

Museum of the Terracotta Warriors
and Horses of Qin Shihuang
Lintong, Shaanxi, PR China

Bayerisches Landesamt für
Denkmalpflege, Ref. Z5, Zentrallabor
München

Schlussbericht 2006

**„Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst-
und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China“**

Band 2

„Konservierung der Polychromie der Terrakottakrieger“

Final Report 2006

***“Testing and optimising conservation technologies for the preservation of
cultural heritage of the Shaanxi Province, PR China”***

Vol. 2

“Conservation of the polychromy of the Terracotta Warriors”

Forschungsprojekt 01GWS038

Das Projekt wird finanziert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung
(BMBF)

Research project 01GWS038

The project is financed by the German Federal Ministry of Education and Research

Inhaltsverzeichnis

Zusammenstellung der Ereignisse 2006.....	1
Zusammenfassung der Ergebnisse 2001-06.....	5
Comparison of the two methods used for the conservation treatments on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002 (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2001-02).....	9
Tests to replace PU by acrylic dispersions (C. Blänsdorf, 2001-02).....	21
New test series to replace PU by acrylic dispersions in the “PEG method” (C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, 2003).....	35
Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente bei Strahlungsbelastung (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	43
Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1” and electron beam irradiation (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2001-02).....	49
Glossy spots – when and where do they appear, what causes them and how it is possible to avoid them (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	65
Tests to reduce the formation of glossy spots by extraction not polymerised consolidant from fragments treated with “Plex 6803-1” in 2003 (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	69
Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger (Zhang Zhijun, Zhou Tie, D. Bathelt, 2001-02).....	73
Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung (D. Bathelt, 2004).....	75
Änderung der PLEX-Konzentration – Wasser als Weichmacher (D. Bathelt, 2001-02).....	79
Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM (D. Bathelt, 2001-02).....	85
Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz – Speckle-Interferometrie (G. Gülker, A. Kraft, 2001-02).....	93
Untersuchungen zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI (A. El Jarad, G. Gülker, 2003).....	109
Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA im Festigungsmittel (B. Oginski, 2006).....	129
Zwischenbericht 2006.....	133

Zusammenstellung der Ereignisse 2006

17. – 26. Feb. Arbeitsaufenthalt in China; Teilnehmer: Herr E. Greipl, Herr R. Snethlage, Frau C. Blänsdorf, Frau S. Bucher, Frau B. Oginski, Herr F. Horn; Programmpunkte:
20. – 21. Feb. Lenkungsausschusstreffen in Xian
22. – 24. Feb. Begutachtung der Steingrotten in Anuyue
21. April – 23. Juli Ausstellung in der Kunst- und Ausstellungshalle in Bonn:
„Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits
Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt“
24. – 28. April Besuch der Chinesischen Delegation in München; Delegationsmitglieder: Zhao Rong, Fan Yanping, Wu Yongqi, Yin Shenping, Han Jinke, Han Wei, Wang Dongfeng, Wang Liang
23. – 30. Juli Arbeitsaufenthalt in China; Teilnehmer: Herr E. Emmerling, Frau C. Blänsdorf, Herr M. Kocher; Anlass: Besichtigung und Planung
31. Aug. – 21. Okt. Ausstellung im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege im Rahmen des Wissensspeichers:
„Chinas Terrakottaarmee“
2. – 29. Nov. Arbeitsaufenthalt von Herrn Rong Bo und Zhang Zhijun in München
2. Nov. – 14. Dez. Arbeitsaufenthalt von Herrn Wang Dongfeng in München

Publikationen

Die Publikationen befinden sich im Ausstellungskatalog und in der Publikation des BMBF „Der Vergangenheit eine Zukunft geben“. Die Publikation des IIC Kongresses kann auf Wunsch in Kopie angefordert werden.

- ‘Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits. Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt’. Ausstellungskatalog der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland in Bonn. Philipp von Zabern, Mainz 2006. 5 Essays:

Yuan Zhongyi, Rolf Snethlage, Die Herstellung und Zerstörung der Tonkrieger des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi, S. 165-168.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Die Terrakottaarmee – Befunde und Analysen für eine originalgetreue Rekonstruktion der Farbigkeit, S. 169-173.

Sandra Bucher, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Ein Puzzlespiel aus Stein – Herstellung, Bergung und Restaurierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 174-176.

Alexander Schmid, Daniela Bathelt, Ingo Rogner, Christoph Herm, Ulrike Ring, Zhou Tie, Zhang Zhijun, Die Erhaltung wassergesättigter Lack- und Farbschichten auf den Terrakottafiguren – Eine große Herausforderung für die Chemie, S. 177-179.

Felix Horn, Die virtuelle Retusche – Rekonstruktion verlorener Farbschichten am 3D-Modell, S. 180-184

- Objektbeschreibungen von C. Blänsdorf, Xia Yin und S. Bucher.

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China. In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 170-176.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor’s soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang’s burial complex, In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 177-183.

- Bundesministerium für Bildung und Forschung (ed.), ‘Der Vergangenheit eine Zukunft geben. 15 Jahre deutsch-chinesische Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Erhaltung von Kulturgut.’ Berlin 2006. 17 Essays zu den Projekten der ‚Münchner Seite‘:

Rolf Snethlage, Hou Weidong, Die Zusammenarbeit zwischen dem Zentrum für die Erhaltung der und Restaurierung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 32-35.

Rolf Snethlage, Wu Yongqi, Die Zusammenarbeit zwischen dem Museum der Terrakottaarmee und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 36-43.

Catharina Blänsdorf, Qin Shihuangling, die Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers, S. 44-49.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Rong Bo, Die Farbfassungen der Terrakottafiguren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 50-63.

Daniela Bathelt, Catharina Blänsdorf, Zhou Tie, Rong Bo, Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesen Kaisers Qin Shihuangdi, S. 64-69.

Akram El Jarad, Gerd Gülker, Arne Kraft, Videoholografische Mikroskopie zur Detektion feuchtebedingter Verformungen an gefestigten Farbschichten auf den Terrakottafiguren des Qin Shihuangdi, S. 70-73.

Herbert Juling, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Lackschichten, S. 74-77

Felix Horn, Meng Zhongyuan, Virtuelle Realität – Panorama- und Objektmovies von Skulpturen der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 78-85.

Catharina Blänsdorf, Rupert Utz, Untersuchungen zur Terrakotta und zum Kleben der zerbrochenen Figuren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 86-97.

Rupert Utz, Rolf Snethlage, Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi, S. 98-109.

Rong Bo, Cao Junji, Catharina Blänsdorf, Innenraummessung an Aerosolen in den Ausstellungshallen der Terrakottaarmee, S. 110-113.

Thomas Warscheid, Untersuchungen zum mikrobiellen Befall in den Gruben der Terrakottaarmee und während der Konservierung der Farbfassungen, S. 114-126.

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, Neue Ausgrabungen in der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers: die Steinpanzergrube, S