Plasmabehandlung, so ergibt sich das folgende Bild: In der äusseren Korrosionsschicht wurde primär Goethit gefunden. Im Bereich der sogenannten ehemaligen Oberfläche war Magnetit vorherrschend. Bei den innen liegenden Korrosionsprodukten wurden vor allem Goethit, aber auch Magnetit gemessen. Abb. 51 zeigt ein solches charakteristisches Messergebnis vor der Plasmabehandlung.

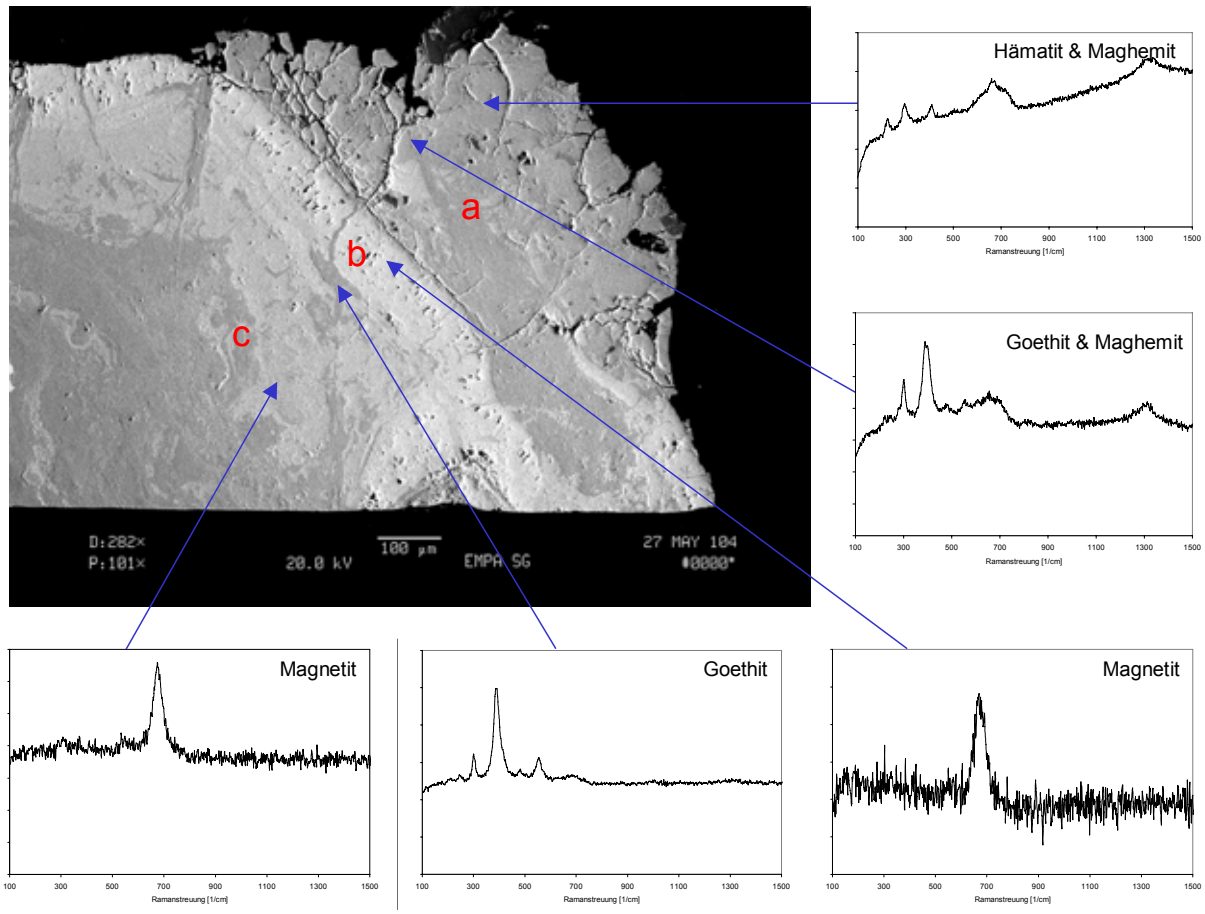


Abb. 52 Typische Korrosionsprodukte in Schliffproben nach der Behandlung im Wasserstoffplasma, hier die Probe 99.9c. Die Ergebnisse wurden mit dem Raman-Spektrometer ermittelt. Laser 633 nm, 100-fache Vergrösserung, Laserleistung maximal 84,0 µW, Messzeit je Spektrum 30 Sekunden.

In den Proben weiterer Nägel konnten zudem zahlreiche Mischformen und vereinzelt Lepidokrokit bestimmt werden.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wurden die Nägel dann in drei Gruppen unterteilt. Eine Gruppe wurde im Wasserstoffplasma behandelt, eine weitere Gruppe im Wasserstoff-Argon-Plasma und die dritte Gruppe im Vakuumschrank bei etwa 70 °C getrocknet. Nach diesen Behandlungen wurden erneut metallografische Proben entnommen und ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

In Abb. 52 wird ein exemplarisches Ergebnis der Nägel, welche im Wasserstoffplasma behandelt wurden, gezeigt. In der äusseren Schicht (a) sind Goethit, aber auch Maghemit und Hämatit messbar. Hier ist es durch die Einwirkung des Wasserstoffplasmas offenbar nicht zu einer Umwandlung von Goethit und Hämatit zu Magnetit oder zu einem nicht identifizierten Zwischenprodukt gekommen (vgl. Kapitel 4.3.1). Im Bereich der originalen Oberfläche (b) konnte weiterhin vor allem Magnetit gefunden werden und im Bereich der weiter innen liegenden Korrosion (c) konnten primär Goethit und Magnetit gefunden werden.

Nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma war eine Analyse der aussen liegenden Korrosionsschichten nicht möglich, da diese nach der Plasmabehandlung keine gute Haftung mehr aufwiesen und bei beiden untersuchten Proben bereits bei der Probenentnahme mittels Säge abfielen (vgl. Abb. 53 oben). Im Bereich der ehemaligen originalen Oberfläche (b) konnte vor allem Magnetit bestimmt werden. Weiter innen (c) wurden an Korrosionsprodukten vor allem Magnetit und Hämatit, aber auch Mischformen mit Goethit gefunden (vgl. Abb. 53).

Erwartungsgemäss bewirkte die Trocknung im Vakuumofen (bei einem Druck von etwa 500 Pa und 80 °C) keine Veränderung der Korrosionsprodukte. In Abb. 54 werden die Spektren von verschiedenen Messpunkten einer Probe gezeigt, welche nach der Trocknung des Nagels entnommen wurde.

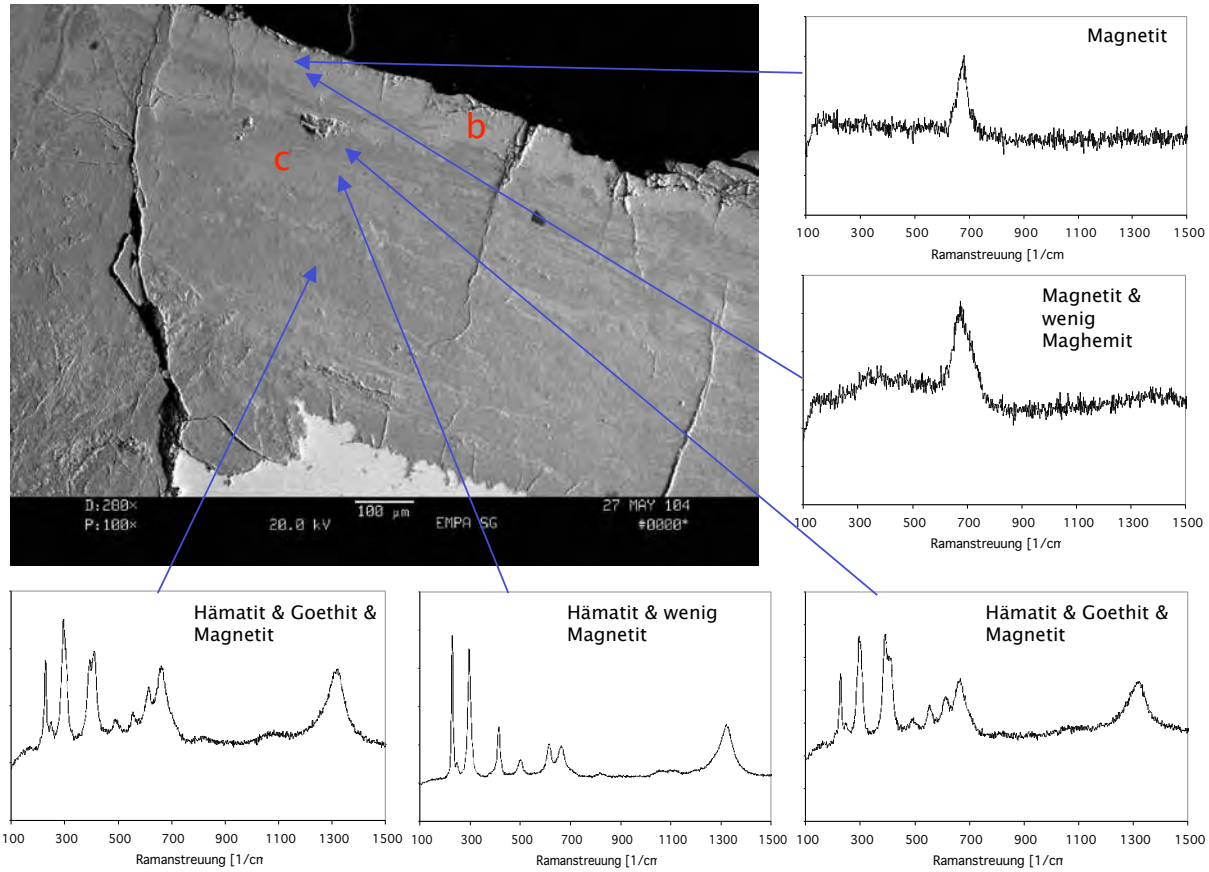


Abb. 53 Typische Korrosionsprodukte in Schliffproben nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma, hier als Beispiel die Probe 99.3b. Die Ergebnisse wurden mit dem Raman-Spektrometer ermittelt. Laser 633 nm, 100-fache Vergrösserung, Laserleistung maximal 84,0 µW, Messzeit je Spektrum 30 Sekunden.

Hier konnten im Bereich der äusseren Korrosionsschichten Goethit, im Bereich der originalen Oberfläche Magnetit und weiter innen Maghemit, Magnetit und Goethit gemessen werden. Diese Ergebnisse entsprechen den Messungen der Probe, die vor der Trocknung entnommen wurde. Es zeigte sich, dass durch die hier erfolgte Trocknung die Korrosionsprodukte offensichtlich nicht verändert wurden.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die metallurgischen Proben der römischen Nägel unter Wasserzufuhr (beim Sägen als Kühlung) und bei normalem Raumklima entnommen wurden. Wasser wurde weiterhin beim Schleifen der Proben verwendet. Es kann an dieser Stelle also nicht ausgeschlossen werden, dass beim Prozess der Probenherstellung eine Veränderung der Korrosionsprodukte erfolgte.

Es folgte daher ein Vergleich der an den Querschliffen römischer Nägel gewonnenen Ergebnisse mit den Messungen bei den stufenweise freigelegten mittelalterlichen Eisenfunden (vgl. Kapitel 4.3.2).

Bei beiden Gruppen bestand die originale Oberfläche der Objekte bereits im Fundzustand vorwiegend aus Magnetit. Wie anhand der Pulverproben aufgezeigt werden konnte, ist Magnetit im reinen Wasserstoffplasma ein stabiles Korrosionsprodukt (vgl. Abb. 35).

Da nach der Plasmabehandlung wiederholt Goethit und Hämatit in tiefer gelegenen Schichten messbar waren, kann daraus geschlossen werden, dass bei den hier angewendeten Behandlungsparametern keine tiefenwirksame Reduktion stattfand. Die Reduktion scheint vielmehr nur an unmittelbar frei zugänglichen Korrosionsprodukten einzutreten. Diese Ergebnisse zeigen auf, dass die erleichterte Freilegung nach der Plasmabehandlung nicht, wie bislang vermutet, durch einen Volumenschwund aufgrund einer Reduktion der Korrosionsprodukte begründet werden kann (Patscheider und Vepřek 1986, Vepřek 1990, Schmidt-Ott und Boissonnas 2002).

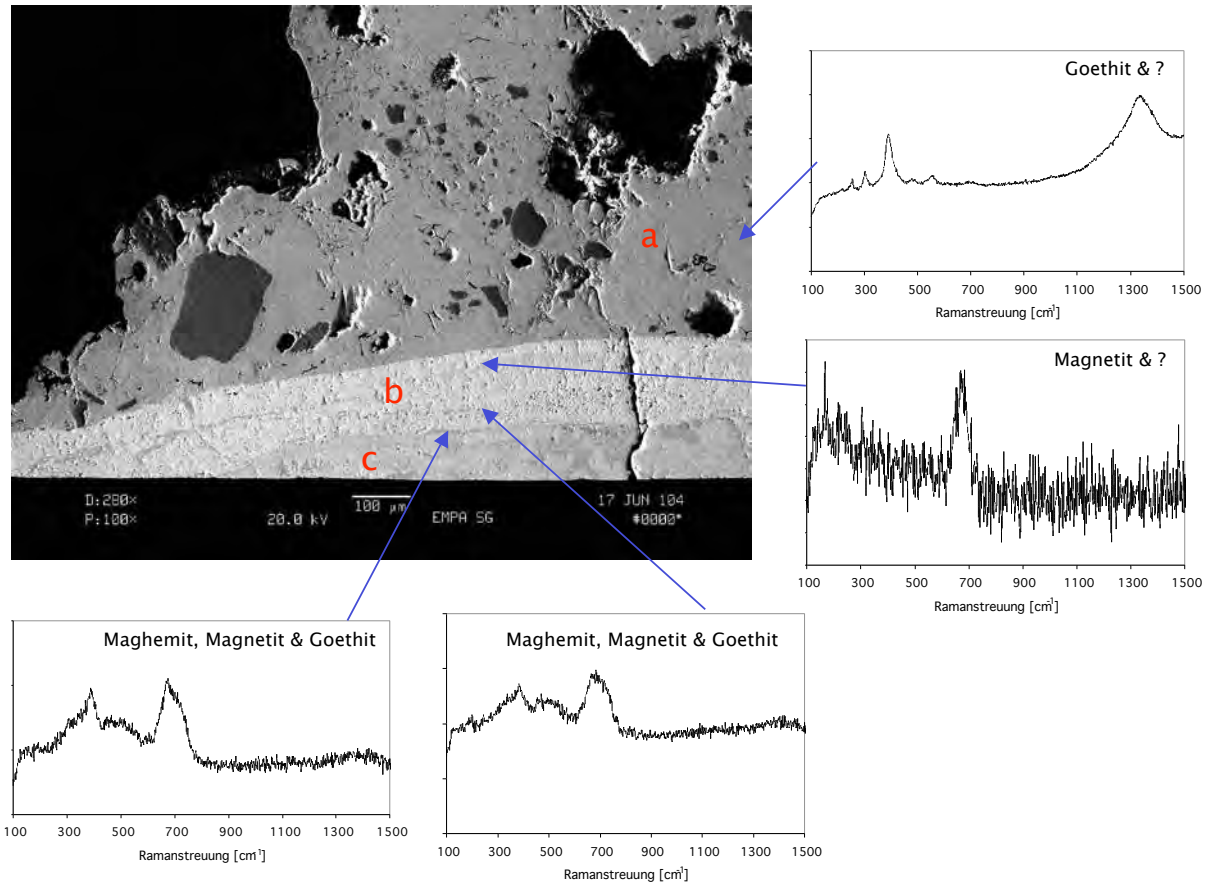


Abb. 54 Raman-Spektren an der Schliffprobe 99.16b nach der Trocknung im Vakuumofen. Die äussere Korrosionsschicht ist mit a und die Objektoberfläche mit b gekennzeichnet, c bezeichnet die innen liegende Korrosion. Die Ergebnisse wurden mit dem Raman-Spektrometer ermittelt. Laser 633 nm, 100-fache Vergrösserung, Laserleistung maximal 84,0 µW, Messzeit je Spektrum 30 Sekunden. Die Fragezeichen wurden für nicht zugeordnete Linien gesetzt.

4.4 Wirkung eines reinen Argonplasmas auf Eisenkorrosionsprodukte

Bei der Untersuchung der metallografischen Schliffe (Kapitel 4.2) und der Vergleichsstudie zur Freilegbarkeit plasmabehandelter Objekte (Kapitel 4.1) konnte gezeigt werden, dass die Plasmabehandlung auch bei Temperaturen von 70–100 °C bereits zu einer Erleichterung der Freilegung, bedingt durch eine Trennung der äusseren Korrosionsschicht von der originalen Oberfläche führt. Bislang wurde diese Freilegungserleichterung mit einem Volumenschwund, der durch die Reduktion im Plasma bedingt sei, in Verbindung gebracht. Nach der eingehenden Untersuchung von metallografischen Schliffen und stratigrafisch freigelegten Eisenobjekten (Kapitel 4.3.2 und 4.3.3) konnte die Reduktion in den Tiefenschichten jedoch nicht bestätigt werden. Die mittels Raman-Spektroskopie durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass im reinen Wasserstoffplasma und im Wasserstoff-Argon-Plasma eine Reduktion nur unmittelbar an der Oberfläche eintritt. Die für die Freilegung entscheidende Tiefenwirkung jedoch wird offenbar nicht durch eine Reduktion bewirkt.

Eine Untersuchung der Wirkung eines reinen Argonplasmas wurde in der Folge durchgeführt, da im Argonplasma keine Reduktion stattfindet. Ziel dieser Untersuchungen war es zu prüfen, ob auch die Behandlung im reinen Argonplasma bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine Freilegungserleichterung der korrodierten Eisenobjekte bewirken könnte. Neben der subjektiven Einschätzung der Freilegbarkeit wurden metallografische Proben vor und nach der Plasmabehandlung entnommen.

Zunächst wurden zwei der römischen Nägel (Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 1), Nagel. 99.12 und 99.17, in einem Argonplasma[44] behandelt.

Bei der Probenentnahme und der Aufbereitung der Proben wurde wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben vorgegangen.

Die Aufnahmen vor der Plasmabehandlung sind in Abb. 55 und 57 dargestellt. Vergleicht man diese mit

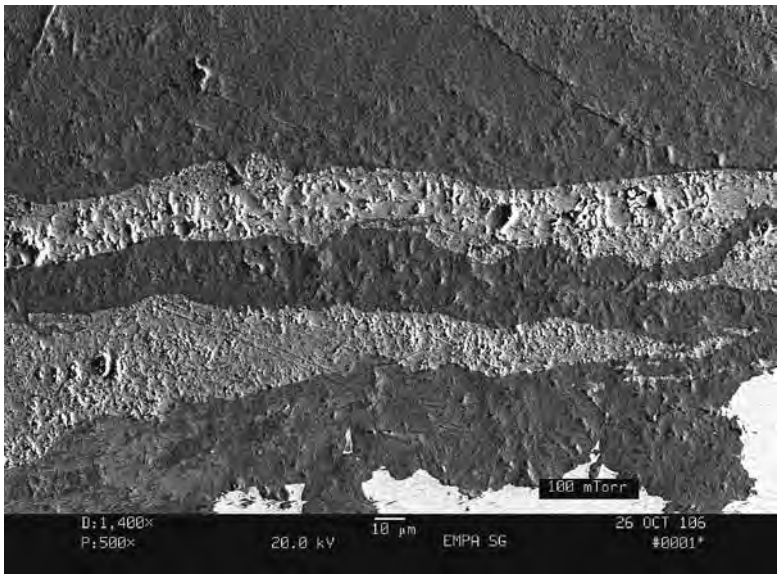


Abb. 55 Querschliff von Nagel 99.12. Die Probe wurde dem Nagel vor der Behandlung im Plasma entnommen. Das REM-Bild zeigt ein komplexes Korrosionsverhalten. Der Bereich der originalen Oberfläche (hellere Schichten) ist geteilt. Dazwischen und unterhalb ist eine dunklere Korrosionsschicht sichtbar, diese ist fest mit den helleren Schichten verbunden. Im oberen Bilddrittel befindet sich der dunkle Bereich der äusseren Korrosionsschicht. In Weiss am unteren Bildrand ist der Metallkern sichtbar.

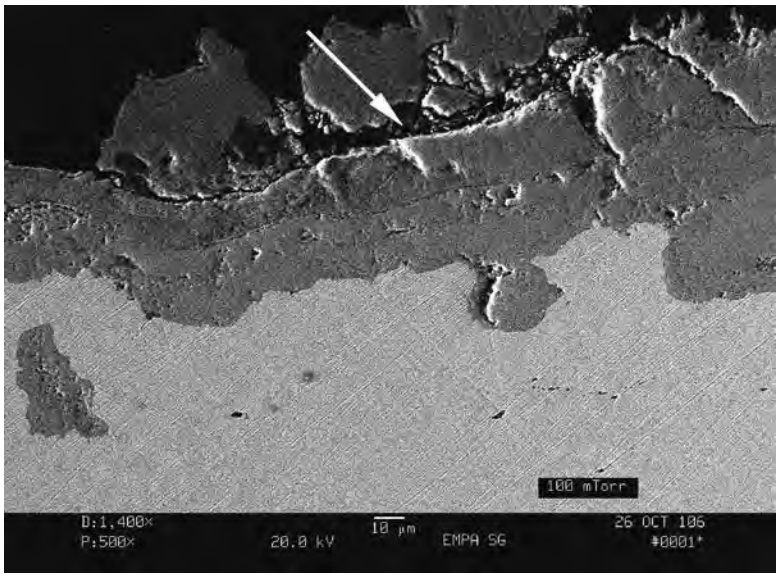


Abb. 56 Querschliff von Nagel 99.12, entnommen nach der Behandlung im Argonplasma. Hier lässt sich die Trennung der hier oben liegenden äusseren Korrosionsschicht von der originalen Oberfläche unten erkennen. Darunter befindet sich hell der Eisenkern. Die aussen liegende Korrosionsschicht hat sich bereits weitgehend gelöst (siehe Pfeil).

dem Zustand nach der Plasmabehandlung (Abb. 56 und 58), so wird ersichtlich, dass auch die Behandlung im reinen Argonplasma bei den untersuchten Nägeln eine Trennung der äusseren Korrosionsschicht von der originalen Oberfläche der Nägel bewirkte. Die Wirkung scheint demnach vergleichbar mit der eines reinen Wasserstoffplasmas (z. B. Abb. 20) oder der eines Gemischs von Wasserstoff und Argon (z. B. Abb. 26) zu sein.

Diese Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass hierbei kein durch den Wasserstoff induzierter chemischer Effekt vorliegt.

Die Wirkung des hochfrequenten Feldes (RF-Feldes) zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Plasmas im Volumen des Rezipienten wurde in Abschnitt 2.1 behandelt. Mit der benutzten Apparatur gelang es aber nicht, nur ein RF-Feld an die Elektroden anzulegen, ohne dass die Entladung gezündet wurde. Das RF-Feld dringt durch die Materie und erzeugt im Metall (mit beweglichen Elektronen) einen Leitungsstrom. Durch einen Nichtleiter fliesst ein sogenannter Verschiebestrom. Es werden die ortsfesten Ladungen im Takt des Feldes im Molekül bewegt. Daraus entstehen Dipole, die mit dem RF-Feld umklappen. Beide Effekte erzeugen wegen der auftretenden Verluste (Leitungsverluste und dielektrische Verluste)[45] Wärme.

Als Beispiel kann ein Eisendolch angeführt werden. Mit der früher verwendeten axialen Feldanordnung führte der Leitungsstrom auf der ganzen Länge zur erheblichen Erhitzung des Objekts (Vepřek et al. 1988: 448). Bekannt ist Vergleichbares aus einer medizinischen Anwendung, der Diathermie, bei der auch wenig leitendes Gewebe durch verlustbehafteten Verschiebungsstrom erwärmt werden kann.

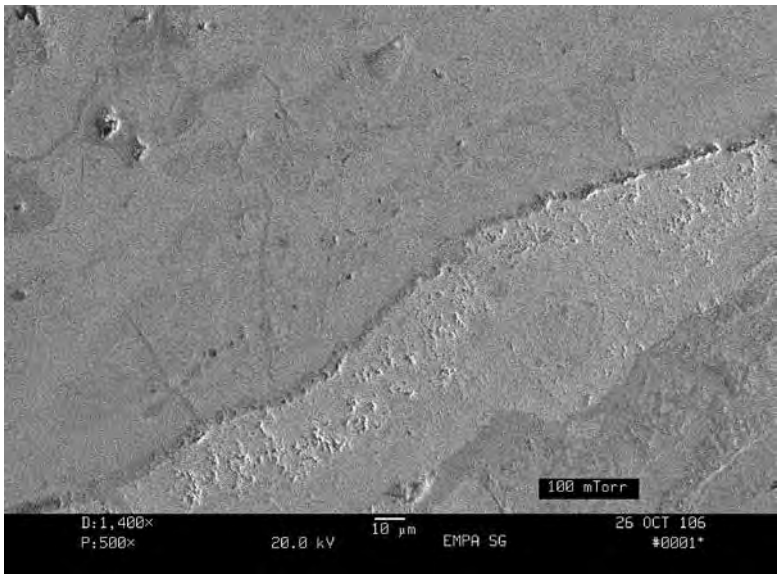


Abb. 57 Querschliff von Nagel 99.17, entnommen vor der Plasmabehandlung. Hier sind die oben liegende Korrosionsschicht und die originale Oberfläche noch fest miteinander verbunden.

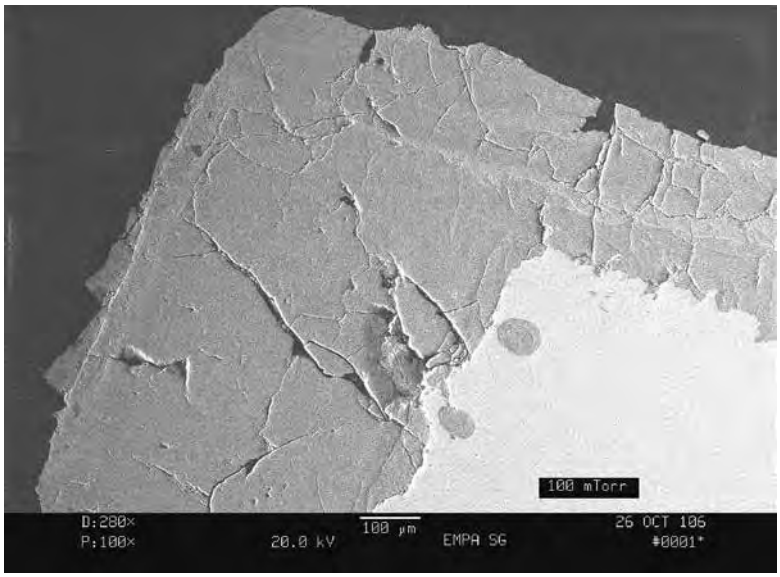


Abb. 58 Querschliff von Nagel 99.17, entnommen nach der Behandlung im Argonplasma bei 100-facher Vergrösserung. Die äussere Korrosionsschicht hat sich während der Probenentnnahme fast vollständig von der originalen Oberfläche des Nagels abgelöst.

Mit der neuen Plasmaapparatur (vgl. Abb. 4) steht das Feld senkrecht auf der Rezipientenmittelebene in der die Proben flach liegen. Das Feld verläuft hier hauptsächlich im Gasraum und nur ein kleines Stück, entsprechend der Probendicke, in fester Materie. Insgesamt ist also die Erwärmung der Probe infolge der Stromverluste kleiner. Wegen der unterschiedlichen physikalischen Ursachen ist also die gleichmässige Erwärmung einer Probe sehr unwahrscheinlich.

Die unterschiedlichen Schichten der Probe (vgl. Abb. 17) weisen einen verschiedenen elektrischen Widerstand auf, wie bereits mit einem Ohmmeter gemessen werden kann. Eine unterschiedlich starke Erwärmung der Schichten bei der Behandlung der Objekte im elektrischen RF-Feld ist demnach eher wahrscheinlich. Dadurch würden mechanische Spannungen an den Grenzen zwischen den Schichten entstehen. Möglicherweise kann die beobachtete Rissbildung, die durch die zahlreichen REM-Bilder dokumentiert ist, auf diese Weise erklärt werden.

Damit wäre die Beobachtung vereinbar, dass bei gleichmässiger Erwärmung von Proben im Vakuumofen keine Risse entstanden. Es wurde dabei auch keine Freilegungserleichterung festgestellt (siehe Abschnitt 4.1).

Die Rissbildung zwischen den Korrosionsschichten ist offenbar von grosser Bedeutung. Die obige Beobachtung hätte auch nichts mit einer Volumenveränderung bei der Reduktion in grösserer Objekttiefe zu tun. Um diesen Punkt zu erhärten, wurden weitere archäologische Eisenobjekte in einem Argonplasma untersucht.

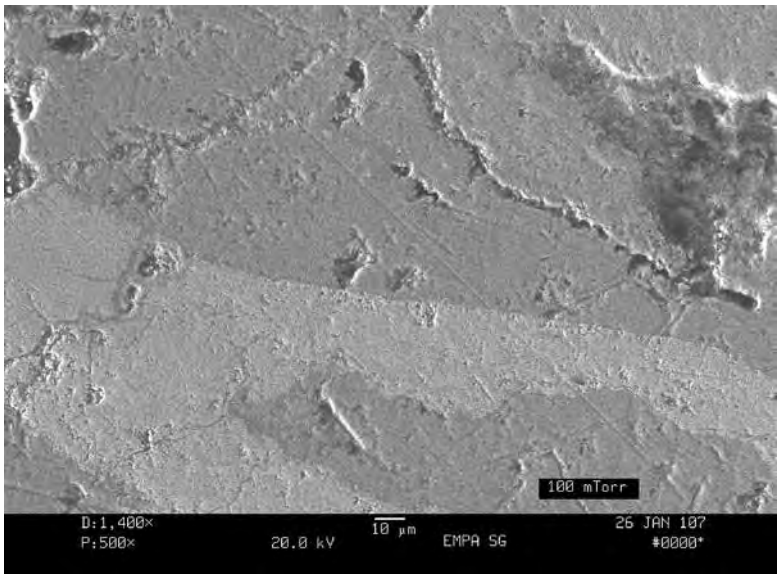


Abb. 59 Querschliff von Nagel 99.18, entnommen vor der Plasmabehandlung. Hier sind die oben liegende Korrosionsschicht und die originale Oberfläche noch fest verbunden.

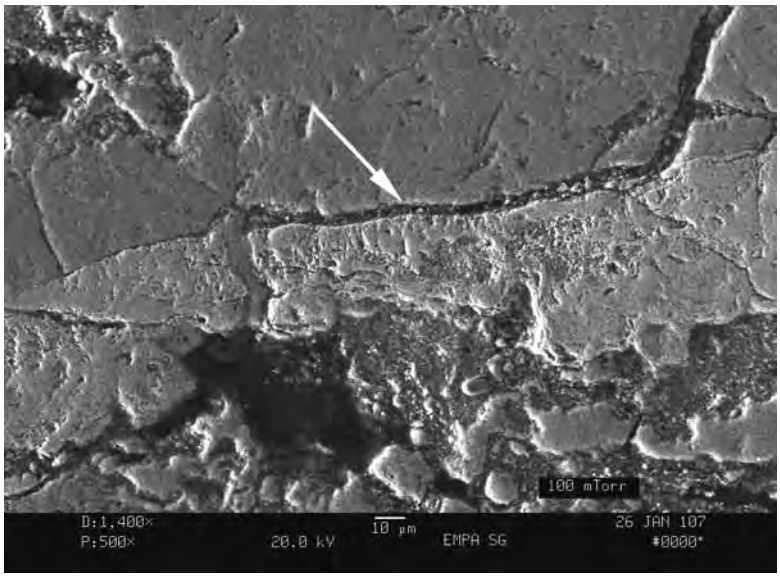


Abb. 60 Nagel 99.18 nach der Behandlung im Argonplasma. Eine Trennung zwischen den Schichten, etwa in der Bildmitte, ist deutlich erkennbar (weisser Pfeil). Der dunkle Bereich im unteren linken Bildbereich ist ein vermutlich durch die Korrosion entstandener Hohlraum.

Zur Verfügung standen ein weiterer römischer Nagel (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 1), ein Eisenblech (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 5) und zwei Glieder eine Kette mit zehn Einzelgliedern (vgl. Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 6). Von dem Nagel und dem Blech wurden vor und nach der Behandlung metallografische Proben entnommen. Von der Kette wurden zwei Glieder mittels einer Trennscheibe halbiert, wodurch die Kettenglieder von der Kette gelöst werden konnten. Jeweils ein Fragment des Kettengliedes wurde im Plasma behandelt. Von allen Fragmenten wurden metallografische Proben entnommen.

Die Plasmabehandlung fand in einem reinen Argonplasma statt. An dieser Stelle sollen die während der Plasmabehandlung erfolgten Messungen mit dem optischen Spektrometer erwähnt werden. Während der ersten 2 Stunden trat deutlich eine Wasserstofflinie auf. Eine Zufuhr von Wasserstoff von aussen kann ausgeschlossen werden. Nach 110 Minuten nahm die Intensität der Wasserstofflinie langsam ab und nach 130 Minuten konnten nur noch die Argonlinien gemessen werden. Der Ursprung der Wasserstofflinien ist offenbar Restwasser im Objekt. Im Plasma kommt es zur Bildung und Anregung von Wasserstoff. Eine solche Wasserstofflinie konnte bei der Plasmabehandlung von Eisenobjekten auch ohne jede Gaszugabe anfangs beobachtet werden. Die Intensität der Linie ging dann wohl wegen der Trocknung der Objekte innerhalb von etwa 1–2 Stunden zurück.

Es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Präsenz des Wasserstoffs doch eine oberflächliche

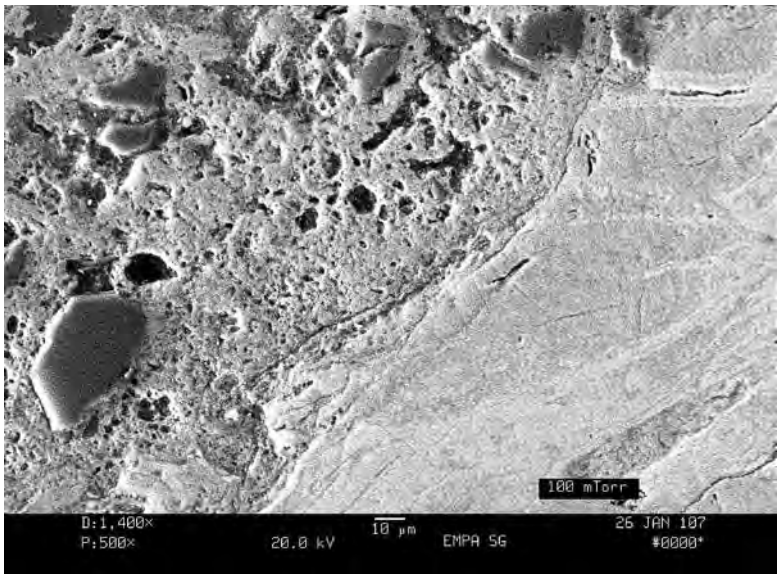


Abb. 61 Querschliff von Kettenglied 1, entnommen vor der Behandlung im Argonplasma. Die äussere poröse Korrosionsschicht liegt fest auf der originalen Oberfläche des Objekts auf.

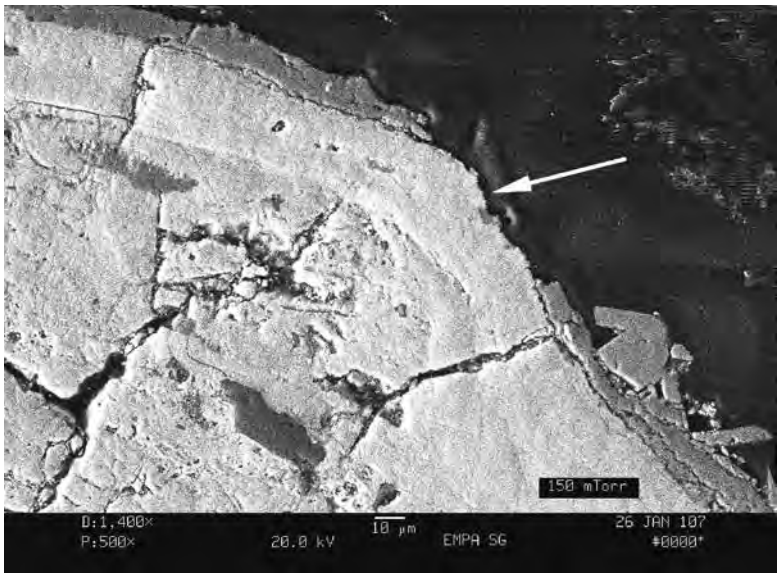


Abb. 62 Querschliff von Kettenglied 1, entnommen nach der Behandlung im Argonplasma. Die äussere Korrosionsschicht trennt sich entlang der originalen Oberfläche des Objekts ab. In der Mitte ist die Korrosionsschicht bereits komplett abgeplatzt.

Reduktion eintritt. Die oben erwähnte Wirkung des Argonplasmas in der Tiefe, die zu einer Erleichterung der Trennung der Schichten führte, kann aber nicht dem Wasserstoff aus dem Restwasseranteil des Objekts zugeordnet werden (vgl. Abb. 59–62).
Interessant war in der Folge die Behandlung von sehr stark korrodierten Eisenobjekten (vgl. Abb. 63). Bei einer etwa 1 mm dicken Eisenplatte (Kapitel 1.6, Tab. 1, Nr. 5) war die Korrosion sehr stark fortgeschritten. Hier lag keine deutlich erkennbare Schichtenabfolge mehr vor. Abb. 64 zeigt einen Querschliff der Platte nach der Behandlung im Argonplasma bei 100-facher Vergrösserung. Die Rissbildung entlang der fragmentierten Schichten erfasst das ganze Objekt. Hier führt die Behandlung im HF-Plasma zu einer Destabilisierung des Objekts.

Diese Ergebnisse bestätigen die Erfahrung, dass eine Plasmabehandlung von sehr stark korrodierten Objekten nicht zur Freilegungserleichterung führt. Hier tritt vielmehr eine Destabilisierung des Objekts auf. Umso wichtiger ist bei der Behandlung von korrodierten Eisenobjekten die Anfertigung von Röntgenaufnahmen zu Beginn der Konservierungsarbeiten. Diese machen die unterschiedlichen Materialdichten der Probe sichtbar und ermöglichen es, sehr stark korrodierte Objekte von der Behandlung im Plasma auszusondern.
Bei weiteren Messreihen wurde festgestellt, dass auch die anderen Behandlungsparameter im reinen Argonplasma grössere Schwankungen zeigen als beim reinen Wasserstoffplasma bei einem vergleichbaren Gasfluss. So wurden zum Beispiel im oben beschriebenen Fall 2 ln/h

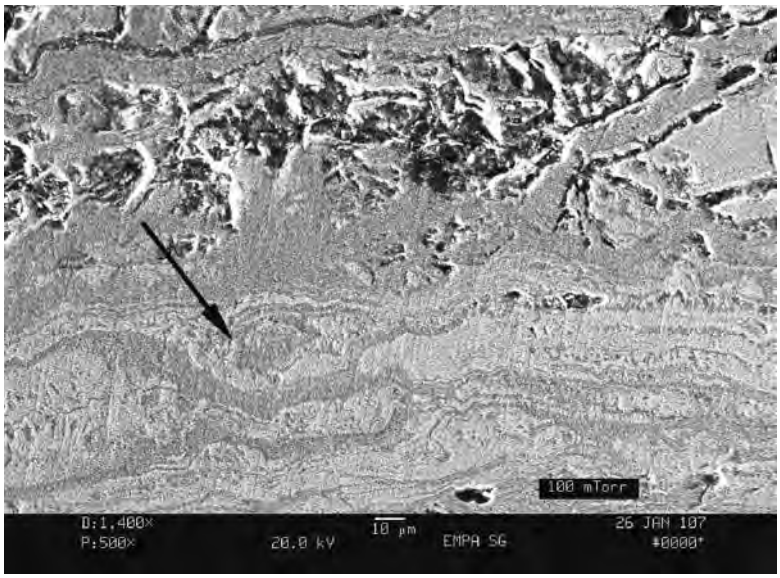


Abb. 63 Platte 15 vor der Plasmabehandlung bei 500-facher Vergrösserung. Die obere Bildhälfte zeigt die aussen liegende Korrosionsschicht, die untere Bildhälfte zeigt den Bereich der originalen Oberfläche. Hier liegt keine geschlossene Schicht mehr vor. Mäanderförmig liegen stärker korrodierte dunkle Bereiche zwischen den kompakteren helleren Korrosionsschichten (siehe Pfeil).

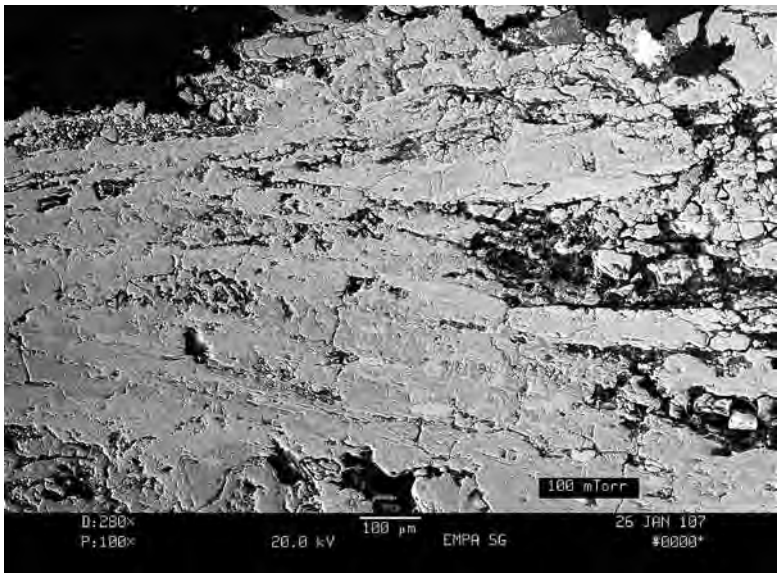


Abb. 64 Querschliff einer Probe der Platte 15 nach der Behandlung im Argonplasma bei 100-facher Vergrösserung. Hier liegt keine klare Schichtenfolge mehr vor, das Objekt ist stark korrodiert, der mechanische Zusammenhalt ist stellenweise sehr gering.

Argon verwendet, der Druck im Behandlungsgefäss stieg zu Beginn auf etwa 50 Pa und die Temperatur der stark korrodierten Platte erreichte 160 °C. Im Verlauf der Plasmabehandlung sank der Druck auf 30 Pa ab und die Temperatur der Platte lag unterhalb von 50 °C.
Ein anderes Beispiel ist die Behandlung von wenigen und kleinen Objekten bei einer geringeren Durchflussrate von Argon von etwa 1 ln/h. Hier pendelte sich der Druck im Rezipienten auf etwa 17 Pa ein, und die Temperatur eines korrodierten Eisenobjekts lag bei etwa 70 °C. Diese Werte sind wieder vergleichbar mit der Temperatur desselben Eisenobjekts im Wasserstoffplasma bei einer Durchflussrate von etwa 1,7 ln/h Wasserstoff.
In Zukunft sollten weiterführende vergleichende Untersuchungen mit grösseren Objektgruppen vorgenommen werden, um zu prüfen, ob die erzielte Freilegungserleichterung durch das Argonplasma in der Tat vergleichbar ist mit der Wirkung des Wasserstoffplasmas und ob die mit Argon beobachtete, aber unerwünschte grössere Schwankung der Objekttemperatur kontrollierbar ist.

4.5 Langzeitstabilität von Objekten nach kombinierter Behandlung

Die Langzeitstabilität der konservierten Objekte ist bei der Beurteilung der Methode ein sehr wichtiger Faktor. In der Praxis hat es sich gezeigt, dass eine Plasmabehandlung allein den weiteren Zerfall der Eisenobjekte nicht zu unterbinden vermag. Langfristig führt nur die

Abb. 65 Die Eisenobjekte wurden 1995 in alkalischem Sulfit entsalzt, ihr Zustand 2006 ist überaus stabil.

Entfernung der im Objekt enthaltenen wasserlöslichen sowie gebundenen Chloride zu einer zuverlässlichen Stabilisierung des Objekts.

Hier bestätigt sich, dass die Alkali-Sulfit-Entsalzung ein unerlässliches Mittel ist, um archäologische Eisenobjekte vor einem weiteren (meist raschen) Zerfall zu retten (vgl. Kapitel 1.2.2).

Die Kombination beider Methoden liefert die Möglichkeit, die Behandlungstemperatur bei der Plasmabehandlung zu reduzieren und eine Verkürzung der Entsalzungszeit zu erreichen. Die Entsalzungsdauer beträgt heute etwa 9–10 Wochen für im Plasma vorbehandelte Objekte und 12–14 Wochen für Objekte ohne Vorbehandlung. Je nach Salzbelastung des Fundes kann es hier zu Abweichungen kommen. Die Alkali-Sulfit-Lösungen werden alle 3–4 Wochen gewechselt und es finden mindestens drei Badwechsel statt. Wenn im dritten Bad nach 3–4 Wochen keine Chloride messbar sind, kann die Entsalzung beendet werden (Schmidt-Ott und Oswald 2006).

Mit der kombinierten Plasmabehandlung und Entsalzung[46] wurden im SLM in den vergangenen zwölf Jahren mehrere 1000 Objekte konserviert. Die meisten gingen an die Eigentümer (Museen und Denkmalämter) zurück. Wenn immer möglich, werden repräsentative Stichproben der behandelten Objekte nach längerer Zeit visuell beurteilt. Dabei stellt sich heraus, dass die Langzeitstabilität der Objekte gut ist, selbst wenn sie in nichtklimatisierten Räumen gelagert wurden. Ein derartiges Beispiel wird in Abb. 65 gezeigt. Die Konservierung der Geschossspitzen[47] aus Uster Nänikon, Bühl, wurde 1995 ausgeführt, hier wird der Zustand gut zehn Jahre später gezeigt. Die Objektstabilität erweist sich als sehr gut, es ist keine Korrosion sichtbar.

Auch die Entsalzung in den verdünnten Alkali-Sulfit-Lösungen führte wohl zu sehr guten Ergebnissen (Schmidt-Ott und Oswald 2006). Diese Untersuchungen wurden 2001 und 2002 ausgeführt. Zur Anwendung kamen vor allem die Standardlösung mit 63 g Na_2SO_3 und 20 g NaOH pro Liter und eine verdünnte Lösung mit 6,3 g Na_2SO_3 und 4 g NaOH pro Liter. Objekte vom selben Fundort (mit der vergleichbaren Salzbelastung) wurden in Entsalzungsbädern von verschiedener Konzentration behandelt. Die Ergebnisse wurden direkt nach der Behandlung und dann 2006 miteinander verglichen. Alle Objekte befanden sich 3–4 Jahre nach dem Abschluss der Konservierung in einem stabilen Zustand. Angesichts der Lagerung der Objekte in nichtkonditioniertem Klima und zum Teil bei sehr hoher relativer Luftfeuchtigkeit, lässt die gute Stabilität der Objekte den Schluss zu, dass eine Entsalzung mit verdünnter Entsalzungslösung zu einem vergleichbaren Erfolg wie mit der Standardlösung führen kann. Allerdings werden erst weitere Kontrollen dieser Objekte in einigen Jahren eine sicherere Aussage über ihre Langzeitstabilität zulassen.

Es ist aber zu erwarten, dass eine kontrollierte Lagerung derartig konservierter Objekte in dicht schliessenden Polyethylenbehältern mit Silikagel[48] die Langzeitstabilität zusätzlich zu erhöhen vermag. Gute Erfahrungen konnten auch mit dem RP-System™[49] (RP-A und Escal-Folie) gemacht werden. Beide Verpackungssysteme wirken auf die Klima- und die Aufbewahrungsbedingungen ein, welche im Kapitel 1.5 näher beschrieben wurden.

5 Ergebnisse für die Silberkonservierung und Diskussion

Im Vergleich zu Eisen ist Silber ein edles Metall. Bei Raumtemperatur reagiert Silber nur geringfügig mit dem Sauerstoff der Luft. Dabei bildet sich eine äusserst dünne, farblose Silberoxidschicht, die das Metall vor weiterem Angriff schützt. Wegen dieser Beständigkeit werden Kupfer und Kupferlegierungen häufig mit einem Silberüberzug versehen. Das Anlaufen des Silbers beruht auf einer Reaktion mit Schwefelwasserstoff (H_2S) oder Carbonylsulfid (OCS). Ausser Silbersulfid kann auch Silberchlorid als Korrosionsschicht auftreten. Klassische Reinigungs- und Konservierungsmethoden wurden in Kapitel 1.3 und 1.5.2 vorgestellt.

5.1 Oberflächenanalysen von Silberkorrosionsschichten vor und nach der Behandlung im Wasserstoffplasma

Die herkömmlichen Silberreinigungsmethoden haben in der Praxis ihre Vor- und Nachteile, wie in Kapitel 1.3 beschrieben ist. Hier soll als Alternative die Eignung der Plasmamethode für die Silberreinigung überprüft werden. Zur objektiven Beurteilung des Ergebnisses einer Plasmabehandlung sind das REM und die EDX-Methode (vgl. Anhang 8.4) geeignet. So können mechanische Veränderungen infolge der Silberreduktion sowie die chemische Veränderung der Elementzusammensetzung gemessen werden. Die verwendeten Behandlungsparameter sind in Kapitel 3.1 und die Temperaturobergrenzen sind in Kapitel 2.4 beschrieben.
Bei vielen korrodierten Objekten können ausser Silberverbindungen auch Kupferkorrosionsprodukte auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit beschränkt sich die Untersuchung auf künstlich erzeugte Silberkorrosionsschichten bei Silberproben (vgl. Anhang 8.2.) sowie natürliche Korrosionsschichten auf historischen Silberobjekten.

5.1.1 Beurteilung der Plasmawirkung auf künstlich erzeugte Korrosionsschichten

Der gleiche Oberflächenausschnitt einer Silberprobe mit Schwefelkorrosion wird in Abb. 66 vor und in Abb. 67 nach fünfminütiger Reduktion in einem Wasserstoff-Argon-Plasma gezeigt.
Durch die Behandlung entsteht keine Verletzung der Oberfläche. Nach der Reduktion scheint die Oberfläche durch die Entfernung des Schwefelanteils vergrössert zu sein. Um zu zeigen, dass es möglich ist, durch die Plasmabehandlung die Korrosionsprodukte zu entfernen, wurde von derselben Probe vor und nach der Plasmareduktion eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt. Vor der Plasmareduktion ist Schwefel deutlich messbar (vgl. Abb. 68).
Nach fünfminütiger Reduktion ist der Schwefelanteil entfernt. Auf der Oberfläche liegt reines Silber vor (vgl. Abb. 69). Neben dem Silber ist Kupfer als Legierungsbestandteil messbar.

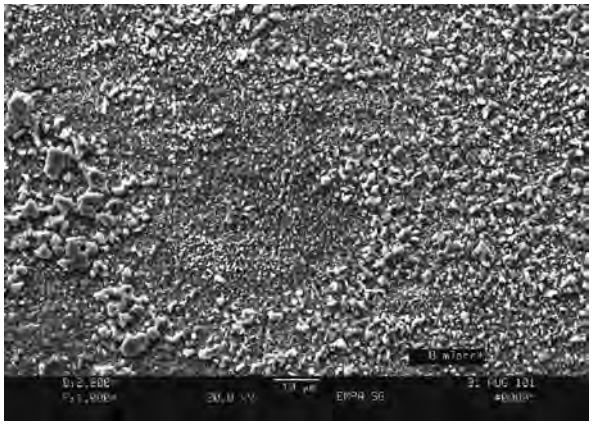


Abb. 66 Künstlich erzeugte Silbersulfidschicht vor der Plasmabehandlung unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 1000-facher Vergrösserung.

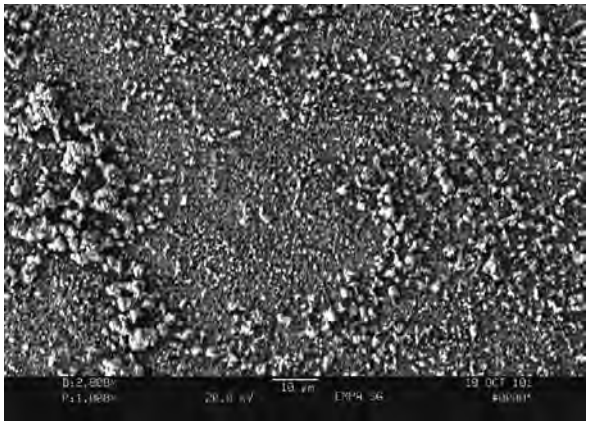


Abb. 67 Künstlich erzeugte Silbersulfidschicht nach einer fünf minütigen Plasmareduktion bei 95 °C unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 1000-facher Vergrösserung, gleicher Bildausschnitt wie in Abb. 66.

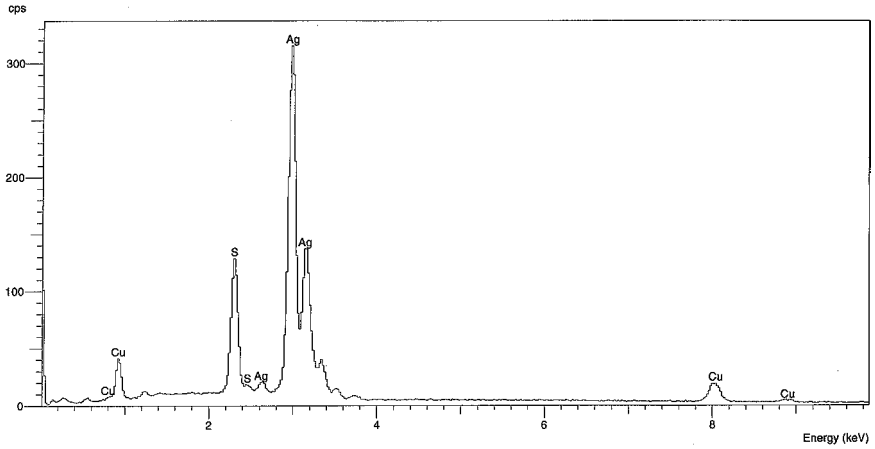


Abb. 68 Energiedispersive Röntgenanalyse einer Silbersulfidschicht vor der Plasmareduktion.

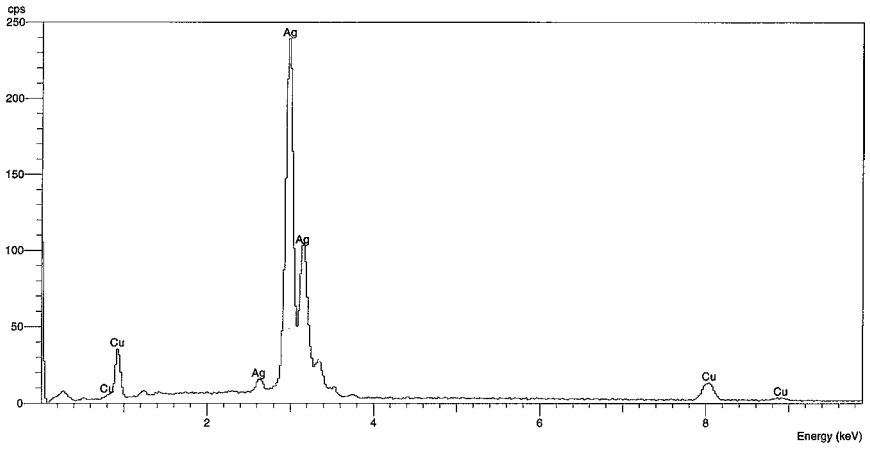


Abb. 69 Energiedispersive Röntgenanalyse derselben Schicht nach der Plasmareduktion.

Bei der Reduktion von Silberchloridschichten sind die Ergebnisse vergleichbar. Im reinen Wasserstoffplasma kann Silberchlorid zu Silber reduziert werden. Allerdings sind in der Regel längere Behandlungszeiten als beim Sulfid nötig. In Abb. 70 wird die Chloridschicht vor der Plasmabehandlung, in Abb. 71 nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma dokumentiert.
Der Vergleich der Bilder zeigt, dass die Oberflächentopografie unverändert und keine Oberflächenbeschädigung eingetreten ist.
Auch vom Silberchlorid wurde von derselben Probe vor und nach der Plasmareduktion eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt. Vor der Plasmareduktion ist Chlor deutlich messbar (vgl. Abb. 72).
In Abb. 73 ist ersichtlich, dass es durch die Plasmabehandlung zu einer deutlichen Abnahme des Chloranteils kommt. Es kann davon ausgegangen werden, dass beim Vorliegen solcher vergleichsweise dünner Korrosionsschichten und bei längeren Behandlungszeiten eine vollständige Entfernung des Chlorids erreichbar wäre.

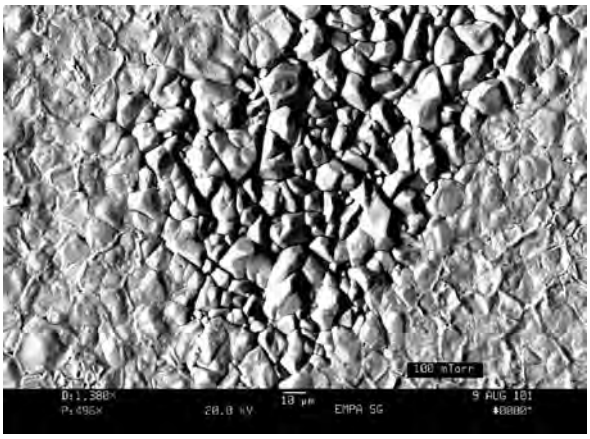


Abb. 70 Künstlich erzeugte Silberchloridschicht vor der Plasmareduktion unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung.

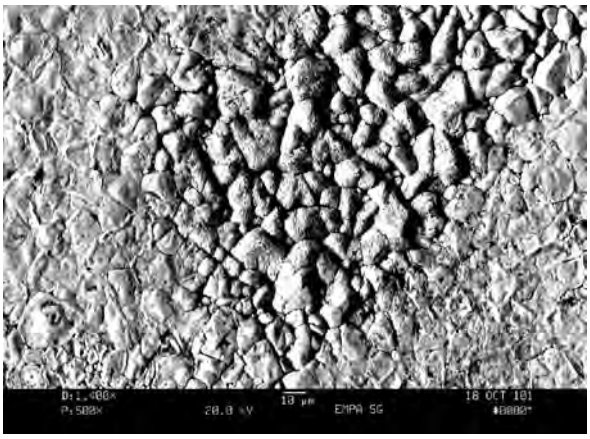


Abb. 71 Künstlich erzeugte Silberchloridschicht nach 45-minütiger Plasmareduktion bei 106 °C, unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung, gleicher Bildausschnitt wie in Abb. 70.

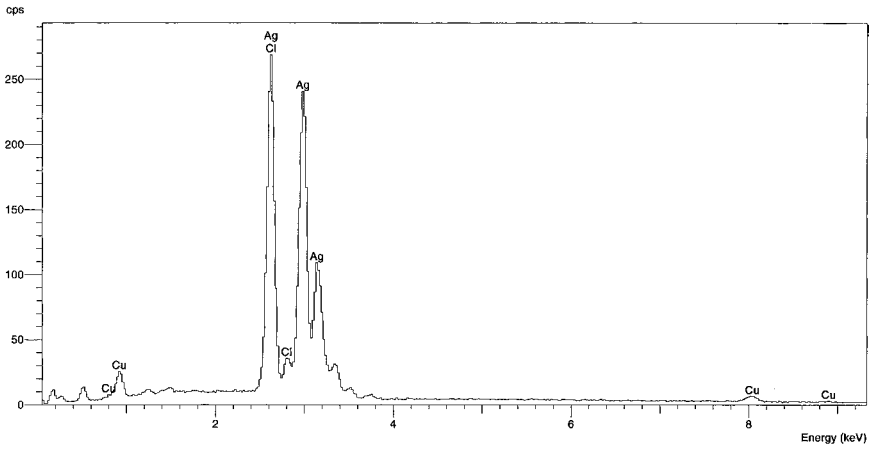


Abb. 72 Energiedispersive Röntgenanalyse einer Silberchloridschicht vor der Plasmareduktion.

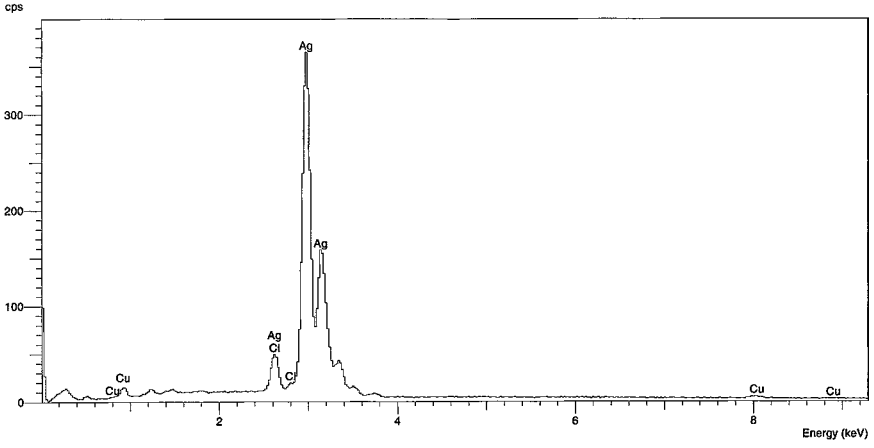


Abb. 73 Energiedispersive Röntgenanalyse derselben Silberchloridschicht nach der Plasmareduktion.

Abb. 74 Neuzeitliche Dose aus Sterlingsilber, links mit fleckiger Silbersulfidkorrosion vor der Plasmabehandlung, rechts nach der Plasmareduktion. Die fleckige Korrosion ist dabei entfernt worden.

5.2 Beurteilung der Plasmawirkung auf Objektoberflächen

Weiterhin wurden verschiedenartige Objekte aus Silber oder mit Silberoberflächen im Plasma behandelt. Abb. 74 zeigt eine neuzeitliche Dose aus Sterlingsilber mit einer fleckigen Silbersulfidkorrosion (vgl. Tab. 2, Nr. 7). Die Objektoberfläche wurde während 55 Minuten in einem reinen Wasserstoffplasma reduziert, die Objekttemperatur betrug dabei maximal 93 °C.
Durch die Plasmabehandlung wurde der Sulfidanteil der Korrosionsprodukte entfernt, das Erscheinungsbild des Objekts wurde dabei nicht wesentlich verändert. So wird hier das Objekt nicht vollkommen blank und der Kontrast zwischen den Höhen und den Vertiefungen in der Oberfläche bleibt erhalten.
Eine Ausnahme für die Reinigung von Anlaufschichten im Plasma stellen Silberobjekte mit Nielloeinlagen[50] dar. Hier besteht die Gefahr, dass die für den Farbkontrast nötigen Schwefelbestandteile des Niellos im Plasma ebenfalls entfernt werden und das Niello damit zerstört werden kann. In jedem Fall ist vor der Plasmabehandlung ein Schutz der Nielloeinlagen notwendig. Vepřek et al. (1997) beschreiben die lokale Verwendung eines keramischen Abdecklackes. Für Objekte mit sehr feinen Nielloeinlagen erscheint dieses Vorgehen jedoch als nicht praktikabel, hier ist die Plasmabehandlung in der heute angewandten Form daher nicht empfehlenswert.
Ein weiteres Beispiel zeigt die Ergebnisse bei der Behandlung eines Silberobjekts mit Vergoldung auf. Es handelt sich hierbei um einen Apostellöffel (vgl. Tab. 2, Nr. 8), der rückseitig graviert ist und eine Feuervergoldung aufweist (vgl. Abb. 75).
Vor und nach der Plasmabehandlung wurde der Löffel unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Eine Elementanalyse der Oberfläche wurde mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt. Es wurde vor allem darauf geachtet, ob die Plasmabehandlung zu Veränderungen der herstellungsrelevanten Details des Objekts führen würde.
Wie auf Abb. 77 ersichtlich ist, wies die Oberfläche des Löffels bereits vor der Plasmabehandlung starke Kratzer auf. Diese stammen vermutlich vom früheren Gebrauch des Objekts und möglicherweise auch von früheren Reinigungen.
Das Objekt wurde anschliessend in einem reinen Wasserstoffplasma behandelt. Es folgte eine weitere Untersuchung mit REM und EDX, wobei es gelang, die gleichen Bildausschnitte zu finden.
Der Vergleich der Silberoberflächen vor und nach der Plasmabehandlung zeigt, dass durch das reine Wasserstoffplasma keine Beschädigung der Oberflächen sichtbar ist (vgl. Abb. 77 und 79). Wie zu erwarten war, zeigte das EDX-Spektrum vor der Plasmabehandlung Linien von Silber (Ag), Gold (Au) sowie Schwefel (S), Quecksilber (Hg), Kupfer (Cu) und Sauerstoff (O) (vgl. Abb. 78).
Nach der Behandlung im Wasserstoffplasma wird deutlich, dass Schwefel entfernt wurde. Silber, Gold, Quecksilber und Kupfer sind hingegen weiterhin messbar (vgl. Abb. 80). Von besonderem Interesse ist hierbei der Quecksilberpeak, da dadurch die Vergoldungstechnik bestätigt werden kann.
Ein anderes Behandlungsbeispiel ist ein sehr ungleichmässig und unansehnlich angelaufener Schützenpokal von 1938 (vgl. Abb. 81 und Tab. 2, Nr. 9). Für die Versuche wurde dieses Objekt aufgrund seiner Form ausgewählt. Es sollte untersucht werden, ob die Plasmabehandlung bei grösseren Objekten ähnlich effizient reinigt, wie es bei kleineren Objekten möglich ist. Ferner stellte sich die Frage, ob das Objekt während der Behandlung gewendet werden muss oder ob das Plasma

Abb. 75 Apostellöffel (LM 17672).

Abb. 76 Ausschnitt der Rückseite der Laffe vor (links) und nach (rechts) der Plasmabehandlung. Die fleckige Silberkorrosion (siehe Pfeil) wurde mit der Plasmabehandlung weitgehend entfernt. Das «X» markiert die Stelle, die mit REM/EDX untersucht wurde.

von allen Seiten zur Reduktion der Sulfidschichten führen kann.
Der Pokal wurde, in einem reinen Wasserstoffplasma liegend, während 2,5 Stunden reduziert. Das Objekt wurde für die Behandlung auf die Glasgitter gelegt, ein Wenden des Stückes war nicht notwendig.
Während der Plasmabehandlung konnte beobachtet werden, dass sich die Anlaufschicht innerhalb der ersten halben Stunde deutlich verringerte. Einige dunkle Stellen waren jedoch noch sichtbar, und erst nach weiteren 2 Stunden waren auch diese zufriedenstellend entfernt.

Abb. 81 (rechts) zeigt den Pokal nach der Plasmabehandlung, es wurden keine anderen Behandlungen durchgeführt. Wie auf der Abbildung ersichtlich ist, wurde die äussere Anlaufschicht auf allen Seiten gleichmässig entfernt. Das spricht dafür, dass während der Plasmabehandlung eine das Objekt umgebende Grenzschicht aktiv war (vgl. Kapitel 2.3). In Abb. 82 wird der Pokal während der Plasmabehandlung gezeigt. Um den Pokal herum ist das Leuchten des Plasmas viel intensiver als in den anderen Bereichen des Rezipienten.
Ein weiteres Anwendungsgebiet des Wasserstoffplasmas sind die Daguerreotypien[51]. Sie stellen bei der

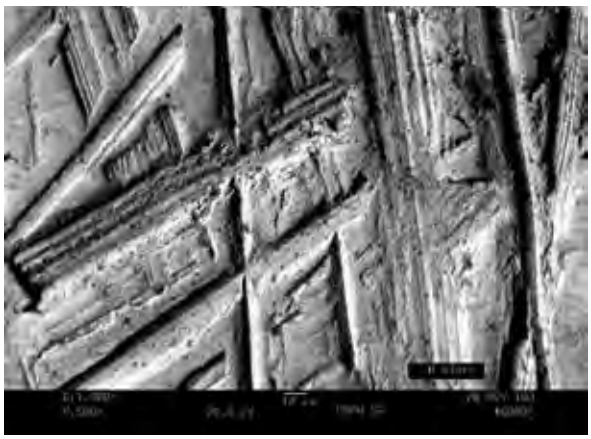


Abb. 77 Ausschnitt des Apostellöffels unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung, Zustand vor der Plasmabehandlung.

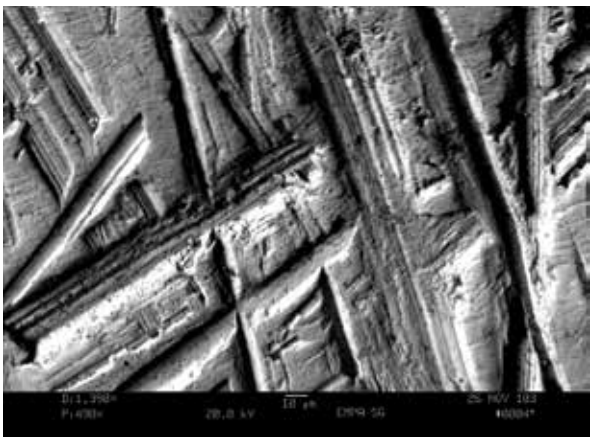


Abb. 79 Ausschnitt des Apostellöffels unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung, Zustand nach der Plasmabehandlung (Wasserstoff 4 ln/h, 20 Pa, 770 W, Temperatur maximal 82 °C, Behandlungsdauer 90 Minuten).

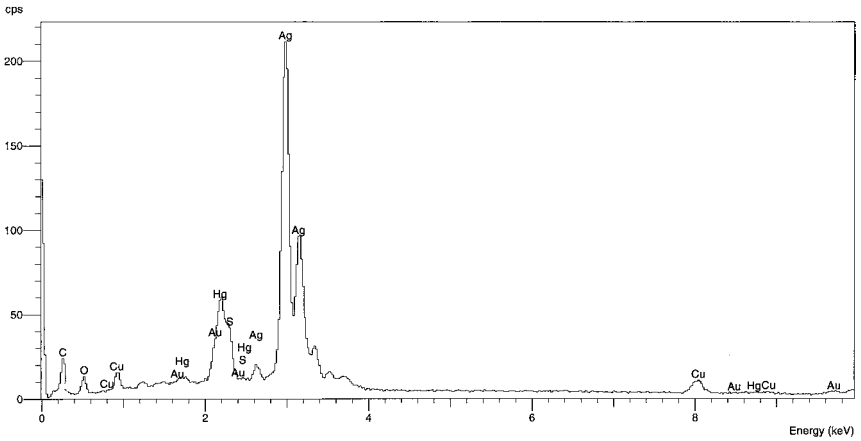


Abb. 78 EDX-Analyse des in Abb. 77 gezeigten Ausschnitts, vor der Plasmabehandlung.

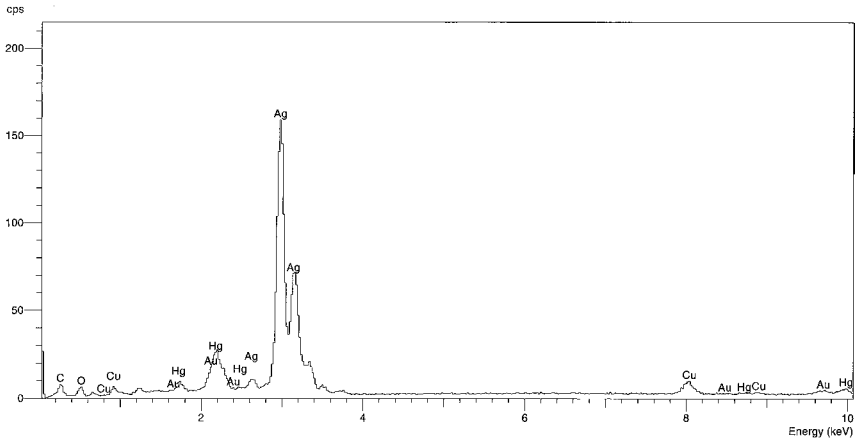


Abb. 80 EDX-Analyse des in Abb. 79 gezeigten Ausschnitts nach der Plasmabehandlung. Schwefel ist nicht mehr messbar, der Quecksilberpeak hat etwas abgenommen.

Abb. 81 Schützenpokal (LM 79223), links vor und rechts nach der Plasmabehandlung. Behandlungsparameter: 6 ln/h Wasserstoff, etwa 29 Pa, 1030 W und eine maximale Objekttemperatur von 85 °C.

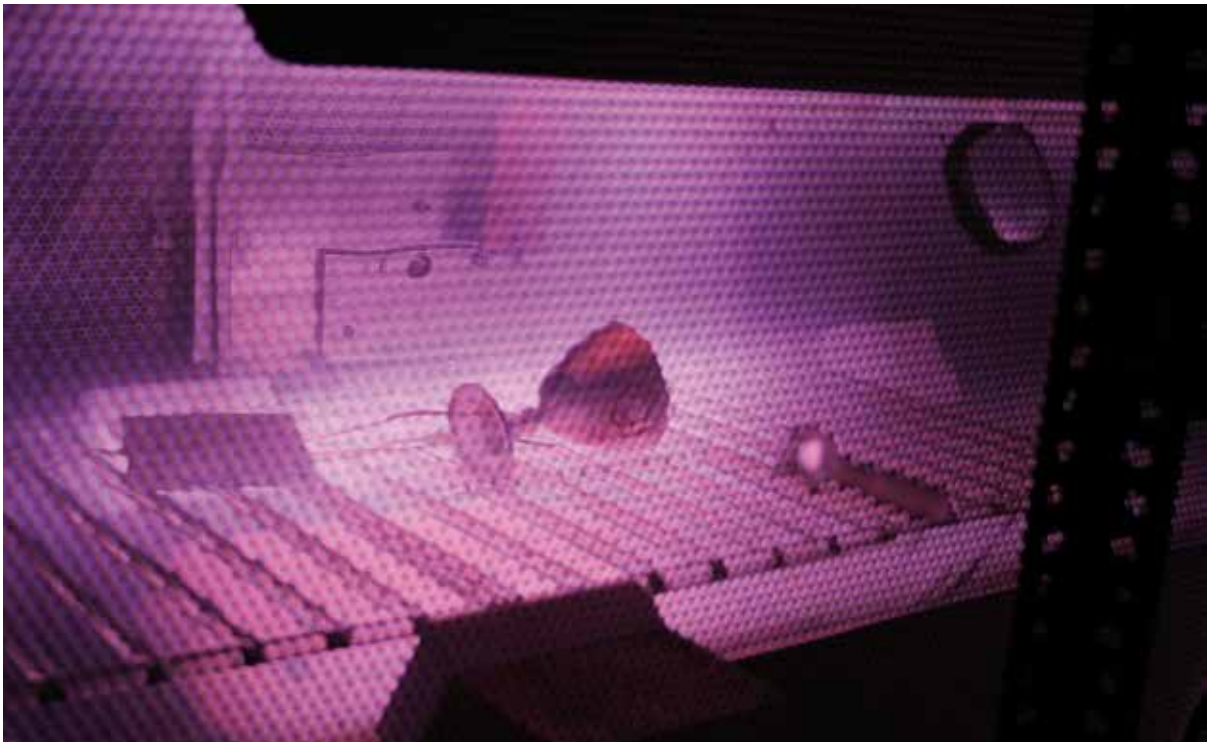


Abb. 82 Schützenpokal während der Behandlung im Wasserstoffplasma.

Entwicklung der Fotografie einen Meilenstein dar. In vielen Fällen sind die Platten mit extrem dünnen Silberschichten in restaurierungsbedürftigem Zustand. Mechanische Behandlungen sind ausgeschlossen. So wurde seit Langem nach Alternativen gesucht, um die durch Korrosion unlesbar gewordenen Bilder wieder sichtbar zu machen. Über die Reduktion von Daguerreotypien im Wasserstoffplasma wurde verschiedentlich berichtet (Koch und Sjøgren 1984, Daniels 1981, Barger et al. 1986). Zur optimalen Kontrolle des Reduktionsvorganges wurde die Reduktion in mehreren Schritten hintereinander ausgeführt, wobei die Gesamtbehandlungszeit 51 Minuten betrug. Abb. 83 zeigt den Zustand des Objekts vor der ersten und nach der letzten Plasmabehandlung. Verwendet wurden hierbei Wasserstoffplasmen mit Gasmengen von 3–8 ln/h, die Generatorleistung betrug maximal 1100 W. Die Abbildungen verdeutlichen die erfolgreiche Reduktion der störenden Korrosionsschichten.

5.3 Kombination von Plasmareduktion und Politur

Beide Methoden haben ihre Vorzüge. Eine mechanische Politur verdichtet die Oberfläche, dadurch läuft das Silber weniger schnell wieder an (vgl. Kapitel 1.3). Eine Behandlung im Wasserstoffplasma hingegen vermag die Schwefelbestandteile der Korrosionsschicht zu entfernen, ohne das Silber mechanisch zu verletzen. Nach einer Plasmabehandlung verbleibt das metallische Silber unverändert an seinem Platz. Durch die Entfernung der Korrosionsprodukte kommt es jedoch zu einer Vergrösserung der Oberfläche. Das Objekt kann, wie alle gereinigten Silberoberflächen, wenn sie erneut Schadstoffen ausgesetzt werden, wieder Verbindungen mit diesen eingehen, das heisst erneut korrodieren.
Ein vollständiger Schutz vor erneuter Korrosion kann unabhängig von der Reinigungsmethode nur durch eine schadstofffreie Lagerung erfolgen.
Das Ziel der kombinierten Behandlung ist es nun, den Verlust an metallischem Silber möglichst gering zu halten und die erneute Korrosion der Oberfläche zu verlangsamen.
Die mechanische Reinigung kann zu sehr drastischen Veränderungen der Oberflächenstrukturen führen (vgl. Kapitel 1.3). Aus diesem Grund wurde hier untersucht, ob eine trockene Politur von plasmareduzierten Silberoberflächen insgesamt zu geringeren Schäden als die altbewährte mechanische Reinigung mit Calciumcarbonat (Schlämmkreide) führt (vgl. Abb. 84).
Die in Abb. 84 dargestellte Oberfläche wurde mit Schlämmkreide ($CaCO_3$) gereinigt, dadurch entstanden feine Kratzer auf der Oberfläche. Die Schlämmkreide wurde mit entionisiertem Wasser und wenig Ethanol angemischt und mit reiner Baumwollwatte aufgetragen.
In Abb. 85 wird eine vergleichbare Silberoberfläche gezeigt. Diese wurde erst im Plasma behandelt und anschliessend mit trockener Baumwollwatte ohne weitere Zugaben abgerieben. Beim Vergleich der beiden Methoden wird deutlich, dass die mit Schlämmkreide gereinigte Oberfläche zwar glatt erscheint, aber durch die Reinigung tiefe Rillen und Kratzer in der Silberoberfläche entstanden sind.
Die Schäden durch ein trockenes Abreiben mit reiner Baumwollwatte nach einer Plasmareduktion sind hingegen viel geringer, es werden keine neuen Kratzer oder Rillen erzeugt. Die sichtbaren Kratzer liegen unter der künstlich erzeugten Korrosionsschicht, sie stammen von der ersten Reinigung der Proben, welche vor der Erzeugung der künstlichen Korrosionsschichten stattfand. Zudem ist der Verlust an Silber viel kleiner als bei allen zur Verfügung stehenden mechanischen Reinigungsverfahren, da das nach der Plasmareduktion aufliegende Silber auf der Oberfläche «verschmiert» wird.
Vergleiche von Probeblechen mit und ohne Abreiben nach der Plasmabehandlung zeigen, dass die plasmabehandelten und anschliessend polierten Oberflächen deutlich langsamer anlaufen als nur plasmareduziertes Silber. Das Wiederanlaufverhalten ist vergleichbar mit dem anderer mechanisch verdichteter Oberflächen.
Somit stellt eine Plasmareduktion mit anschliessendem Abreiben mit reiner Baumwollwatte eine interessante Alternative zur herkömmlichen Silberreinigung dar. Eine Ausnahme bilden jedoch die Daguerreotypien, da hier jegliche mechanische Behandlung zu einer Beschädigung des Objekts führt.

Abb. 83 Daguerreotypie vor (links) und nach der Behandlung (rechts) im Wasserstoffplasma.

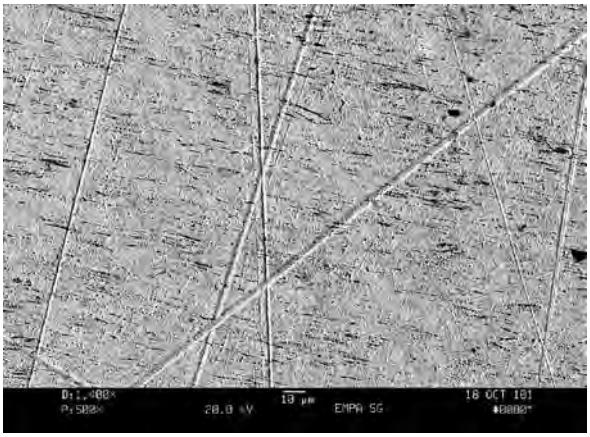


Abb. 84 Mit Calciumcarbonat mechanisch gereinigte Silberoberfläche einer Silberprobe unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung. Deutlich sind die durch die Reinigung entstandenen Rillen und Kratzer sichtbar.

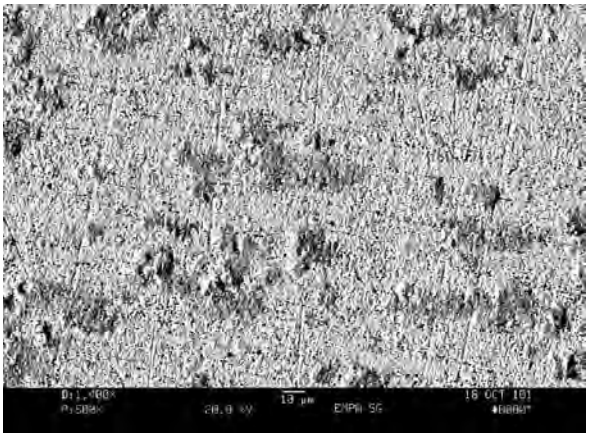


Abb. 85 Plasmareduzierte und mit Baumwollwatte polierte Silberoberfläche unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung.

6 Ergebnisse für die Bleikonservierung und Diskussion

6.1 Oberflächenanalysen von Bleikorrosionsschichten

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Plasmabehandlung auch für die Stabilisierung von Bleikorrosionsschichten eine interessante Methode darstellt. Im SLM wurden 1993 erste Versuche mit der Behandlung von Stimmbleien historischer Musikdosen durch J. Elmer durchgeführt. Zur Anwendung kamen damals Gemische aus Wasserstoff, Argon und Stickstoff. Weitere Arbeiten wurden von Gottlieb et al. (1993) und Degrigny und Gall (1999) mit Gleichstromplasmen beschrieben.
Die widersprüchlichen Ergebnisse bei der Beurteilung der Wirkung und Eignung der Plasmareduktion auf Bleioberflächen (vgl. Kapitel 1.4, Gottlieb et al. 1993 und Degrigny und Gall 1999) waren der Anlass für diese Untersuchungen über die Wirkung der Hochfrequenz-Plasmareduktion auf korrodierte Bleioberflächen.
Erste Versuche wurden mit künstlich erzeugten Korrosionsschichten auf Bleiblechen durchgeführt. Hier konnte ein Farbumschlag durch die Plasmabehandlung von weiss zu dunkelgrau beobachtet werden.
Für die weiteren Untersuchungen standen stark korrodierte römische Bleifragmente zur Verfügung (vgl. Tab. 3, Nr. 11). Diese nicht näher identifizierten Objekte stehen wohl im Zusammenhang mit Architekturelementen[52]. Aufgrund der vergleichsweise starken Korrosionsschichten erschienen die Fragmente für die Beurteilung der Tiefenwirkung der Plasmabehandlung geeignet zu sein.
Eine Volumenzunahme ist eine häufige Begleiterscheinung bei dem Korrosionsprozess von Bleiobjekten (vgl. Kapitel 1.4), wodurch sich vielfach Risse bilden. Die originale Oberfläche des Objekts befindet sich in der Korrosionsschicht. Abb. 86 zeigt eine Gesamtaufnahme des römischen Bleiobjekts. Alle Fragmente waren rundum von einer starken weisslich-grauen Korrosionsschicht umgeben.

Abb. 86 Bleifragmente (A-13814.88), römisch, Objekt unbestimmt, Fundort Windisch (AG).

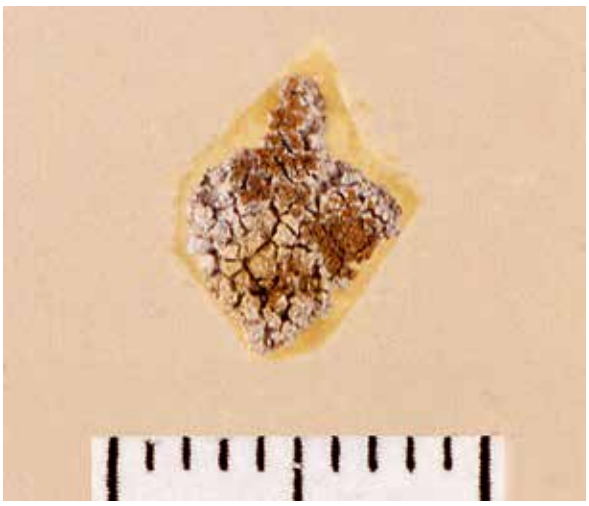


Abb. 87 Das Fragment A des Objekts A-13814.88 vor der Behandlung im Plasma. Das Fragment wurde für die Behandlung mit Methylmethacrylat (gelblich) auf einem Glasträger befestigt (Massstab 1 cm).

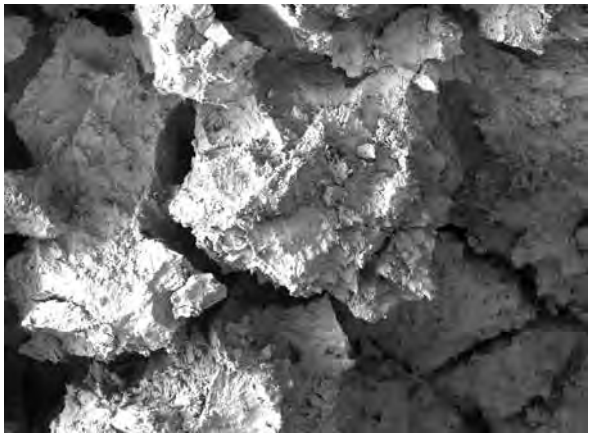


Abb. 88 Bleifragment A vor der Plasmabehandlung unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 100-facher Vergrösserung. Einzelne Schollen und Risse sind gut sichtbar.

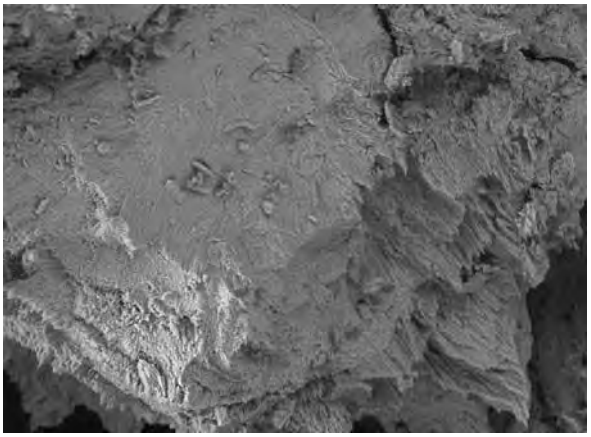


Abb. 89 Bleifragment A vor der Plasmabehandlung unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung. Die Abbildung zeigt den zentralen Bereich von Abb. 88.

Abweichend von den für Eisen und Silber (Kapitel 3.2) gewählten Standardparametern wurde hier eine vergleichende Untersuchung der Wirkungen eines reinen Wasserstoffplasmas und eines Gemisches von Wasserstoff und Argon zu gleichen Teilen angestrebt. Die starke Volumenzunahme in der Korrosionsschicht war ausschlaggebend für die Wahl des Gemisches mit einer grossen Menge Argon, da damit eine abtragende Wirkung durch Zerstäubung erwartet wurde. Weiterhin sollte für beide Plasmen die Eindringtiefe überprüft werden, die in früheren Arbeiten bei Verwendung eines Wasserstoffplasmas (Gottlieb et al. 1993: 767) mit nur 0,1–0,2 mm angegeben war.
Ferner sollte überprüft werden, ob die Korrosionsprodukte durch den Wasserstoff in beiden Plasmen gleichermassen reduziert werden können.

Anhand von zwei kleinen Fragmenten, hier mit A und B bezeichnet, erfolgten Untersuchungen der Korrosionsprodukte und Oberflächen vor und nach der Plasmabehandlung, wobei das Fragment A im Wasserstoffplasma und das Fragment B in einem Wasserstoff-Argon-Gemisch behandelt wurde.
Abb. 87 zeigt das kleine Fragment A des Objekts A-13814.88 vor der Plasmabehandlung. Deutlich ist die voluminöse und rissige Korrosionsschicht erkennbar.
Das Fragment A wurde zunächst unter dem REM und mit Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) untersucht. Abb. 88 zeigt einen Ausschnitt des Fragmentes A unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 100-facher Vergrösserung. In Abb. 89 wird die Mitte dieses Ausschnitts bei 500-facher Vergrösserung dargestellt. Deutlich sind die Kanten und die Kristallstruktur erkennbar.

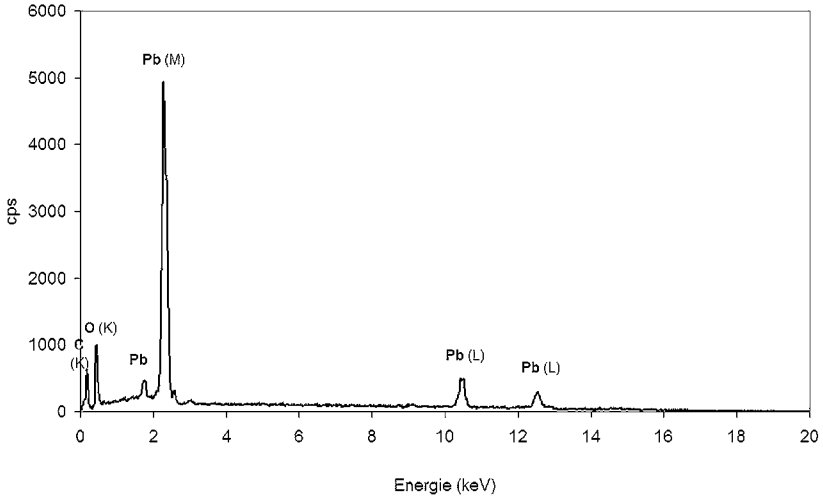


Abb. 90 EDX-Analyse des Fragmentes A vor der Plasmabehandlung.

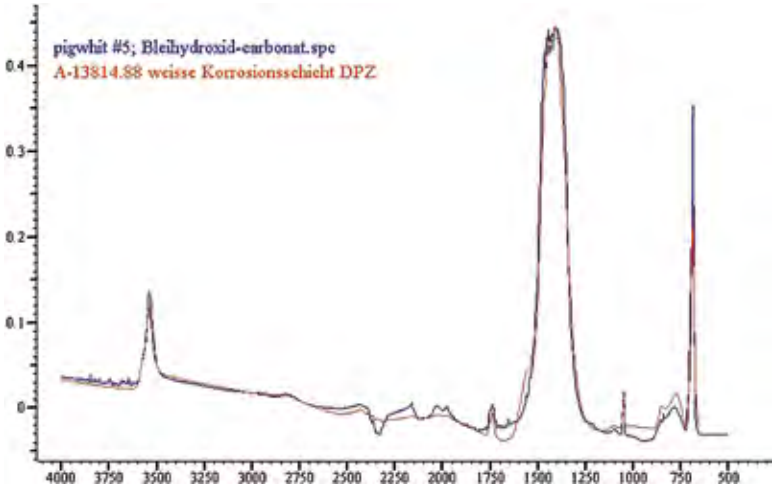


Abb. 91 Die rote Kurve zeigt das Fourier-Transformationsinfrarotspektrum der weissen Korrosionsprodukte auf der Oberfläche von A-13814.88. Im Vergleich dazu zeigt die blaue Kurve das Referenzspektrum für Bleihydroxid-carbonat ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) an.

Von dem Ausschnitt in Abb. 89 wurde weiterhin eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt (vgl. Abb. 90). Deutlich sind auf dem Spektrum Blei (Pb), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) sichtbar.

Eine kleine Probe des weisslichen Korrosionsproduktes wurde zudem mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR-Spektrometrie) untersucht (vgl. Abb. 91 und Anhang 8.5).

Der Vergleich des Spektrums mit eigenen Referenzspektren erlaubte die Identifizierung des Korrosionsproduktes als Bleihydroxidcarbonat. Ein Vergleich des Spektrums mit der IRUG DATABASE[53] und Farmer (1974) zeigte, dass es sich bei dem weisslichen Korrosionsprodukt auf A-13814.88 erwartungsgemäss um das Bleihydroxidcarbonat Hydrocerussit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) handelt.

Anschliessend erfolgte eine Behandlung des Fragmentes A im reinen Wasserstoffplasma mit den Behandlungsparametern 1000 W, 2 ln/h H_2, 10 Pa, 6 Stunden. Nach der Plasmabehandlung war ein Farbumschlag deutlich erkennbar (vgl. Abb. 92). Die zuvor weissgrauen Korrosionsprodukte waren nunmehr schwarz. Der Farbumschlag lässt vermuten, dass eine Reduktion zu metallischem Blei stattfand, ein Nachweis hierfür steht jedoch noch aus.

Drei Tage später erfolgte eine zweite Untersuchung der Probe mit REM und EDX, um die Wirkung des Plasmas zu überprüfen. In Abb. 93 und 94 sind dieselben Ausschnitte der Probe wie vor der Plasmabehandlung (Abb. 88 und 89) dargestellt. Durch die Plasmaeinwirkung veränderte sich die Oberfläche deutlich. Die zuvor scharfen Formen erscheinen gerundet und porös.

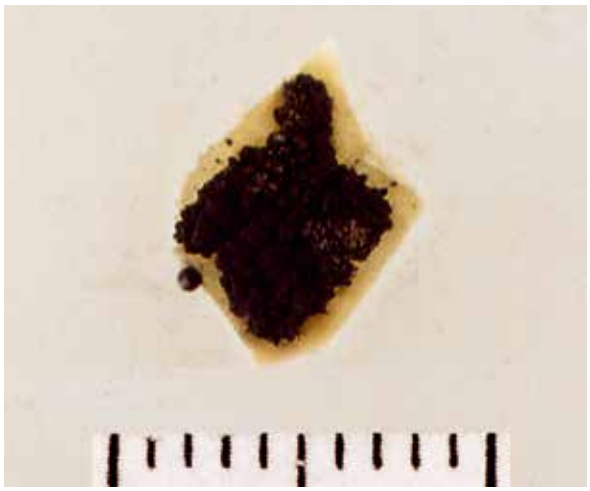


Abb. 92 Fragment A nach Wasserstoffplasma. Durch die Behandlung erfolgte ein Farbumschlag nach schwarz (Massstab 1 cm).

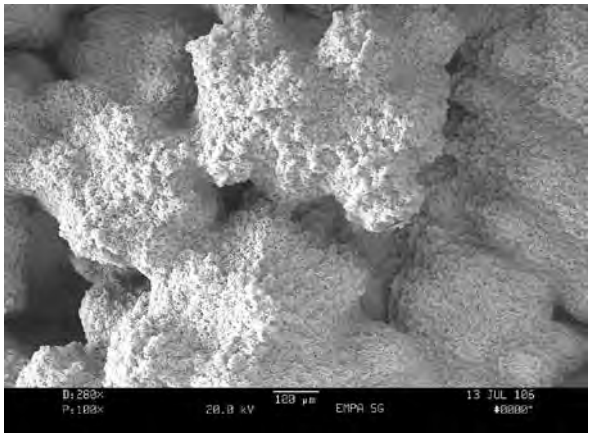


Abb. 93 Das Bleifragment A nach der Behandlung im Wasserstoffplasma unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 100-facher Vergrösserung.

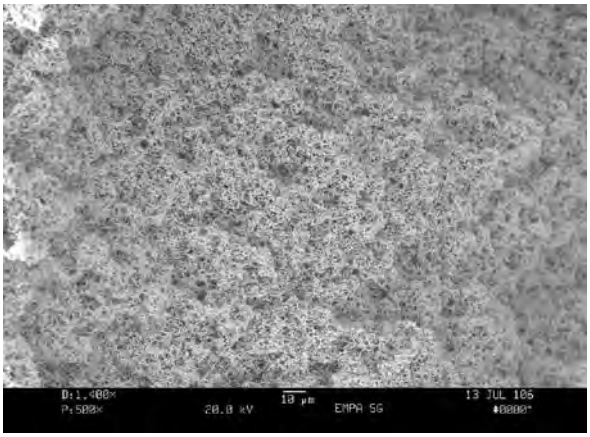


Abb. 94 Das Bleifragment A nach der Behandlung im Wasserstoffplasma unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung.

Von dem Ausschnitt in Abb. 94 wurde erneut eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt (vgl. Abb. 95).
Im Spektrum sind vor allem die Linien des Bleis (Pb) erkennbar. Der Gehalt an Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) nahm, im Vergleich zu der Situation vor der Plasmabehandlung (vgl. Abb. 90) deutlich ab. Durch die Behandlung im Wasserstoffplasma tritt offenbar eine Reduktion der Bleikorrosionsprodukte auf.
Ein geringfügiger Abtrag von Blei konnte durch Messungen mit dem optischen Emissionsspektrometer (vgl. Kapitel 3.1 und 9.3) während der Plasmabehandlung aufgezeigt werden. Das Spektrometer wurde bei den Messungen auf die Bleiprobe fokussiert. Abb. 96 zeigt ein Beispiel von dem reinen Wasserstoffplasma während der Behandlung der Probe A. Die roten Pfeile markieren die Linien bei 405,7 nm und 560,8 nm, welche beide charakteristisch für Blei sind (Harrison 1956: xix). Die Präsenz der Bleilinien im Spektrum belegt, dass es auch im reinen Wasserstoffplasma zu einem Abtrag von Blei an der Oberfläche kommt.
Die hier durchgeführten Untersuchungen wurden im gleichen Rezipienten (vgl. Kapitel 2.2) und mit einer kleinen Probe (4 × 5 mm) durchgeführt. Die Linienzuweisung zu Blei und Wasserstoff erfolgte durch das Programm «Plasus Specline»[54]. Die Linie bei 560,8 wird auch bei Harrisson (1956) erwähnt und als Linie des einfach ionisierten Bleis aufgeführt. In diesem Fall lässt sich der hier gewünschte Abtrag von Blei durch die Plasmabehandlung messtechnisch verfolgen. Da es unwahrscheinlich ist, dass Blei von Wasserstoff durch Zerstäuben abgetragen wird, ist denkbar, dass sich während der Behandlung im Was-

Abb. 95 EDX-Analyse des Fragmentes A nach der Plasmabehandlung.

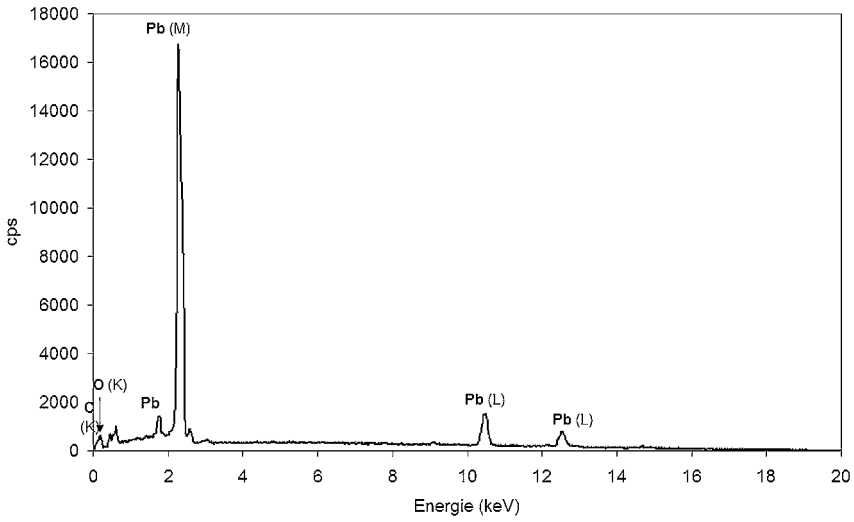
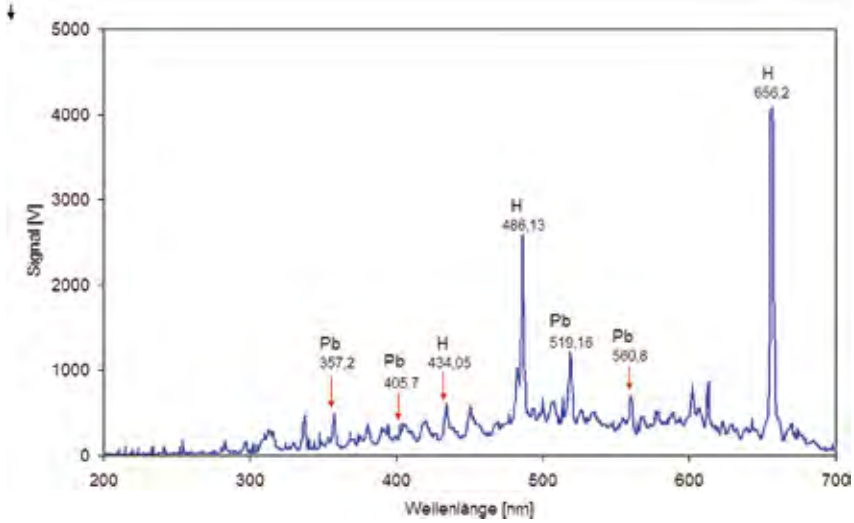


Abb. 96 OES von Wasserstoffplasma während der Behandlung der Bleiprobe A. Die Peaks bei 405,7 nm und 560,8 nm, sind charakteristisch für Blei. Die beiden grössten Linien im Spektrum sind dem atomaren Wasserstoff zuzuordnen.



serstoffplasma intermediär Plumban (Bleiwasserstoff) bildet. Plumban ist jedoch chemisch instabil und lässt sich spektroskopisch nicht nachweisen.
Dieser Befund kann der Messung von Silberchlorid im reinen Wasserstoffplasma gegenübergestellt werden, bei der nach Linien des einfach ionisierten Chlors gesucht wurde. Wie in Kapitel 3.3, Abb. 10 und 11, gezeigt wird, war Chlor unterhalb der Nachweisgrenze.
Abb. 97 zeigt das kleine Fragment B des Objekts A-13814.88 vor der Behandlung in einem Wasserstoff-Argon-Plasma. Auch hier ist die voluminöse und rissige Korrosionsschicht gut erkennbar.
Das Fragment B wurde wiederum zunächst unter dem REM und mit EDX untersucht. Abb. 98 zeigt einen Ausschnitt des Fragmentes B bei 100-facher und Abb. 99 bei 500-facher Vergrösserung unter dem REM. Auch hier sind die Kanten und die Kristallstruktur klar erkennbar.
Von dem Ausschnitt in Abb. 99 wurde eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) durchgeführt (vgl. Abb. 100). Im Spektrum tritt vor allem der Bleipeak (Pb) hervor, weiterhin konnten Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) bestimmt werden.
Es sollte hier überprüft werden, ob es möglich ist, einen gezielten Abtrag der voluminösen Korrosionsprodukte durch die Plasmabehandlung zu erreichen.
Wie in Kapitel 2.3 beschrieben ist, kann es durch das Auftreffen von grossen Teilchen auf die Objektoberfläche zu einer Zerstäubung («sputtering») kommen. Mit der Verwendung eines Gemisches von gleichen Teilen Wasserstoff und Argon (je 2 ln/h) war zu erwarten, dass es aufgrund der höheren Masse von Argon zu einem sichtbaren Abtrag der Oberfläche kommen würde.

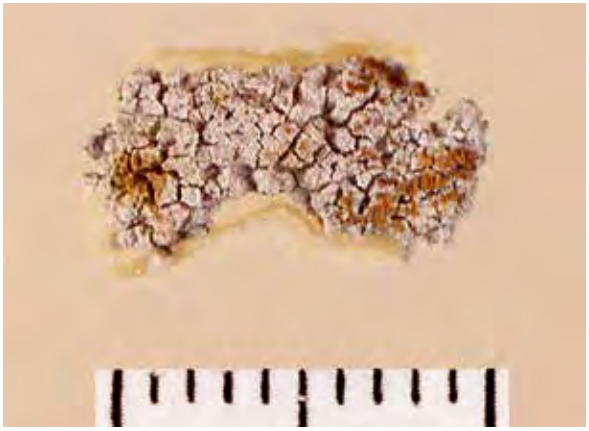


Abb. 97 Das Fragment B des Objekts A-13814.88 vor der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma (Massstab 1 cm).

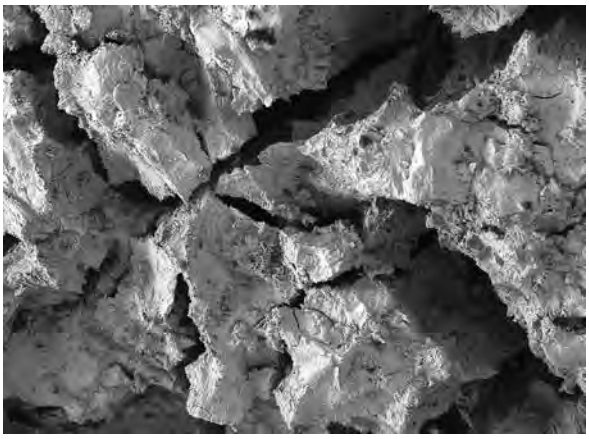


Abb. 98 Das Bleifragment B vor der Plasmabehandlung unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 100-facher Vergrösserung.

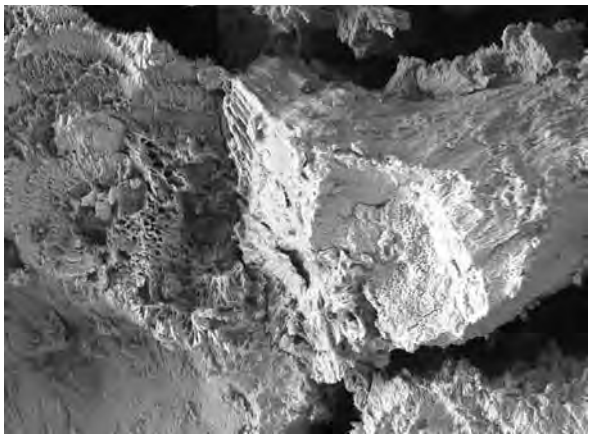


Abb. 99 Das Bleifragment B vor der Plasmabehandlung unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung.
Die Aufnahme zeigt den zentralen Bereich von Abb. 98.

Die Behandlung des Fragmentes B erfolgte in einem Wasserstoff-Argon-Plasma (Behandlungsparameter: 1000 W, 2 ln/h H_2, 2 ln/h Ar, 32 Pa, 6 Stunden).
Messungen mit OES während der Behandlung der Probe B im Wasserstoff-Argon-Plasma erfolgten mit vergleichbarer Geräteeinstellung wie die Messungen der Probe A im reinen Wasserstoffplasma (vgl. Abb. 96). Allerdings war der Druck im Wasserstoff-Argon-Plasma (32 Pa) deutlich höher als beim reinen Wasserstoffplasma (10 Pa). Entsprechend der in Kapitel 3.1 beschriebenen Abhängigkeit der OES-Peakhöhe vom Druck sind die im Wasserstoff-Argon-Plasma gemessenen Peaks (vgl. Abb. 101) etwa fünfmal niedriger als die im reinen Wasserstoffplasma (vgl. Abb. 96).
Nach der Plasmabehandlung war wiederum ein Farbumschlag der Korrosionsprodukte von weissgrau zu schwarz sichtbar (vgl. Abb. 102).
Die Untersuchung der Probe B mit REM und EDX wurde zwei Tage nach der Plasmabehandlung durchgeführt. In Abb. 103 und 104 sind dieselben Ausschnitte der Probe wie vor der Plasmabehandlung (Abb. 98 und 99) dargestellt. Ähnlich wie nach der Behandlung im

Abb. 100 EDX-Analyse des Bleifragmentes B vor der Plasmabehandlung.

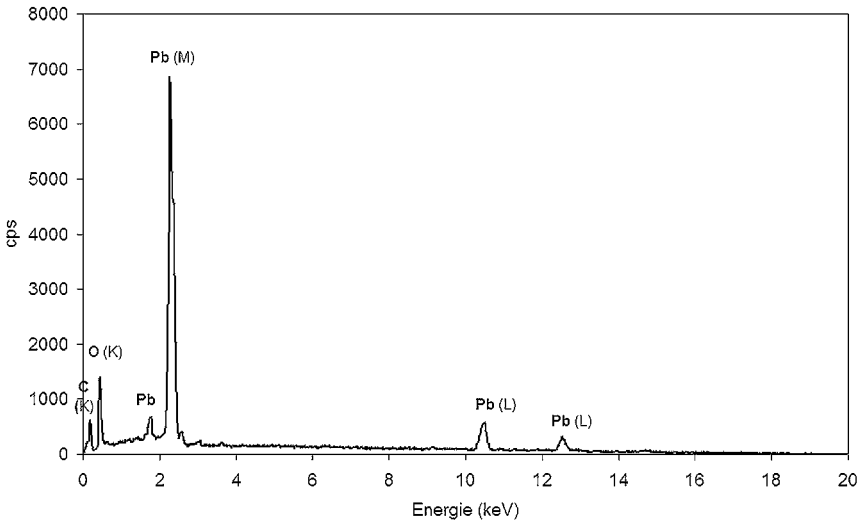


Abb. 101 OES von Wasserstoff-Argon-Plasma während der Behandlung der Bleiprobe B. Der Druck im Rezipienten betrug etwa 32 Pa.
Die Peaks bei 656,2 nm und 486,13 nm sind charakteristisch für Wasserstoff, die bei 602,52 nm, 696,5 nm und 706,2 nm lassen sich Argon zuordnen. Aufgrund des vergleichsweise hohen Drucks sind die Bleilinien bei 519,16 nm und 357,2 nm nicht so ausgeprägt wie in Abb. 96.

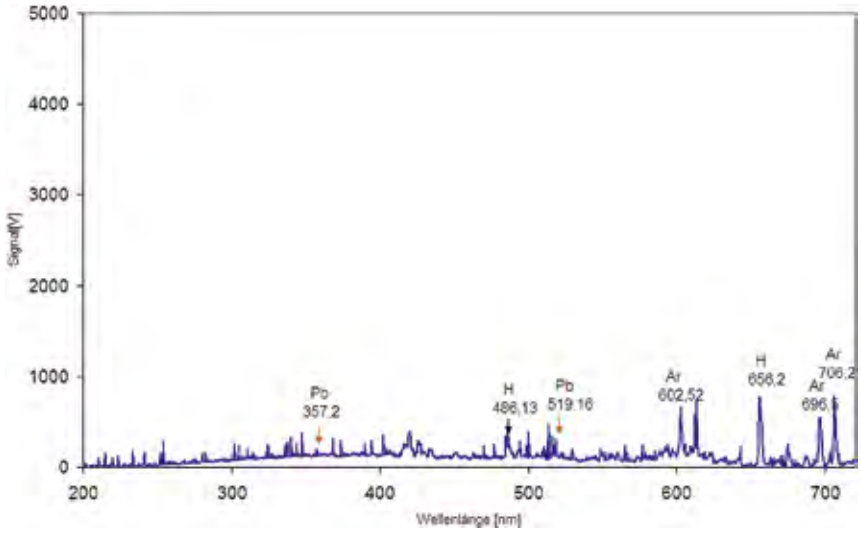
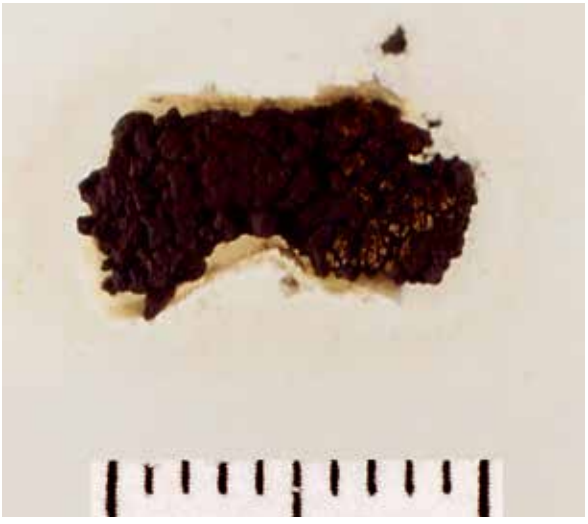


Abb. 102 Das Fragment B nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma. Durch die Behandlung erfolgte ein Farbumschlag nach schwarz (Massstab 1 cm).



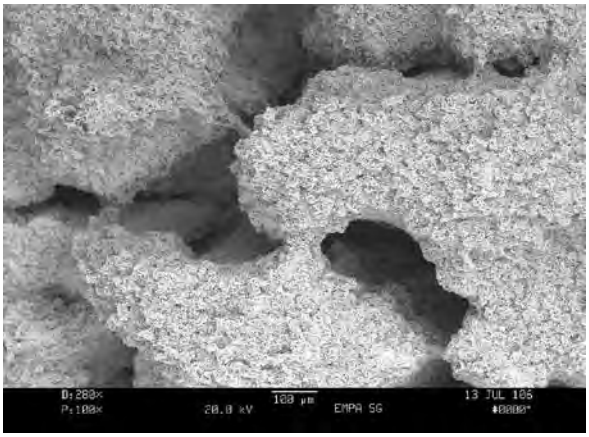


Abb. 103 Das Bleifragment B nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 100-facher Vergrösserung.

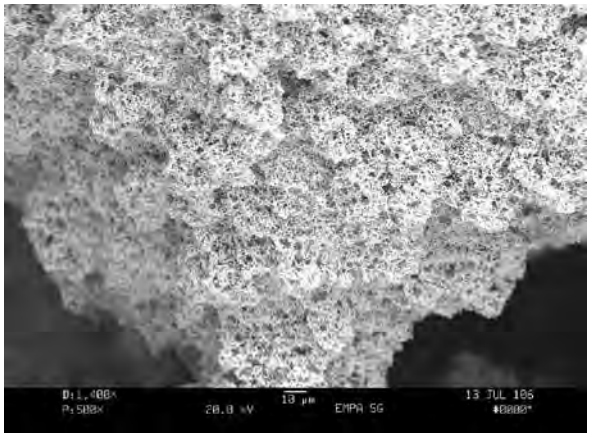


Abb. 104 Das Bleifragment B nach der Behandlung im Wasserstoff-Argon-Plasma unter dem Rasterelektronenmikroskop bei 500-facher Vergrösserung.

Wasserstoffplasma veränderte sich die Oberfläche deutlich. Die zuvor scharfen Formen erscheinen gerundet und porös.
Eine Messung der Korrosionsprodukte nach der Plasmabehandlung ergab erwartungsgemäss auch für das Wasserstoff-Argon-Gemisch eine deutliche Abnahme des Kohlenstoff- und des Sauerstoffgehalts der Korrosionsschicht (vgl. Abb. 105).
Auf dem EDX-Spektrum nach der Wasserstoff-Argon-Plasma-Behandlung (Abb. 105) ist vor allem Blei (Pb) erkennbar. Der Gehalt an Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) nahm im Vergleich zu der Situation vor der Plasmabehandlung deutlich ab (vgl. Abb. 100).
Diese Untersuchungen bestätigen die Untersuchungen von Daniels et al. (1979) und Gottlieb et al. (1993), dass durch die Behandlung im Wasserstoffplasma und im Wasserstoff-Argon-Plasma eine Reduktion der Bleikorrosionsprodukte zu metallischem Blei eintritt.
Vergleicht man die reduzierten Oberflächen der Proben A und B, so sind sich diese sehr ähnlich. Offenbar kommt es allein durch die Reduktionswirkung zur Bildung der porösen Oberfläche.
Die Tiefenwirkung der Reduktion scheint ähnlich wie bei den Eisenoxiden sehr klein zu sein. Beim leichten Anritzen der schwarzen, reduzierten Schicht mit einer Nadel tritt die darunterliegende, helle Korrosionsschicht hervor.
Die von Gottlieb et al. (1993: 767) angegebene Dicke der Reduktionsschicht von 0,1–0,2 mm kann durchaus auch für die hier durchgeführten Versuche angenommen werden.
Selbst durch die längere Behandlungszeit von 6 Stunden wird die Tiefenwirkung offenbar nicht verbessert.

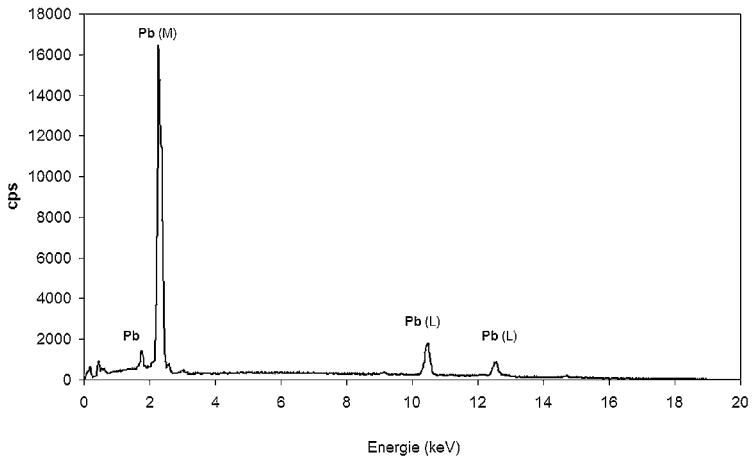


Abb. 105 EDX-Analyse des Bleifragmentes B nach der Plasmabehandlung.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein schwach ionisiertes Plasma bei der Konservierung-Restaurierung von Metallobjekten eingesetzt. In vorausgegangenen Arbeiten wurden dabei empirisch ermittelte Plasmaparameter benutzt. Hier wurden optimale Arbeitsbedingungen anhand der Resultate optischer Emissionsspektroskopie bestimmt.
Für die Optimierung wurde die Intensität der atomaren Wasserstofflinien gemessen. Es zeigte sich dabei, dass der Gebrauch von reinem Wasserstoff bei geringem Druck im Rezipienten besser wirkte als ein Gemisch aus Wasserstoff und Argon. Beim Wasserstoffplasma wurde während der Plasmabehandlung eine (wünschenswert) niedrige Objekttemperatur von nur etwa 80 °C beobachtet. Dagegen erhöht die Nutzung eines Gasgemisches tendenziell die Temperatur wegen des Effekts der Zerstäubung («sputtering»), der durch den Einsatz von Argon auftritt.
In vorausgegangenen Arbeiten wurde nach der Plasmabehandlung eine Erleichterung der mechanischen Freilegung archäologischer Eisenobjekte gefunden. Der Effekt wurde als Reduktion in erheblicher Tiefe unter der Oberfläche und einer damit verbundenen Volumenänderung bei den Eisenoxiden erklärt. Es wäre eine Lockerung zwischen der ursprünglichen Oberfläche und der Konglomeratschicht eingetreten.
Hier wurde diese Freilegungserleichterung zunächst quantifiziert. Objekte gleichen Ursprungs wurden unterschiedlich vorbehandelt, was im Detail nur der Versuchsleiterin bekannt war. Die Objekte wurden in drei Gruppen aufgeteilt.
Eine Gruppe wurde nur im Trockenschrank, zwei weitere Gruppen wurden im Wasserstoff- oder Wasserstoff-Argon-Plasma vorbehandelt. Die Freilegung führten drei Konservatoren-Restauratoren in üblicher Weise aus. Dabei sollte beurteilt werden, ob die Freilegungsarbeit leicht, mittelschwer oder schwer war. Es wurde dabei festgestellt, dass die Freilegung bei allen plasmabehandelten Objekten eher leicht war, dagegen liessen sich Objekte, die nur im Trockenschrank getrocknet wurden, schwer bearbeiten.
An 20 römischen Nägeln vom gleichen Fundkomplex wurden weiterhin metallurgische Schliffe der Oberflächen hergestellt, und zwar jeweils vor und nach der Trocknung bzw. Plasmabehandlung. Diese Schliffe konnten mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Es war interessant genug, dass eine Trennung zwischen der originalen Objektoberfläche und der äusseren Konglomeratschicht gefunden wurde, und zwar nur bei den Proben, die eine Plasmabehandlung erfahren hatten. Diese Trennung wird als Grund für die Freilegungserleichterung angesehen.
In vorausgegangenen Arbeiten wurde seit 20 Jahren dieser Effekt einer Änderung des Volumens von spezifischen Eisenoxiden zugeschrieben. Diese Volumenänderung erfolge im Plasma durch das tiefe Eindringen der Reduktion.
Um das zu zeigen oder zu widerlegen, wurden die folgenden Messungen durchgeführt. Es wurden chemisch reine Substanzen untersucht und stratigrafisch freigelegte archäologische Objekte gemessen. Weiterhin wurden die stratigrafischen Schliffe der römischen Nägel untersucht. Die Identifizierung der Eisenoxide erfolgte mittels Raman-Spektroskopie an Proben vor und nach der Behandlung im Wasserstoffplasma.
Aus den reinen, pulverförmigen Proben von Magnetit, Hämatit, Goethit und Akaganeit wurden Pressproben hergestellt. Messungen mit einem Raman-Spektrometer wurden jeweils vor sowie vier Tage und 40 Tage nach der Plasmabehandlung durchgeführt. Die Laserleistung auf den Proben wurde in bekannter Weise kontrolliert, um im Fokus eine chemische Umwandlung infolge Aufheizung zu vermeiden.
Es zeigte sich, dass Magnetit gegenüber Plasmabehandlung stabil ist. Ferner zeigte sich, dass Hämatit (FeIII) im Plasma zu Magnetit (FeII/III) reduziert wird. Beim Goethit waren die Befunde weniger klar. Neben zwei der Goethitlinien war nach der Behandlung im Plasma zum Beispiel auch Magnetit zu sehen, dessen Linie sich besonders bei der Messung nach 40 Tagen entwickelt hatte. Akaganeit ging in hier nicht identifizierte Produkte über. Die Eindringtiefe der Reduktion wurde beim Ritzen mit einer Nadel als sehr gering geschätzt.
Dann wurden Raman-Messungen an archäologischen Eisenobjekten durchgeführt. Auch hier konnten Hämatitoberflächen zu Magnetit reduziert werden.
Die stratigrafischen Proben zeigten deutlich, dass die Reduktion nur oberflächlich stattfand. In einer Schichttiefe, die der Lage der originalen Oberfläche entspricht, trat sie nicht auf. Hier findet also keine Reduktion statt und die beobachtete Trennung in den Proben ist schwerlich einer Reduktion mit Volumenänderung zuzuordnen.
Da eine chemische Reduktion offenbar nicht die Ursache für die gefundene Freilegungserleichterung ist, wurde versucht, die Plasmabehandlung mit einem inerten Gas, Argon, durchzuführen. Überraschenderweise war auch hier eine deutliche Trennung zwischen den Objektschichten zu beobachten.
Die Schichtentrennung, die für die Freilegung und die leichte Bearbeitung wesentlich erscheint, soll mit der Wirksamkeit des Hochfrequenzfeldes erklärt werden. In nichtplasmabehandelten Proben trat die Trennung nicht auf. Das Hochfrequenzfeld verläuft bei dieser Anordnung von Elektroden und Rezipienten senkrecht zu den Proben, die sich in der Rezipientenmittelebene

befinden. Im Metallkern und in wenig korrodierten Schichten entsteht ein Leitungsstrom, im nichtleitenden Konglomerat ein sogenannter Verschiebungsstrom. Er lässt sich als Umklappen atomarer Dipole im Takt des anliegenden Feldes beschreiben. Beide Ströme sind verlustbehaftet, das heisst, es findet Erwärmung statt. Falls Ohm'sche oder dielektrische Verluste in unterschiedlichen Korrosionsschichten nicht gleich gross sind, bewirkt dies eine ungleichmässige Erwärmung. Diese wird als mögliche Ursache für das Auftreten mechanischer Spannungen und Rissbildung zwischen den Schichten vorgeschlagen.

Die Versuche mit Argon wurden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Durchfluss von 1 ln/h, Rezipientendruck von 17 Pa und Objekttemperatur von 70 °C. Beim Wasserstoff wurde mit dem Durchfluss von 1,7 ln/h, einem kleineren Rezipientendruck von 11 Pa bei gleicher Objekttemperatur gearbeitet.

Um die Freilegungserleichterung nach der Behandlung im reinen Argonplasma zu quantifizieren, müssten, wie oben ausgeführt, weitere Reihenuntersuchungen durchgeführt werden, um auch die Wirkungen von Wasserstoff- und Argonplasma nebeneinander beurteilen zu können.

Die Verwendung von Wasserstoffplasma, dessen Wirkung vorrangig untersucht wurde, hat gegenüber dem reinen Argon den Vorteil, dass die Zerstäubung weitgehend unterbunden ist und dass oberflächlich eine Reduktion auftritt. Beides ist bei der Behandlung von Silberobjekten von grossem Vorteil, da diese vergleichsweise empfindliche Oberflächen aufweisen (vgl. Kapitel 1, S. 22).

Bei der Plasmabehandlung von Eisenobjekten erfolgt keine ausreichende Entfernung von Chloriden aus Eisenkorrosionsschichten. Daher werden zur Entfernung der gebundenen Chloride die bewährten Alkalisulfitbäder benutzt. Eine Kombination beider Methoden führt zur gewünschten Langzeitstabilität der restaurierten Eisenobjekte. In systematischen Versuchsreihen stellte sich zudem heraus, dass die Entsalzungsdauer im Bad nach vorausgegangener Plasmabehandlung abgekürzt werden kann.

Bei Silberproben hat sich die Reduktion von dünnen Oberflächen-Korrosionsschichten im Wasserstoffplasma sehr bewährt. Mithilfe von REM-Untersuchungen und mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) lässt sich die weitgehende Entfernung von Korrosionsschichten des Silbers zeigen.

Untersuchungen wurden an Silberchlorid- und Silbersulfidschichten durchgeführt. Im Plasma konnten die Oberflächenschichten in kurzer Zeit bis zur Tiefe des reinen Metalls entfernt werden. Das reduzierte Silber verblieb auf den Objektoberflächen. Die Oberflächentopografie blieb dabei unverändert und es trat keine Oberflächenbeschädigung auf. Bei historischen Silberobjekten blieb der Kontrast zwischen Höhen und Tiefen erhalten.

Die Plasmareduktion bewirkt allerdings keinen Schutz gegen ein erneutes Anlaufen von Silbergegenständen. Durch Kombination mit einer anschliessenden Politur jedoch kann der Verlust an Originalsubstanz geringer gehalten werden als bei der herkömmlichen Silberreinigung. Ausserdem wird durch Polieren die erneute Silberkorrosion deutlich verlangsamt.

In Probemessungen an Bleikorrosionsschichten hat sich die Plasmabehandlung ebenfalls bewährt. Häufig ist Bleikorrosion mit starker Volumenzunahme verbunden. In ersten Versuchsreihen wurde daher mit einem Plasma aus gleichen Teilen Wasserstoff und Argon versucht, die Reduktion und den Abtrag von Korrosionsschichten zu kombinieren. Anhand von REM- und EDX-Messungen gelang es, die Reduktion von Korrosionsprodukten und die Veränderung der Oberflächentopografie zu zeigen. Die Tiefenwirkung war wie bei der Behandlung von Eisen und Silber vergleichsweise gering.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die Plasmabehandlung im Hochfrequenzfeld sich als wichtiges Hilfsmittel bei der Konservierung-Restaurierung bewährt hat: beim Eisen liefert die Kombination mit der Alkali-Sulfit-Entsalzung eine effiziente und verlässliche Konservierung der Objekte, beim Silber wird im Wasserstoffplasma die ursprüngliche Objektgrenzfläche wiederhergestellt, beim Blei können im speziellen Plasma-Gasgemisch eine Reduktion und eine Änderung der Oberflächentopografie erreicht werden.

Résumé

Le présent ouvrage a pour objet l'application de la méthode du plasma dans la conservation de différents métaux, ainsi que l'analyse de ses possibilités et limites.
L'explication des effets des plasmas induits par haute fréquence sur des objets en fer, argent et plomb fait partie des thèmes traités. L'amélioration des paramètres d'application permet d'optimiser la méthode.
Pour qu'une réduction puisse se produire dans un plasma il faut utiliser de l'hydrogène atomique, dont la présence est indiquée par des lignes d'hydrogène caractéristiques dans le spectromètre d'émission optique. Un effet optimal de la réduction est prévu pour les paramètres du plasma qui impliquent l'apparition particulièrement marquée des lignes d'hydrogène. La spectrométrie d'émission optique permet d'établir la composition gazeuse du mélange hydrogène-argon utilisé jusqu'ici habituellement sur les objets ferreux et de la comparer systématiquement avec des plasma d'hydrogène purs. Il s'avère que le traitement dans un plasma d'hydrogène pur avec un apport de gaz relativement bas augmente l'effet de réduction par rapport au plasma d'hydrogène-argon composé de dix parties d'hydrogène pour une partie d'argon. Par conséquent, les paramètres standard sont nouvellement définis pour le traitement des objets en fer. Les plasmas d'hydrogène purs sont, comparativement, efficaces et la température des objets durant le traitement, peut être diminuée aux alentours de 80 °C.
L'action des nouveaux paramètres de traitement sur des objets ferreux archéologiques est soumise à analyse. Vingt épingles d'époque romaines sont traitées en petits groupes de manière différenciée, ce qui amène à comparer entre eux les effets des plasmas d'hydrogène-argon, des plasmas d'hydrogène purs et du traitement thermique sous vide. Des échantillons polis sont analysés au microscope électronique à balayage avant et après le traitement respectif. Il s'avère que seul le traitement au plasma entraîne la séparation souhaitée entre la couche de corrosion externe devant être éliminée et la surface originale de l'objet devant être dégagée. Une séparation des couches par déshydratation peut être exclue. Le dégagement des surfaces facilité par le traitement au plasma est ensuite observé dans une étude en double aveugle.
Les quatre produits de corrosion du fer, à savoir l'hématite, la magnétite, la goethite et l'acaganéite, sont analysés au spectromètre Raman avant et après le traitement dans un plasma d'hydrogène. Dans les zones proches de la surface, une réduction de certains produits de corrosion peut être observée. Afin de vérifier les effets de la méthode du plasma dans les couches profondes, on les dégage progressivement. Des mesures Raman sont effectuées dans les différentes étapes et sur les échantillons polis avant et après le traitement au plasma. Une réduction des produits de corrosion du fer n'est pas mesurable dans les couches plus profondes. Ensuite des échantillons sont traités, pour la première fois, dans un plasma d'argon pur. Même après un traitement dans un plasma d'argon inerte, on peut observer une séparation des couches. Le dégagement des surfaces facilité par le traitement au plasma peut, par conséquent, être mis en relation directe avec l'action du courant alternatif à haute fréquence.
Puisque le traitement au plasma à des températures comparativement basses n'entraîne pas l'élimination des chlorures contenus dans l'objet en fer, on l'associe à une déminéralisation dans un sulfite alcalin, ce qui stabilise durablement les objets archéologiques.
Le plasma d'hydrogène pur continue d'être utilisé pour le traitement d'objets historiques en argent corrodés. Sur des plaques d'essai l'action du plasma est mise en évidence au microscope électronique à balayage et avec l'analyse par fluorescence X par dispersion d'énergie. Les couches de corrosion de l'argent sont réduites à l'argent dans un plasma d'hydrogène pur, ce qui n'entraîne aucun dégât à la surface sensible des objets en argent. Le traitement au plasma s'avère même tout à fait indiqué pour les daguerréotypes. L'élimination efficace des couches de ternissement est encore observée sur un choix d'objets historiques en argent. En combinant une réduction par le plasma et un brunissage ultérieur on ralentit la formation de nouvelles couches de corrosion.
Lors du traitement d'objets en plomb fortement corrodés, l'action d'un plasma d'hydrogène est comparée à celle d'un plasma d'hydrogène-argon sur deux échantillons du même objet. À l'aide du microscope électronique à balayage et de l'analyse par fluorescence X par dispersion d'énergie, on parvient à montrer la réduction de produits de corrosion et la modification de la topographie des surfaces. La pénétration dans les couches profondes est minime et comparable à celle que l'on observe lors du traitement du fer et de l'argent.

Abstract

The application of the plasma method in the conservation of different metals is investigated to determine its potential and limits. Clarification of the effect of high frequency excited plasmas on iron, silver and lead objects is part of the treatise.

Improved treatment parameters lead to an optimisation of the plasma method. Atomic hydrogen is required for a reduction to take place; with optical emission spectroscopy its presence is indicated by characteristic hydrogen lines. Pure hydrogen and previously established hydrogen-argon mixtures are investigated. It is assumed that by optimising the gas excitation the plasma operation is also optimised.

It is shown that pure hydrogen plasma treatments with relatively low gas flow increase the radical concentration as compared to hydrogen-argon plasmas consisting of ten parts hydrogen to one part argon. These results lead to new standard parameters for archaeological iron objects. The new hydrogen plasmas being at least as efficient as those previously applied but with reduced object temperatures (about 80 °C) during treatment.

Optimal settings are then assumed to be also valid for the treatment of metal artefacts. A group of 20 Roman nails is divided into small groups and differently treated. The effects of hydrogen-argon plasma, pure hydrogen plasma and heat treatment in vaccum are compared. Metallographic samples from each of the nails are taken both before and after drying and/or plasma treatment and observed under a scanning electron microscope. It is shown that only the plasma treatment leads to the desired separation between the original surface layer of the object and outer corrosion layers. Mechanical removal of outer corrosion layers can thereby be more easily and precisely carried out. A separation of layers due to dehydration can be ruled out. The facilitation of mechanical cleaning after plasma reduction is furthermore shown in a double-blind study.

The effect of plasma treatment on the iron corrosion products haematite, magnetite, goethite and akaganeite is measured by micro-Raman spectroscopy. Measurements on the powdered samples are carried out before and after the plasma treatment. The reduction of particular corrosion products in surface layers can be confirmed. The penetration of the plasma into different corrosion layers is investigated on archaeological artefacts. Corrosion products from stratigrafically cleaned areas as well as metallographic samples are investigated by means of Raman spectroscopy both before and after plasma treatment. Chemical reduction during treatment was confirmed to be active only at the surface layer, the more deeply situated corrosion layers having not been penetrated.

For the first time, samples are treated with pure argon plasma in order to detect a facilitation of treatment for subsequent mechanical cleaning. A separation of layers is also observed. This separation can be related to the high-frequency field and the displacement current in the sample layers.

As plasma treatment carried out with comparatively low temperatures does not lead to a removal of chlorides contained in iron objects, the method is combined with desalination in alkaline sulphite. This combination results in a very good long-term stability of archaeological artefacts.

Pure hydrogen plasmas are also applied to corroded historical silver artefacts. The effect of plasma reduction is shown by means of scanning electron microscopy and X-ray fluorescence analyses on a silver sheet with artificially produced silver corrosion layers. Silver corrosion is removed without any damage to the surface of the artefacts.

It can be concluded that plasma reduction is a suitable method even for daguerreotypes. The efficient removal of tarnish layers is further demonstrated on selected historical artefacts. A combination of plasma reduction and subsequent burnishing retards new corrosion from forming.

As for the treatment of heavily corroded lead artefacts, the effect of hydrogen and hydrogen-argon plasmas is investigated. Two samples of the same object are compared. A reduction of the corrosion layers and changes to surface topography can be shown by means of scanning electron microscopy and X-ray fluorescence analyses. Penetration into deeper layers is minimal and comparable to the penetration of iron and silver.

8 Anhang

8.1 Herstellung der Eisenoxidpulverproben

In dieser Arbeit wurden Pulverproben der Eisenkorrosionsprodukte Hämatit, Magnetit, Goethit und Akaganeit eingehend untersucht. Hämatit und Magnetit wurden in reiner Form im Handel bezogen, Akaganeit und Goethit wurden im chemischen Labor des SLM hergestellt. Die Produktion erfolgte gemäss den Angaben in Schwertmann und Cornell (2000: 73 f. und 113 f.).
Einzelne Oxide und Hydroxide können, ausgehend von einem Eisen(III)- oder Eisen(II)-System, wie von Schwertmann ausgeführt, auf verschiedene Arten hergestellt werden.
Die wichtigsten Synthesewege sind die Hydrolyse saurer Lösungen von Fe(III)-Salzen, die Umwandlung von Ferrihydrit in alkalischen Medien und die oxidative Hydrolyse von Fe(II)-Salzen. Um die Hydrolyse von sauren Fe(III)-Salzlösungen durchzuführen, gibt es zwei verschiedene Ansätze, zum einen die Erwärmung der Lösung und zum anderen die Zugabe einer Lauge.
Hämatit, Akaganeit, Goethit und Ferrihydrit können auf diese Weise gewonnen werden. Der Nachteil dieser Methode ist die vergleichsweise kleine Ausbeute.
Eine dritte Methode ist die, bei der Ferrihydrit als Zwischenprodukt der Hydrolyse einer Eisen(III)-Salzlösung gebildet wird. Weiterhin können Goethit und Hämatit gewonnen werden.
Die oxidative Hydrolyse von Fe(II)-Salzen ist eine weitere, äusserst vielseitige Methode zur Herstellung von Goethit, Lepidokrokit, Magnetit, Ferrihydrit und Feroxyhit. Welches Produkt entsteht, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, wie zum Beispiel vom pH-Wert, der Oxidationsrate, der Suspension, der Konzentration und der Temperatur. Die Reaktion findet in einem pH-Bereich von 6–14 statt. Bei einem pH-Wert von 6–7 werden beispielsweise Goethit und Lepidokrokit gebildet.

Synthese von Akaganeit

Zur Synthese von Akaganeit sind zwei Methoden geeignet (Schwertmann und Cornell 2000: 113 ff.), die Präparation durch Hydrolyse von saurer $FeCl_3$-Lösung oder die Hydrolyse von teilweise neutralisierter $FeCl_3$-Lösung. Der Hauptunterschied ist die Form und die Grösse der resultierenden Kristalle. Bei der zweiten Methode sind die Kristalle so klein, dass eine nachfolgende Dialyse notwendig ist. Daher wurde diese Methode hier nicht angewendet.

Methode nach Schwertmann und Cornell (2000)

54,06 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird während acht Tagen in einer 3-l-Polyethylen- oder -Glasflasche bei 40° C belassen.

Vorgehen bei dieser Arbeit:
Die Präparation erfolgte wie beschrieben, allerdings wurde anstatt doppelt destilliertem Wasser demineralisiertes Wasser in einer 5-l-Glasflasche verwendet.
Akaganeit wurde durch Zentrifugieren und dreimaliges Spülen mit demineralisiertem Wasser in 10-ml-Reagenzgläsern gesammelt. Anschliessend wurde das Fällungsprodukt mit einem 0,45-µm-Filter filtriert und der Rückstand mehrmals gespült, bis er nicht mehr gelb war. Das Produkt wurde dann an der Luft getrocknet. Die Reinheit des entstandenen Akaganeits wurde mittels XRD-Analyse bestätigt.

Synthese von Goethit

Wie vorne beschrieben, kann Goethit entweder von Fe(III)- oder Fe(II)-Systemen ausgehend gewonnen werden. Im Fe(III)-System gibt es wiederum drei verschiedene Wege; ausgehend von einem alkalischen System, ausgehend von einem sauren System und ausgehend von einem sogenannten Cysteine/2-Linien-Ferrihydrit-System[55] (Schwertmann und Cornell, 2000: 76–77).
Vom Fe(II)-System ausgehend, wurde von Schwertmann und Cornell (2000) eine weitere Methode beschrieben. Diese Präparation war vor allem durch Zeitersparnis und die einfache Handhabung bestimmt. Es kam das alkalische System zur Anwendung.

Methode nach Schwertmann und Cornell (2000)

Lösung A) 1 M $Fe(NO_3)_3$
Die Lösung wurde durch Lösen von nichthydrolisierter $Fe(NO_3)_3$ 9 H_2O in doppelt destilliertem Wasser frisch zubereitet.

Lösung B) 5 M KOH-Lösung
100 ml der Lösung A werden in eine 2-l-Polyethylenflasche gegossen. Unter Rühren werden rasch 180 ml der Lösung B hinzugegeben. Rotbraunes 2-Linien-Ferrihydrit fällt aus. Die Lösung sofort mit doppelt destilliertem Wasser auf 2 l verdünnen und während 60 Stunden in einer geschlossenen Polyethylenflasche bei 70° C aufbewahren.

Vorgehen in dieser Arbeit:
Die Präparation erfolgte wie beschrieben, allerdings wurde anstatt doppelt destilliertem Wasser demineralisiertes Wasser in einer 5-l-Polypropylenflasche verwendet.
Entstandener Goethit wurde zentrifugiert und mit demineralisiertem Wasser gespült, bis der pH-Wert neutral war. Anschliessend wurde das Fällungsprodukt mit einem 0,45-µm-Filter filtriert und an der Luft getrocknet. Die Reinheit des Endproduktes konnte mit XRD-Analyse bestätigt werden.

8.2 Herstellung künstlicher Silberkorrosionsschichten

Für die ersten Untersuchungen von Silberoberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop (vgl. Kapitel 5.1) wurden in dieser Arbeit künstlich hergestellte Proben aus neuwertigem Sterlingsilber[56] verwendet. Aus dem Silberblech wurden Proben der Abmessung 10 × 10 × 1 mm hergestellt.
Als Vorbehandlung wurden die Bleche zunächst mit einer Calciumcarbonatpaste[57] mechanisch gereinigt. Nach der Reinigung folgten mehrere Spülgänge mit deionisiertem Wasser, um allfällige Reste der Reinigungspaste zu entfernen. Die Proben wurden dann mit Aceton getrocknet.
Für die Herstellung der Silberkorrosionsschichten wurden die gereinigten Silberbleche in Exsikkatoren auf den Kanten aufgestellter Objektträger gelagert und während etwa zwei Wochen den Dämpfen von konzentrierter Salzsäure[58] bzw. Schwefelsäure[59] ausgesetzt. Eine Veränderung der Oberflächen war sichtbar. Die Bleche wurden dann mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült.
Die Elementanalyse dieser künstlich erzeugten Korrosionsschichten mit EDX ergab neben Silber Chlor bzw. Schwefel (vgl. Kapitel 5.1).
Für die Untersuchungen mit der OES (Kapitel 3.3) wurden zwei grössere Probenflächen mit Silberchloridschichten benötigt. Auch hier wurde als Ausgangsmaterial Silber 925 verwendet. Die Probenbleche hatten die folgenden Abmessungen und Gewichte:
a) 75 mm × 25 mm × 1 mm und 20,29 g (nach der Reinigung)
b) 77 mm × 25 mm × 1 mm und 20,48 g (nach der Reinigung)
Die Proben wurden wie oben beschrieben vorbereitet und während eines Monats den Dämpfen konzentrierter Salzsäure ausgesetzt.

8.3 Optische Emissionsspektroskopie

In Kapitel 3.1 und 3.3 wurden die Messungen zur Optimierung der Plasmaparameter mit optischer Emissionsspektroskopie (OES) beschrieben. Zum Nachweis der Wasserstoff- und der Argonfluoreszenzstrahlung diente ein Spektrometer der Firma Avantes. Bei dem Gerät AVS-SD2000[60] handelt es sich um einen Gitterspektrografen hoher Nachweisempfindlichkeit, der zur Messung geringer Lichtmengen geeignet ist.
Das Licht des Plasmas tritt durch ein Quarzfenster[61] aus dem Rezipienten aus (vgl. Abb. 5, Kapitel 3.1) und durch eine Sammellinse (Kolliminator) in eine Silizium-Lichtfaser ein. Der Durchmesser der Faser beträgt 600 Micron und sie reicht bis unmittelbar vor das Quarzglasfenster. Dieser Lichtleiter führt die Strahlung des leuchtenden Plasmas über einen vordefinierten Eingangsspalt (hier 25 µm) ins Spektrometer. Die optische Anordnung wird in Abb. 106 gezeigt. Das schwach divergierende Lichtbündel aus dem Lichtleiter, das aus der Eintrittsöffnung kommt, trifft auf einen ersten Hohlspiegel, der ein Parallelbündel erzeugt. Das Parallellicht trifft auf ein optisches Reflektionsgitter. Die im Fluoreszenzlicht enthaltenen Farben (= Strahlungen verschiedener Wellenlänge) werden unter verschiedenen Winkeln gebeugt. Die Spektrallinien unterschiedlicher Wellenlänge («lambda») oder Wellenzahl («lambda^{-1}») werden in verschiedene Richtungen abgelenkt. Ein zweiter Hohlspiegel erzeugt in seiner Brennebene nebeneinander die Abbilder der Eintrittsöffnung in verschiedenen Farben gemäss der Zusammensetzung der Plasmastrahlung.
Zum Nachweis der unterschiedlichen «Farben» dient ein moderner Detektor, ein «Charge-Coupled Device» (CCD), aus vielen Einzelelementen. Die in den Einzelelementen durch die auftreffende Strahlung erzeugten Ladungen werden gesammelt, wobei die Sammelzeit vorwählbar ist.

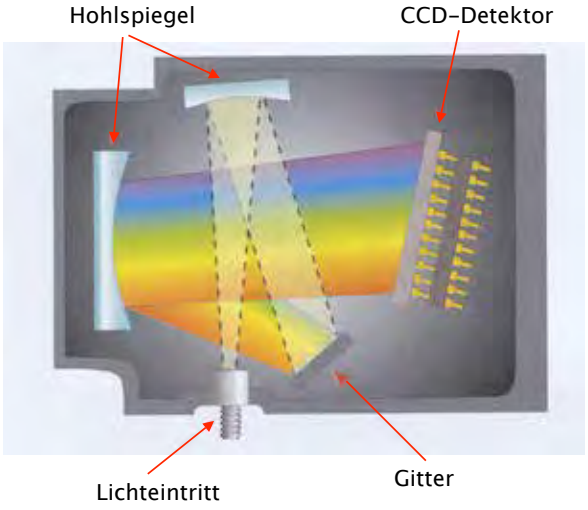


Abb. 106: Schemazeichnung des Gitterspektrometers mit Lichteintritt, zwei Hohlspiegeln, Reflextionsgitter und CCD-Detektor. Aus: Gerätebeschreibung der Firma Avantes, www.avantes.com (20. 6. 2006).

Im vorliegenden Fall wurde als Spektrometerparameter ein Wellenlängenbereich von 200–850 nm benutzt. Das dispersive Element ist ein mechanisch geteiltes Gitter mit 600 Gitterstrichen pro mm. Zum Nachweis diente ein CCD-Detektor des Typs ILX-511 von Sony mit einer linearen Anordnung von 2048 Einzelelementen. Der Detektor hat eine Empfindlichkeit von 86 Photonen pro Count, das heisst, dass für ein Ereignis 86 Photonen (oder $2{,}9 \times 10^{-17}$ Joule) benötigt werden. Die verwendete Faser hat einen Durchmesser von 0,6 mm, der Lichtverlust in der Faser ist vernachlässigbar. Die Integrationszeit betrug hier 2500 ms und der minimale Wellenlängenunterschied, der vom Spektrometer aufgelöst werden kann, 1,5 nm. Mit diesem OES-Gerät wurden die in Abb. 6–11, Abb. 96 und Abb. 101 erhaltenen Spektren aufgenommen.

8.4 Rasterelektronenmikroskop

Mit einem Rasterelektronenmikroskop lässt sich die Oberfläche einer Probe mit Elektronen abbilden. Das Mikroskop besteht aus: Elektronenquelle, Elekronenstrahloptik, dem Probenraum und dem Detektor für Elektronen mit der Nachweiselektronik. Abb. 107 zeigt ein Übersichtsbild.

Aus einer geheizten Kathode werden im oberen Teil eines evakuierten Zylinders Elektronen ausgelöst. Die Elektronen werden im elektrischen Feld auf die unten angeordnete Anode beschleunigt. Die Spannung lässt sich zwischen einigen keV und 3 MeV variieren. Die Führung und Fokussierung erfolgt mit elektrischen und magnetischen Linsen. Die Untersuchung einer Probe erfolgt im Probenraum entweder im Hochvakuum oder beim ECO-SEM System bei höherem Druck. Durch die Strahldurchmesserverkleinerung wird ein Elektronenstrahldurchmesser auf der Probe von nur etwa 3 nm erreicht.

Ein Strahlablenkungssystem führt diesen Elektronenstrahl zeilenförmig über die Probenoberfläche, so wird der abzubildende Bereich gerastert. Die Intensität der gestreuten Elektronen wird detektiert. Das Bild entsteht auf einem Bildschirm. Ein Generator steuert dabei synchron sowohl die Ablenkung des Elektronenstrahls der Sonde als auch die Ablenkung auf dem Bildschirm. Die Helligkeit jedes Bildschirmpunktes entspricht der Grösse des Detektorsignals, das zugleich gemessen wird. Eine Änderung der Vergrösserung geschieht durch Änderung der Grösse des insgesamt gerasterten Bereiches und erfolgt mit der Amplitude für die Ablenkung.

Im Probenraum ist die Probe montiert und kann in den drei Raumrichtungen durch Verschieben, Kippen und Rotation positioniert werden.

Gemessen werden mit dem REM entweder Sekundärelektronen (SE) oder gestreute Primärelektronen («back scattered electrons», BSE). SE werden aus den Atomen der Probe ausgelöst. Ihre Energie liegt im Bereich von eV, und sie können wegen ihrer geringen Reichweite nur Oberflächenbereiche der Probe abbilden.

Die BSE haben Energiewerte im Bereich von keV. Ihr Streuverhalten hängt stark von der Ordnungszahl (Z) der Elemente des Probenmaterials ab. Ein Element mit grossem Z erzeugt eine grosse Rückstreuung. Auf den BSE-Bildern sind das helle Bereiche. Die leichten Elemente zeigen nur eine geringe Streuung der Elektronen. Derartige Bildbereiche erscheinen dunkel. So liefert das Materialkontrastbild Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Probe.

In einem kleinen Probenbereich, dem Fokus des Primärstrahls, wird auch eine charakteristische Röntenstrahlung angeregt. Ein Atomelektron wird durch ein primäres Elektron aus dem Atom gestossen. Die charakteristische Strahlung entsteht beim Nachrücken eines weiter aussen befindlichen Atomelektrons. Die Energie dieser Strahlung ist charakteristisch für die Ordnungszahl Z des be-

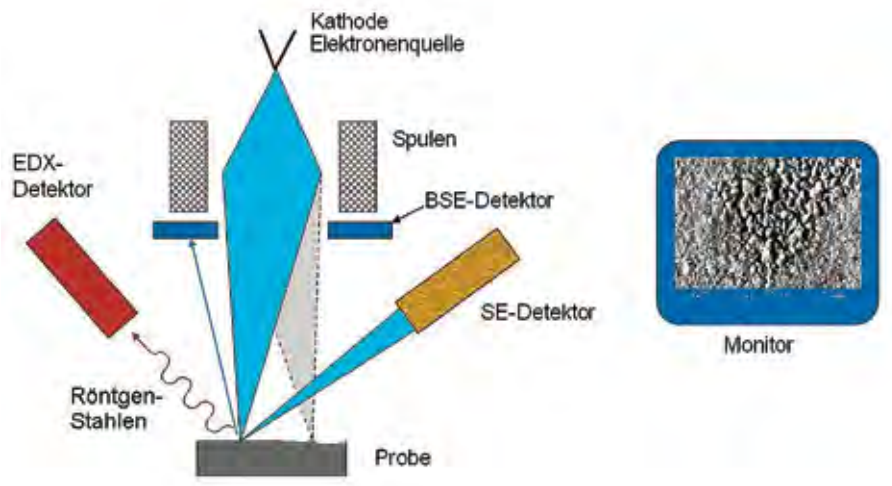


Abb. 107: Funktionsschema eines Rasterelektronenmikroskops.

teiligten Atoms und kann mit einem geeigneten Detektor gemessen werden. Diese Methode ist die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX).
In dieser Arbeit wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop der EMPA St. Gallen gearbeitet. Verwendet wurde ein Gerät der Firma AMRAY, Typ 3200-C ECO-SEM, und einem EDX-Gerät Oxford LINK ISIS 300. Es handelt sich hierbei um ein «atmosphärisches» REM bei dem die Elektronenstrahlerzeugung im Hochvakuum stattfindet. Auch die elektronenoptische Säule, in der sich die Strahlmanipulation befindet, steht unter Hochvakuum. Nur die Probenkammer steht unter einem Vorvakuum von 100–600 mTorr (13–80 Pa).
Hier ist auch keine Beschichtung der Proben notwendig, da es sich um wesentlich geringere Strahlströme handelt. Das Gas im Probenraum wird durch den Elektronenbeschuss positiv aufgeladen, wandert dann zur negativ geladenen Probe und neutralisiert sie. Die Auflösung verringert sich durch die Kollision der abbildenden Elektronen mit den Gasmolekülen. Dieser Effekt ist abhängig vom Druck (der Anzahl Gasmoleküle) sowie vom Weg, den der Elektronenstrahl in der Probenkammer zurücklegen muss. Die beste Bildqualität wird erreicht, wenn der Probenabstand zum Polschuh möglichst klein ist.
Während im Hochvakuum mit diesem Gerät etwa 60 000-fache Vergrösserungen erreicht werden können, liegt die realistische Grenze im ECO-SEM-Betrieb bei einer 1000-fachen Vergrösserung.
Die hier verwendete Hochspannung beträgt 25 keV. Der Probenraum der Grösse 325 mm × 350 mm × 325 mm ist auch zur Aufnahme grosser Proben geeignet. Ausgewählte Stellen der Proben können gut im primären Elektronenstrahl positioniert werden.

8.5 Raman- und Infrarot-Spektroskopie

Mit beiden Untersuchungsmethoden werden Energieabstände zwischen Schwingungsanregungszuständen von Molekülen und Kristallen gemessen. Diese Spektren dienen der Identifizierung der Proben, hier der Eisenkorrosionsprodukte (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.3.2). Allerdings unterscheiden sich die Methoden wesentlich voneinander.

Raman-Spektroskopie

Im Raman-Spektrometer wird eine Probe mit Laserlicht bestrahlt. Die Frequenz (Energie) der monochromatischen Laserstrahlung ist wesentlich grösser als der Abstand der Schwingungszustände etwa der Moleküle in der Probe. Hauptsächlich findet elastische Rayleigh-Streuung statt. Nur ein kleiner Teil der Photonen macht die inelastische Streuung, die sogenannte Raman-Streuung. Dabei werden Molekül- oder Gitterschwingungen angeregt (vgl. Abb. 108).

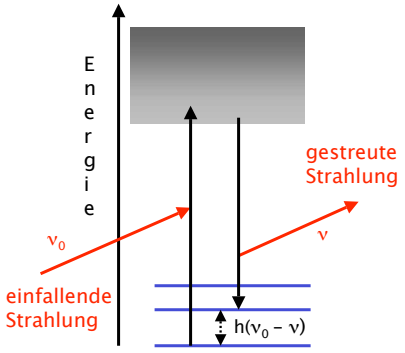


Abb. 108: Schematische Darstellung der Raman-Spektroskopie.

Der stattfindende Energieverlust entspricht der Molekülanregung. Dieser ist spezifisch für eine Probensubstanz. Ein Vergleich mit Literaturwerten oder eigenen Vergleichsspektren (vgl. Kapitel 4.3.1) lieferte die Identifizierung der Eisenoxide. Die Methode findet nicht nur in der Korrosionsforschung, sondern auch bei der Untersuchung von zum Beispiel Pigmenten oder Edelsteinen Anwendung. Die Spektroskopie ist für die Proben zerstörungsfrei, wenn die Laserleistung im Fokus begrenzt wird.
Wie in Abb. 109 skizziert, wird das Licht eines Lasers auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Streustrahlung wird unter einem Winkel von etwa 90° ausgesandt und trifft auf einen Gittermonochromator, der diese spektral zerlegt. Entsprechend den charakteristischen Molekülanregungen weist das Streulicht Linien auf. Die Streulinien werden als Funktion der Frequenzverschiebung verglichen mit der einfallenden Laserfrequenz gemessen. Vergleiche etwa die aufgeführten Werte in Tab. 9. Die

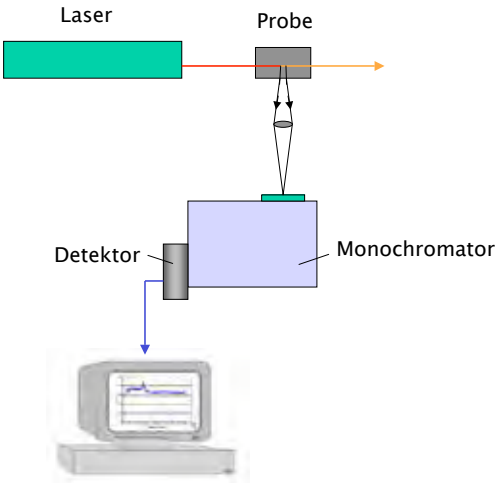


Abb. 109: Aufbau eines Raman-Spektrometers.

Raman-Streulinien werden auf einem Bildschirm dargestellt (vgl. etwa Abb. 35–38).
Hier wird das Modell «System 2000» der Firma Renishaw mit He-Ne-Laser der Wellenlänge 633 nm (rote Strahlung) benutzt. Die in Wellenzahl angegebene Auflösung beträgt 1 cm^{-1}. Der Durchmesser des Brennpunkts des Laserlichts auf der Probe beträgt etwa 3 µm. Wie in Kapitel 3.5.2 angegeben, muss die im Brennpunkt freiwerdende Wärme begrenzt werden, damit keine thermisch erzeugte Probenveränderung auftritt. Das kann durch das Einbringen von Filtern in den primären Strahl erfolgen.

Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR-Spektrometrie)

Eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz wird in eine spezielle Messzelle gegeben und mit Infrarotlicht verschiedener Wellenlängen durchstrahlt. Je nach der Zusammensetzung der Probe (enthaltene funktionelle Gruppen) findet Absorption bei verschiedener Infrarot-Wellenlänge statt. Das absorbierte Licht entspricht der Schwingungsanregungsenergie des Moleküls oder des Festkörpers. Das Molekül oder der Festkörper werden so in einen Zustand höherer Schwingungsenergie versetzt.
Für die Messung werden Pulverproben mit Paraffinöl versetzt, oder es werden Presslinge mit Kaliumbromid hergestellt.
In der Praxis wird mit einer Breitband-Infrarotquelle und einem Interferometer gearbeitet. Die Infrarotlichtverteilung, die Intensitätsverteilung des Interferometers, das Interferogramm, wird in Abhängigkeit einer veränderlichen Interferometergrösse gemessen. Beim Michelsoninterferometer wird dazu ein Spiegelabstand variiert.
Die Absorption des Infrarotlichtes wird mithilfe mathematischer Verfahren in ein charakteristisches Spektrum umgewandelt, nämlich die Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Infrarotfrequenz. Diese Umsetzung, die Fouriertransformation, erfolgt im angeschlossenen Rechner. Infrarotspektrometer und Rechner werden als Fourier-Transformationsinfrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) bezeichnet. Ein derartig aufgenommenes Spektrum wird in Kapitel 6.1, Abb. 91 gezeigt. Die Identifikation einer Probe erfolgt durch den Vergleich mit Referenzproben oder mit Literaturwerten für die untersuchten Substanzen.
In dieser Arbeit konnte das FTIR-Spektrometer der Excalibur Series der Firma Bio-Rad[62] des Schweizerischen Landesmuseums benutzt werden.

9 Anmerkungen

1 Kontext der Arbeit

1 Mündliche Mitteilung von J. Elmer, ehemals SLM, Zürich 1996.
2 Siehe z. B. Brachert 1985: 158 ff. und Bertholon und Relier 1990: 186–188.
3 Paraloid B 44, Bezugsfirma: Kremer Pigmente GMBH und Co. KG, D-88317 Aichstetten, www.kremer-pigmente.de.
4 Zum Beispiel Rubingel Uetikon Typ 60/0863, Chemie Uetikon AG, Schweiz.
5 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Japan.
6 Chelate sind Moleküle, die mehr als ein freies Elektronenpaar besitzen. Sie können mit Metallionen gleichzeitig mehrere Bindungen eingehen. Durch die Komplexierung wird das Metallion aus dem System entfernt.
7 Siehe Kapitel 2.1, S. 27.
8 Ausführliche Literatur zu diesem Thema findet sich unter anderem bei Huber und von Lerber (2003), Hatchfield (2002), Ashok (1994), Thomson (1986) und Pinniger (2001).
9 Herstellerfirmen sind z. B. Tupperware oder Curver.
10 Das SLM verwendet hierzu das Produkt Rubingel Uetikon, CU Chemie Uetikon AG, CH-8707 Uetikon.
11 Als Indikator für relative Luftfeuchte in einer Verpackungseinheit hat sich z. B. HIL205 Feuchteanzeiger DIN 55473 der Firma Süd-Chemie bewährt. Siehe www.suedchemie.com (1. 2. 2007).
12 Siehe z. B. www.cwaller.de.
13 RP-System™ Mitsubishi, Vertrieb in Deutschland: m.art preserving, www.m-art-preserving.com.
14 Pacific Silver Cloth (Baumwolltuch mit Silberpartikeln). Bezugsadresse: Christoph Waller, Hauptstr. 47, D-79356 Eichstetten, www.cwaller.de.
15 Zum Beispiel Polylam von Digipack AG, Binzackerstr. 37, CH-8623, www.digipack.ch.
16 Zum Beispiel Vliesstoff N260/100 (Nr. 373093) von Greenpool AG, Industriestr. 10, CH-3295 Rüti bei Büren, www.greenpool.ch.
17 Miracle Sac (Säckchen gefüllt mit modifiziertem Zinkoxid), Bezugsadresse: Christoph Waller, Hauptstr. 47, D-79356 Eichstetten, www.cwaller.de.
18 Die Information der Firma Roth vom April 2007 betrifft Rotiprotect-Vinyl-Handschuhe.

2 Das Plasma in der Metallkonservierung

19 Die angeregten Teilchen gehen durch Lichtaussendung in niedriger gelegene Anregungszustände oder den Grundzustand über.
20 Vacotec SA, Technique du vide, Allée des Défricheurs 1, 2300 La-Chaux-de-Fonds.
21 Hierzu wird das Programm LabView (National Instruments, www.ni.com/labview/d) eingesetzt.
22 Firma Sairem, Porte du Grand Lyon, F- 01707 Neyron, www.sairem.com.
23 Firma Alcatel Cit, Typ 2063, Alcatel Schweiz AG, Friesenbergstr. 75, 8055 Zürich, www.alcatel.ch.
24 Massedurchflussmesser und -regler von Brooks Instruments BV, Emerson Process Management, Neonstraat 3, NL-6718 WX Ede, Niederlande, www.emersonprocess.com.
25 Infrarot-Pyrometer von Vanzetti Systems, www.vanzetti.com.
26 Die Höhenstrahlung oder auch kosmische Strahlung ist eine hochenergetische Teilchenstrahlung aus dem Weltall.
27 Die Temperaturen wurden mit einfachen Temperaturmessklebern gemessen, welche offenbar denen eines Quecksilberthermometers, welches in das Plasma hineinreichte, weitgehend entsprachen.
28 Die angegebene Temperatur wurde hier in einem Glasrohr, welches in das Plasmafeld hineinreicht, gemessen. Eine Direktmessung am Objekt erfolgte nicht (vgl. Kapitel 2.2 und Abb. 4).
29 Mündliche Mitteilung von Prof. Dr. G. Eggert, Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 19. September 2007.

3 Beurteilung der Plasmareduktion

30 Avantes, Avantes SD 2000, Vertrieb über GMP, Avenue des Baumettes 19, CH-1020 Renens.
31 Plasus SpecLine Version 2.1, Vertrieb: Plasus, Robert-Koch-Str. 8, D-86343 Königsbrunn, www.plasus.de (27. 11. 2007).
32 Mündliche Mitteilung von Prof. Dr. H. Keppner, Haute Ecole Arc Ingénierie (HE-Arc), La Chaux-de-Fonds, 5. April 2004.
33 Silberchlorid in Pulverform (Fluka 164414, purum), 1,5 g auf Objektträger ausgestrichen.
34 $\frac{6\cdot10^{23}}{22400}\cdot\frac{27}{101325}\frac{1}{cm^3}=7\cdot10^{15}\frac{1}{cm^3}$
35 Mikro-Raman-Spektrometer des Typs Renishaw System 2000 mit 633 nm Wellenlänge der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) in Dübendorf.
36 Vertreter für Well-Sägen: Firma Presi Sàrl, Crêt-Vaillant 17, CH-2400 Le Locle.
37 Technovit 2000 LC ist ein lichthärtendes Einkomponentenmaterial in Form von Flüssigkeit auf mono- und difunktioneller Methacrylat-Basis. Die Aushärtung erfolgt unter Blaulicht. Firma Heraeus Kulzer GmbH und Co. KG, Wehrheim/Ts., www.kulzer-technik.de.
38 Hydraulische 30-Tonnen-Presse der Firma Research and Industrial Instruments Company (RIIC), London.

4 Ergebnisse für die Eisenkonservierung und Diskussion

39 Für die Teilnahme an dieser Blindstudie möchte ich meinen Kollegen C. Cevey, V. Boissonnas und der damaligen Praktikantin O. Bassine sehr danken.
40 Feinstrahlgeräte Sandmaster FG 2, FG 3, Wülsag Apparatebau AG, Mühlethalstr. 67/69, CH-4800 Zofingen, www.wuelsag.com.
41 Aluminiumoxid, Korngrösse 280 (37 µm), Wülsag AG, Mühlethalstr. 67/69, CH-4800 Zofingen, www.wuelsag.com.
42 18–22 °C und ca. 30–50% RF.
43 Zur besseren Lesbarkeit erhalten die Spektren I–III unterschiedliche Ordinatennullpunkte, die Spektren sind also in Ordinatenrichtung parallel verschoben.
44 Die Behandlungsparameter waren: Gasfluss Argon 2 ln/h,

Leistung etwa 1100 W, Rezipientendruck 26 Pa, Behandlungsdauer 4,5 Stunden, Objekttemperatur ca. 150 °C.

45 Dielektrische Verluste entstehen infolge der durch Wechselfelder bedingten Umpolarisation der elementaren Dipole. Ein Teil der elektrischen Energie geht als Wärme verloren.

46 Von 1994 bis 2001 wurde die herkömmliche Rezeptur (63 g Na_2SO_3 und 20 g NaOH pro Liter demineralisiertes Wasser) verwendet. Seit 2001 kommen auch verdünnte Lösungen (6,3 g Na_2SO_3 und 4 g NaOH pro Liter) zur Anwendung.

47 Fundmaterial der Kantonsarchäologie Zürich (Hoek und Zimmermann 1995: 39–46).

48 Zum Beispiel Rubingel Uetikon, Typ 60/0863, Chemie Uetikon AG, Schweiz.

49 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Japan, Vertrieb z. B.: m.art preserving gmbh, Burstenstr. 37a, D-51702 Burgneustadt, www.m-art-storage.com.

5 Ergebnisse für die Silberkonservierung und Diskussion

50 Niello: Besteht seit dem Mittelalter in der Regel aus Silber-, Kupfer- und Bleisulfid. Das Niello wird durch Sintern oder Schmelzen in vorgefertigte Vertiefungen der Silberoberfläche eingebracht und nachbearbeitet.

51 Daguerreotypien bestehen aus auf Hochglanz polierten versilberten Kupferplatten. Die Silberschicht wurde in einer Reihe von Behandlungsschritten bilderzeugend gemacht (Hopkins 1887).

6 Ergebnisse für die Bleikonservierung und Diskussion

52 Mündliche Mitteilung von Dr. H. Amrein, SLM, 10. Juli 2006.

53 www.irug.org (12. 6. 2007).

54 Plasus SpecLine Version 2.1, Vertrieb: Plasus, Robert-Koch-Str. 8, D-86343 Königsbrunn, www.plasus.de.

8 Anhang

55 Ferrihydrit wird in der Regel entsprechend der Anzahl seiner XRD-Peaks bezeichnet. 6–8 breite Peaks entsprechen dem kristallinen 6-Linien-Ferrihydrit und nur zwei breite Peaks dem meist wenig kristallinen 2-Linien-Ferrihydrit.

56 Silber mit 925/1000 Feingehalt, schlussgeglüht, Firma GYR, Schweiz.

57 200 mg $CaCO_3$ in 1 ml deionisiertem Wasser und 3 Tropfen 98%igen Ethanols, auf reiner Baumwollwatte aufgetragen.

58 Salzsäure (HCl, 32%) der Firma Merck, Art. Nr. 100319, www.merck-chemicals.com (Januar 2008).

59 Schwefelsäure (H_2SO_4, 95–97%) der Firma Merck, Art. Nr. 100731, www.merck-chemicals.com (Januar 2008).

60 Avantes SD 2000, Vertrieb über GMP, Av. des Baumettes 19, CH-1020 Renens.

61 Durchlässigkeit des Quarzglases im Wellenlängenbereich von etwa 170–3000 nm.

62 Vertrieb: Portmann Instruments AG, Gewerbestr. 18, CH-4105 Biel-Benken.

10 Verzeichnisse

10.1 Bibliografie

ACHERMANN H.: *Stans NW, Dorfplatz und Spittelgasse.* Jahrbuch der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte 87 (2004): 426–427.

ANDERSEN E.: *Eine Methode zur Behandlung von stark verrostetem Eisen.* Neue Museumskunde 23 (1980): 119–122.

ARCHER P. J., BARKER B. D.: *Phase changes associated with the hydrogen reduction conservation process for ferrous artefacts.* Journal of the Historical Metallurgy Society 21 (1987): 86–91.

ARRHENIUS O., BARKMAN L., SJÖSTRAND E.: *Conservation of old rusty iron objects. Reduction of rust with hydrogen gas.* Swedish Corrosion Institute, Bulletin 61 E, 1973.

ARNOULD-PERNOT P.: *Traitement de déchloruration des objets archéologiques ferreux par le plasma d'hydrogène.* Nicht veröffentlicht, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole des Mines de Nancy, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, 1994.

ARNOULD-PERNOT P., FORRIÈRES C., MICHEL H., WEBER B.: *Optimisation d'un traitement de déchloruration d'objects ferreux par plasma d'hydrogène.* Studies in Conservation 39 (1994): 232–240.

ASHOK R., SMITH P. (Hrsg.). *Preventive conservation, practice, theory and research.* Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12–16 September 1994, London 1994.

AVANTES: Gerätebeschreibung Firma Avantes, www.avantes.com (20. 6. 2006).

BARGER M. S., GIRI A. P., WHITE W. B., EDMONDSON T. M.: *Cleaning daguerreotypes.* Studies in Conservation 31 (1986): 15–28.

BARKMAN L.: *Conservation of rusty iron objects by hydrogen reduction.* Corrosion and Metal Artifacts (NBS Special Publication 479), U. S. Governmet Printing Office, Washington D. C. (1977): 155–166.

BEAUDOIN A., BOLL P., FASNACHT W., OSWALD N.: *Les conséquences du traitement au plasma d'hydrogène à basse pression sur la structure de trempe des aciers anciens.* Cahiers Techniques de l'ARAAFU, ICOM-cc-SFIIC, IRRAP Compiègne, 1 (1994): 5–11.

BENNET H. E., PECK R. L., BURGE D. K., BENNET J. M.: *Formation and growth of tarnish on evaporated silver films.* Journal of Applied Physics 40 (1969): 3351–3360.

BERNER R. A.: *Goethite stability and the origin of red beds.* Geochimica et Cosmochimica Acta 33 (1969): 267–273.

BERSANI D., LOTTICI P., MONTENERO A.: *Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by Sol-Gel syntheses.* Journal of Raman spectroscopy 30 (1999): 355–360.

BERTHOLON R., RELIER C.: *Les métaux archéologiques.* In: Berducou M. C. (Hrsg.). La conservation en archéologie, Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques, Paris (1990): 163–221.

BOENIG H. V.: *Fundamentals of plasma chemistry and technology.* Technomic Publishing Lancaster, 1988.

BRACHERT T.: *Patina.* Callwey-Verlag, München, 1985.

BRADLEY S., NEWEY H., LEE L., LANG J., CRADDOCK P., WATKINS S., SHEARMAN F., THICKETT D.: *Assessment of the plasma treatment for the archaeological iron objects in the collections of the British Museum.* Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54 (1997): 54–58.

BRUNNERT S., POSCHENRIEDER W.: *Die Glimmentladung in der Restaurierung.* In: Conservation of Metals, International Restorer Seminar, Veszprem, Hungary (1989): 148–152.

BOUCHERIT N., DELICHERE P., JOIRET S., HUGOT-LE GOFF A.: *Passivity of iron and iron alloys studied by voltametry and Raman spectroscopy.* Materials Science Forum 44/45 (1989): 51–62.

BOUCHERIT N., HUGOT-LE GOFF A., JOIRET S.: *Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-Mo in pitting conditions.* Corrosion Science 32, 5/6 (1991): 497–507.

CARRADICE I. A., CAMPBELL S. A.: *The conservation of lead communion tokens by potentiostatic reduction.* Studies in Conservation 39 (1994): 100–106.

CHAMBAERE D. G., DE GRAVE E.: *The β-FeOOH to α-Fe_2O_3 phase transformation: structural and magnetic phenomena.* Physics and Chemistry of Minerals 12 (1985): 176–184.

CHAPMAN B.: *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching.* John Wiley and Sons, New York, 1980.

CORNELL R. M., GIOVANOLI R.: *Transformation of akaganeite into goethite and haematite in alkaline media.* Clays and Clay Minerals 38 (1990): 469–476.

CORNELL R. M., SCHWERTMANN U.: *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.* VCH, Weinheim, 2nd Edition 2003 (1st Edition 1996).

COSTA V.: *The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation.* Reviews in Conservation 2 (2001): 18–34.

COSTA V., URBAN F.: *Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation.* Reviews in Conservation 6 (2005): 48–62.

CRONYN J. M.: *The elements of archaeological conservation.* Routledge, London 1990: 202–210.

DANIELS V. D., HOLLAND L., PASCOE M. W.: *Gas plasma reactions for the conservation of antiquities.* Studies in Conservation 24 (1979): 85–92.

DANIELS V. D.: *Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes.* Studies in Conservation 26 (1981): 45–49.

DE FARIA D. L. A., VENÂNCIO SILVA S., DE OLIVEIRA M. T.: *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides.* Journal of Raman spectroscopy 28 (1997): 873–878.

DEGRIGNY C., LE GALL R.: *Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilisation/consolidation.* Studies in Conservation 44 (1999): 157–169.

DOWN J. L., MACDONALD M. A., TÉTREAULT J., WILLIAMS R. S.: *Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute – an evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives.* Studies in Conservation 41 (1996): 19–44.

DÜNNWALD J., OTTO A.: *An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy.* Corrosion Science 29 (1989): 1167–1176.

DUSSÈRE F.: *Le plasma hydrogène à basse pression. Etude critique d'une nouvelle méthode de nettoyage et de stabilisation des objets archéo-*

logiques ferreux. Nicht veröffentlicht, Mémoire de Maîtrise des Sciences et Techniques de Conservation et Restauration des Biens Culturels, Université de Paris 1, Panthéon-Sorbonne, 1991.

DUSSÈRE F., OSWALD N.: *Premières comparaisons entre le plasma hydrogène à basse pression et le sulfite alcalin pour l'élimination des chlorures dans les objects archéologiques ferreux*. In: Conservation et restauration d'objects métalliques, ICOM-France, 6ème rencontre, Versailles (1992): 8–20.

ECKMANN C., ELMER J.: *Die Restaurierung und Konservierung archäologischer Bodenfunde aus Metall in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma*. In: Metallrestaurierung, Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie, Heinrich, P. (Hrsg.). München, Callwey-Verlag (1994): 138–147.

EGGERT G.: *Metallreduktion in Flüssigkeiten*. In: Metallrestaurierung, Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie, Heinrich P. (Hrsg.). München, Callwey-Verlag (1994): 126–137.

EGGERT G., WEICHERT M., EULER H., BARBIER B.: *Some news about «Black Spots»*. ICOM Proceedings of Metal 2004, Ashton J., Hallam D. (Hrsg.). National Museum of Australia, Canberra (2004): 142–148.

EHRENREICH R. M., STRAHAN K.: *The effects of boiling on the quenched steel structure of martensite*. In: Recent advances in the conservation and analysis of artefacts. Jubilee conservation conference, London 6–10 July 1987, Black J. (Hrsg.). University of London, Institute of Archaeology. Summer Schools Press (1987): 125–130.

FARMER V. C.: *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society Monograph 4, 1974.

FRANEY J. P., KAMMLOTT G. W., GRAEDEL T. E.: *The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases*. Corrosion Science 25 (1985): 133–143.

FRANZ G.: *Kalte Plasmen*. Springer Verlag, Berlin, 1. Auflage 1990.

GASTEIGER S., EGGERT G.: *How to compare reduction methods for corroded silver finds*. ICOM Proceedings of Metal 2001, MacLeod I., Theile J., Degrigny C. (Hrsg.). Western Australian Museum, Perth (2004): 320–324.

GERISCHER H., TISCHER R. P.: *Isotopenaustausch und Umwandlungsvorgänge in Silberflächen*. Zeitschrift für Elektrochemie 58, 10 (1954): 819–827.

GILBERG M. R., SEELEY N. J.: *The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review*. Studies in Conservation 26 (1981): 50–56.

GILBERG M. R., SEELEY N. J.: *The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron: a closer look*. Studies in Conservation 27 (1982): 180–184.

GONZALEZ-CALBET J. M.: *A thermogravimetric and electron microscopy study of the decomposition of akaganeite*. Thermochimica Acta 58 (1982): 45–51.

GOTTLIEB B., GOTTLIEB C., SJÖGREN A.: *A new method for cleaning and conservation of lead objects using hydrogen and oxygen plasma*. ICOM Committee for conservation 10th Triennial Meeting, Washington D. C., 22–27 August 1993, ICOM, Paris (1993): 767–771.

GRAEDEL T. E., FRANEY J. P., GUALTIERI G. J., KAMMLOTT G. W., MALM D. L.: *On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H_2S and OCS*. Corrosion Science 25 (1985): 1163–1180.

GRAEDEL T. E.: *Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead*. Journal of the Electrochemical Society 141 (1994): 922–927.

GREEN L.: A *re-evaluation of lead conservation techniques at the British Museum*. In: International Restorer Seminar, Jaro M. (Hrsg.). Veszprem, Hungary (1989): 121–130.

GREIFF S., BACH D.: *Eisenkorrosion und Natriumsulfitentsalzung: Theorie und Praxis*. In: Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, 33 (2000): 319–339.

GRILL A.: *Cold Plasma in Materials Fabrication*. IEEE Press, New York 1994.

GRÖNING P.: *Plasma-polymer reaction: etching and polymerisation*. Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54 (1997): 19–21.

GRUBER A.: *Weltliches Silber – Katalog der Sammlung des Schweizerischen Landesmuseums*. Berichthaus, Zürich 1977.

GRÜNWALD H., STIPAN G.: *Plasmareinigen und -vorbehandeln: Entwicklungsstand und Trends*. Metalloberfläche 48 (1994): 615–622 (Teil 1) und 718–721 (Teil 2).

HARRISON G. R.: *Wavelength tables*. The Technology Press, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956.

HARTWICH C.: *Zur Conservirung von Eisenalterthümern*. Chemiker-Zeitung 11 (1887): 605.

HATCHFIELD P. B.: *Pollutants in the museum environment, practical strategies for problem solving in the design, exhibition and storage*. Archetype Publications, London 2002.

HAVNER S. A.: *Introduction to physical metallurgy*. Mac Graw Hill International Editions, Singapur, 1974.

HOEK F.: *Wetzikon, Kempten, Hinwilerstrasse 11*. In: Archäologie im Kanton Zürich 1997–1998. Berichte der Kantonsarchäologie Zürich, Baudirektion des Kantons Zürich (Hrsg.). Zürich, 15 (2000): 37–38.

HOPKINS M.: *The Daguerreian Process*. Scientific American 56, 4 (1887): 47–52.

HORIE C. V.: *Materials for Conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*. Butterworths and Co. Ltd., London 1987, Reprinted 1990.

HOWE A. T., GALLAGHER K. J.: *Mössbauer studies in the colloid system the β-FeOOH-β-Fe_2O_3: structures and dehydration mechanism*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 1 (1975): 22–34.

HUBER J., VON LERBER K.: *Handhabung und Lagerung von mobilem Kulturgut*. Transcript Verlag, Bielefeld 2003.

ISHIKAWA T., KONDO Y., YASUKAWA A., KANDORI K.: *Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides*. Corrosion Science 40 (1998): 1239–1251.

JANZEN G.: *Plasmatechnik*, Hüthig, Heidelberg, 1. Auflage 1992.

KELLER P.: *Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von β-FeOOH in Rost*. Werkstoff und Korrosion 20, 2 (1969): 102–108.

KELLER P.: *Eigenschaften von (Cl, F, OH)$_{<2}$Fe$_8$(O, OH)$_{16}$ und Akaganeit*. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen 113, 1 (1970): 29–49.

KEPPNER H., KROLL U., TORRES P., GOETZ M., MEIER J.: *Process-enhancement of hydrogen-plasma treatment by argon?* Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54 (1997): 25–28.

KIMMEL T.: *Polyethylen-Schaumstoffe als Hilfsmittel in der Restaurierung und Konservierung von textilem Kunst- und Kulturgut*. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 19, 2 (2005): 273–290.

KNIGHT B.: *The stabilisation of archaeological iron: past, present and future*. ICOM Proceedings of Metal 1995, MacLeod I., Pennec S. L., Robiola L. (Hrsg.). James and James, London (1997): 36–40.

KOCH M. S., SJØGREN A.: *Behandlung von Daguerreotypien mit Wasserstoffplasma*. In: Maltechnik Restauro, München 90, 4 (1984): 58–64.

KOTZAMANIDI I., SARRIS EM., VASSILIOU P., KOLLIA C., KANIAS G. D., VAROUFAKIS G. J., FILLIPPAKIS S. E.: *Effect of heat treatment in reducing plasma environments on chloride ion removal and corrosion of oxidised steel artefacts*. British Corrosion Journal 34, 4 (1999): 285–291.

KOTZAMANIDI I., VASSILIOU P., SARRIS EM., ANASTASSIADIS A., FILIPPAKI L., FILLIPPAKIS S. E.: *Effect of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel-XRD evaluation*. Anti-Corrosion Methods and Materials 49, 4 (2002): 256–263.

LANE H.: *Some comparisons of lead conservation methods, including consolidative reduction*. In: The Conservation and Restoration of Metals. Proceedings of the Symposium Edinburgh, 30.–31. März 1979, Scottish Society for Conservation and Restoration, Edinburgh (1979): 48–58.

LOEPPER-ATTIA M.-A., WEKER W.: *Déchloruration d'objets archéologiques en fer par la méthode du sulfite alcalin à l'IRRAP*. ICOM Proceedings of Metal 1995, MacLeod I., Pennec S. L., Robiola L. (Hrsg.). James and James, London (1997): 162–166.

LORENZEN J. A.: *Atmospheric corrosion of silver*. In: Institute of Environmental Sciences, Proceedings 17th Annual Technical Meeting, Los Angeles (1971): 110–116.

MACLEOD I. D., WOZNIAK R.: *Corrosion and conservation of lead in sea water*. ICOM, 11th Triennial Meeting Edinburgh, 1–6 September (1996): 884–890.

MATTIAS S., MAURA G., RINALDI G.: *The degradation of lead antiquities from Italy*. Studies in Conservation 29 (1984): 87–92.

MAZETTI L., THISTLETHWAITE P. J.: *Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite*. Journal of Raman spectroscopy 33 (2002): 104–111.

MOTTNER P.: *Denkmäler aus Blei, Zinn und Zink: Materialforschung, Restaurierung, Konservierung*. Metallrestaurierung. Arbeitshefte des bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Petzet M. (Hrsg.). München (1998): 100–112.

MÜSCH E.: *Ein thermisches Verfahren zur gesteuerten Reduktion von Korrosionsprodukten an archäologischen Eisenobjekten*. Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe (Münster) 9/A (1997): 129–150.

NAONO H., FUJIWARA R., SUGIOKA H., SUMIYA K., YANAZAWA H.: *Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of β-FeOOH*. Journal of Colloid and Interface Science 87, 2 (1982): 317–332.

NAUER G., STRECHA P., BRINDA-KONOPIK N., LIPTAY G.: *Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reaction products on iron electrodes*. Journal of Thermal Analysis 30 (1985): 813–830.

NEFF D.: *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*. Thèse 2003, Université de Technologie de Compiègne, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) 2004.

NEFF D., REGUER S., BELLOT-GURLET L., DILLMANN P., BERTHOLON R.: *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms*. Journal of Raman spectroscopy 35 (2004): 739–745.

NEFF D., DILLMANN P., BELLOT-GURLET L., BERANGER G.: *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. Corrosion Science 47 (2005): 515–535.

NORTH N. A., PEARSON C.: *Investigations into methods for conserving iron relics recovered from the sea*. In: Preprints of the contributions to the Stockholm IIC Congress 2–5 June 1975 – Conservation in Archaeology and Applied Arts (1975): 173–181.

NORTH N. A., OWENS M., PEARSON C.: *Thermal stability of cast and wrought marine iron*. Studies in Conservation 21 (1976): 192–197.

OH SEI J., COOK D. C., TOWNSEND H. E.: *Characterization of iron oxides formed as corrosion products on steel*. Hyperfine Interactions 112 (1998): 59–65.

ORGAN R. M.: *The consolidation of fragile metallic objects*. Recent advances in conservation: contributions to the IIC Rome conference, 1961, Thomson G. (Hrsg.). Butterworths, London (1963): 128–134.

PATERSON E., SWAFFIELD R., CLARK D. R.: *Thermal decomposiotion of synthetic akaganeite (β-FeOOH)*. Thermochimica Acta 54 (1982): 201–211.

PATSCHEIDER J.: *Anwendung von Wasserstoff Niederdruckentladungen zur Konservierung von Fundgegenständen aus Eisen*. Diplomarbeit an der Universität Zürich, 1984.

PATSCHEIDER J., VEPŘEK S.: *Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts*. Studies in Conservation 31 (1986): 29–37.

PATSCHEIDER J.: *Carbon based protective coatings*. Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54 (1997): 22–24.

PERLIK D.: *The influence of low-pressure hydrogen plasma on changes in the metallographic structure of iron objects*. ICOM Proceedings of Metal 2001, MacLeod I., Theile J., Degrigny C. (Hrsg.). Western Australian Museum, Perth (2004): 12–18.

PHELPS F. M.: *M. I. T. Wavelength tables*. Massachusetts Institute of Technology, 1982.

PINNIGER D.: *Pest management in museums, archives and historic houses*. London, Archetype Publications, 2001.

PRICE L. E., THOMAS G. J.: *The tarnishing of silver and silver alloys and its prevention*. Journal of the Institute of Metals 63 (1938): 29–65.

POSCHENRIEDER W.: *Der Forschungsrahmen des IPP*. Unpublished. Ausdruck eines Vortrages an der Hannover-Tagung 1986.

RAMAN C. V., KRISHNAN K. S.: *A new type of secondary radiation*. Nature (London) (1928): 501–502 (reprinted in: Scientific Papers of C. V. Raman, Volume I, Scattering of Light, Ramaseshan S. (Hrsg.). Indian Academy of Sciences Bangalore (1988): 365–366.

RAVICH I. G.: *Annealing of brittle archaeological silver: microstructural and technological study*. ICOM 10th Triennial Meeting, Washington 22–27 August 1993, Preprints 2 (1993): 792–795.

RÉGUER S.: *Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols caractérisations et mécanismes de formation*. Thèse, Université Paris XI Orsay, 2005.

REIMER L.: *Scanning electron microscopy*. Second edition, Berlin, 1998.

RICHTER E.-L., SCHMIDT-OTT K.: *Zur Oberflächenbehandlung von Silber*. In: Metallrestaurierung, Heinrich, P. (Hrsg.). München, Callwey-Verlag, 1994: 182–195.

RINUY A.: *Vergleichende Untersuchungen zur Entsalzung von Eisenfunden.* In: Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 1, 1 (1979): 130–140.

RINUY A., SCHWEIZER F.: *Méthodes de conservation d'objets de fouille en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures.* Studies in Conservation 26 (1981): 29–41.

ROIDL E., BRUNNERT S., POSCHENRIEDER W.: *Plasmachemische Reinigung.* In Magazin Labor 2000 (Labor Praxis) (1987): 128–136.

RUKOSUEV M. N.:, YAMZIN I. I., CHIKHACHEV V. A., LYUBIMTSEV V. A.: *Study of the structure and magnetic properties of β-FeOOH in the processes of dehydration to hematite.* Soviet Physics – Crystallography 16, 3 (1971): 450–454.

SCHARFF W., HUESMANN I.: *Conservation of archaeological metal artifacts. Thermal treatment methods for iron objects and temporary consolidation of fragile corrosion products with volatile binders.* ICOM Proceedings of Metal 1998, Mourey W., Robbiola L. (Hrsg.), James and James, London (1998): 155–161.

SCHARFF W., ARNOLD C., GERWIN W., HUESMAN I., MENZEL K., PÖTSCH A., TOLKSDORF-LIENEMANN E., TRÖLLER-REIMER A. *Schutz archäologischer Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung.* Landesdenkmalamt Baden-Württemberg und der Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland. Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg 57 (2000): 64–68, 145–154, 318–326.

SCHMIDT-OTT K.: *Reinigung von Silberoberflächen.* Diplomarbeit, Schriftenreihe des Instituts für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 12, 1996.

SCHMIDT-OTT K.: *Applications of low pressure plasma treatment at the Swiss National Museum and assessment of the results.* Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54 (1997): 45–50.

SCHMIDT-OTT K., BOISSONNAS V.: *Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron.* Studies in Conservation 47 (2002): 81–87.

SCHMIDT-OTT K.: *Plasma-Reduction: Its potential for use in the conservation of metals.* ICOM Proceedings of Metal 2004, Ashton J., Hallam D. (Hrsg.). National Museum of Australia, Canberra (2004): 235–246.

SCHMIDT-OTT K., OSWALD N.: *Neues zur Eisenentsalzung mit alkalischem Sulfit.* VDR Beiträge 2 (2006): 126–134.

SCHOTTE B., ADRIAENS A.: *Treatments of corroded lead artefacts.* Studies in Conservation 51 (2006): 297–304.

SCHWARZ H.: *Über die Wirkung des Magnetits beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen.* Werkstoff und Korrosion 23, 8 (1972): 648–663.

SCHWEIZER F., MEYERS P.: *Structural changes in ancient silver alloys: the discontinuous precipitation of copper.* ICOM 5th Triennial Meeting, Zagreb Rapport 23/5 (1978): 1–16.

SCHWEIZER F.: *Zur Echtheitsprüfung von antiken Silbergegenständen: eine metallographische Untersuchung.* Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 19, 2 (1979): 104–112.

SCHWERTMANN U., CORNELL R. M.: *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization.* Second, completely rev. and extended ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

SCOTT D. A.: *Metallography and microstructure of ancient and historic metals.* Getty Conservation Institute, Tien Wah Press, Singapur 1991.

SELWYN L. S., SIROIS P. J., ARGYROPOULOS V.: *The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganéite.* Studies in Conservation 44 (1999): 217–232.

SELWYN L. S. (2004a): *Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge.* ICOM Proceedings of Metal 2004, Ashton J., Hallam D. (Hrsg.). National Museum of Australia, Canberra (2004): 294–306.

SELWYN L. S. (2004b): *Metals and corrosion: a handbook for the conservation professional.* Canadian Conservation Institute, Ottawa 2004.

SHEBANOVA O. N., LAZOR P.: *Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation.* Journal of Raman spectroscopy 34 (2003): 845–852.

SJØGREN A., BUCHWALD V. F.: *Hydrogen plasma reactions in a D. C. mode for the conservation of iron meteriorites and antiquities.* Studies in Conservation 36 (1991): 161–171.

SMITH G. D., CLARK R. J. H.: *Raman microscopy in art history and conservation science.* Reviews in Conservation 2 (2001): 92–106.

STAHL K., NIELSEN K., JIANG J., LEBECH B., HANSON J. C., NORBY P., VAN LANDSCHOT J.: *On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts.* Corrosion Science 45 (2003): 2541–2562.

STAMBOLOV T.: *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art.* C. L. Publication, Amsterdam (1985): 137–146.

STRAHAN D. K., *Sodium thiosulfate cleaning.* Journal of the American Institute for Conservation (JAIC) 25 (1986): 73–81.

STULIK D., DOEHNE E.: *Applications of environmental scanning electron microscopy in art conservation and archaeology.* In: Materials Research Society Symposium Proceedings 185 (1991): 23–29.

TÉTREAULT J., SIROIS J., STAMATOPOULOU E.: *Studies of lead corrosion in acetic acid environments.* Studies in Conservation 43 (1998): 17–32.

THIBEAU R. J., BROWN C. W., HEIDERSBACH R. H.: *Raman spectra of possible corrosion products on iron.* Applied Spectroscopy 32, 6 (1978): 532–535

THICKETT D., HOCKEY M.: *The effects of conservation treatments on the subsequent tarnishing of silver.* Conservation Science 2002 (Conference Edinburgh, Scottland, May 2002) London, 2003: 155–161.

THICKETT D.: *The effect of RH on archaeological iron deterioration.* In: Tagungshandbuch Archäologische Metallfunde, VDR-Fachtagung 11.–13. Oktober 2006, Mannheim (2006): 12–13.

THIERRY D., PERSSON D., LEYGRAF C., BOUCHERIT N., HUGOT-LE GOFF A.: *Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solutions.* Corrosion Science 32, 3 (1991): 273–284.

THOMPSON, F. C., CHATTERJEE A. K.: *The age-embrittlement of silver coins.* Studies in Conservation 1 (1954): 115–125.

THOMSON G.: *The Museum environment.* Butterworth-Heinemann, Oxford, 1986.

TURRELL G., CORSET J. (Hrsg.): *Raman Microscopy, developments and applications.* Academic Press, London, 1996.

TYLECOTE R. F., BLACK J. W. B.: *The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials.* Studies in Conservation 25 (1980): 87–96.

VEPŘEK S., ELMER J.: *Eine neue Methode für die Eisenkonservierung.*

Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 42 (1985): 61–63.

VEPŘEK S., ELMER J., ECKMANN C., JURICK-RAJMAN M.: *Restoration and conservation of archaeological artifacts by means of a new plasma-chemical method*. Journal of the Electrochemical Society 134, 10 (1987): 2398–2405.

VEPŘEK S., ECKMANN C., ELMER J.: *Recent progress in the restoration of archaeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment*. Plasma Chemistry and Plasma Processing 8, 4 (1988): 225–241.

VEPŘEK S.: *Die Behandlung archäologischer Objekte aus Metall in einem Niederdruckplasma*. Restauro 96, 2 (1990): 125–131.

VOÛTE A.: *The plasma equipement at the Swiss National Museum – observations and improvements*. Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 54, 4 (1997): 41–44.

WANG Q.: An *investigation of deterioration of archaeological iron.* Studies in Conservation 52 (2007): 125–134.

WANHILL R. J. H.: *Brittle archaeological silver: a fracture mechanisms and mechanics assessment*. Archaeometry 45, 4 (2003): 625–636.

WATKINSON D., LEWIS M. T.: *SS Great Britain iron hull: modelling corrosion to define storage relative humidity.* ICOM Proceedings of Metal 2004, Ashton J., Hallam D. (Hrsg.). National Museum of Australia, Canberra (2004): 88–102.

WATKINSON D., LEWIS M. T.: *Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects*. Studies in Conservation 50 (2005): 241–252.

WATSON J.: *Conservation of lead and lead alloys using EDTA solutions*. In: Lead and Tin. Studies in Conservation and Technology, UKIC Occasional Papers 3, Miles G., Pollard S. (Hrsg.). UKIC, London (1985): 44–46.

WHARTON G., LANSING MAISH S., GINELL W. S.: *A comparative study of silver cleaning abrasives*. Journal of the American Institute for Conservation 29 (1990): 13–31.

ZYCHERMAN L. A.: *Storage of stone, ceramic, glass, and metal.* In: Conservation Concerns, Bachmann K. (Hrsg.). Smithsonian Institution (1992): 97–100.

10.2 Abbildungsnachweis

91 Schweizerisches Landesmuseum (E. Hildbrand), 2006, © SLM.

106 © Firma Avantes, mit freundlicher Genehmigung von Avantes BV, Soerense Zand Noord 26, NL-6961 RB Eerbeek, 2006.

12, 13, 35–38, 41, 43, 44, 46, 48–50, 51–54 (K. Schmidt-Ott), Messungen durchgeführt mit dem Raman-Spektrometer der EMPA Dübendorf, 2005 und 2006.

19–32, 51–54, 55–64, 66–73, 77–80, 84, 85, 88–90, 93–95, 98–100, 103–105 (K. Schmidt-Ott), Untersuchungen durchgeführt mit dem REM der EMPA St. Gallen, 2001–2007.

Alle weiteren Abbildungen, Grafiken und Tabellen stammen von der Autorin.

10.3 Verzeichnis der genannten Korrosionsprodukte

Name	Chemische Formel	Kristallsystem	Farbe	Härte (Mohs)	Dichte (g/cm^3)
Akaganeit*	β- FeO(OH)	monoklin	gelbbraun	k. A.	k. A.
Ferrihydrit*	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	hexagonal	rotbraun	k. A.	3,96
Feroxyhit*	δ-FeO(OH)	hexagonal	rotbraun	k. A.	4,20
Goethit*	α- FeO(OH)	orthorhombisch	gelbbraun	5–5,5	4,26
Hämatit*	α-Fe_2O_3	hexagonal	rot	6,5	5,26
Lepidokrokit*	γ- FeO(OH)	orthorhombisch	orange	5	4,09
Maghemit*	γ- Fe_2O_3	kubisch	rötlich braun	5	4,87
Magnetit*	Fe_3O_4	kubisch	schwarz	5,5	5,18
Siderit**	$FeCO_3$	trigonal	gelbbraun	4	3,9
Wüstit*	FeO	kubisch	grauschwarz	5	5,9–5,99

Quellen: * Cornell und Schwertmann 2003; ** www.mineralienatlas.de (Januar 2008).

Tab. 13: Verzeichnis der genannten Eisenkorrosionsprodukte und ihre chemischen Formeln

Name	Chemische Formel	Kristallsystem	Farbe	Dichte (g/cm^3)
Silbersulfid	Ag_2S	monoklin*	braunschwarz	7,32
Silberchlorid**	AgCl	kubisch, NaCl-Struktur	weissgrau	5,59

Quellen: Bertholon und Relier 1990: 182; Selwyn 2004b: 136; * www.mineralienatlas.de (Januar 2008); ** www.korth.de (Januar 2008).

Tab. 14: Verzeichnis der genannten Silberkorrosionsprodukte und ihre chemischen Formeln

Name	Chemische Formel	Kristallsystem	Farbe	Härte (Mohs)	Dichte (g/cm^3)
Bleiacetat	$Pb(CH_3CO_2)_2$ $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$	monoklin	weiss	k. A.	k. A.
Bleiformiat	$Pb(HCO_2)_2$ $Pb(HCO_2)OH$	orthorhombisch	weiss	k. A.	k. A.
Hydrocerussit*	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$**	trigonal	farblos, grau, weiss	3,5	6,8

* Basisches Bleicarbonat.

Quellen: ** www.mineralienatlas.de (Januar 2008); Selwyn 2004b: 118; Graedel 1994: 924.

Tab. 15: Verzeichnis der genannten Bleikorrosionsprodukte und ihre chemischen Formeln

10.4 Verzeichnis der Abkürzungen

EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
µRaman	Mikro-Raman-Spektroskopie
mW	Milliwatt (10^{-3} W)
µW	Mikrowatt (10^{-6} W)
nm	Nanometer (10^{-9} Meter)
µm	Mikrometer (10^{-6} Meter)
OES	Optische Emissionsspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
ln/h	Liter pro Stunde bei Normalbedingungen
Pa	Pascal = 1 N/m^2 = 1 $kg/(m \cdot s^{2)}$
Torr	1 Torr = 133,32 Pa
Ar	Argon
H_2	Wasserstoff
MHz	Megahertz
kW	Kilowatt
eV	Elektronenvolt
keV	Kiloelektronenvolt
MeV	Megaelektronenvolt
°C	Grad Celsius
rF	relative Luftfeuchtigkeit
Z	Ordnungszahl, auch Atomnummer oder Kernladungszahl genannt, gibt die Anzahl der Protonen in einem Atomkern an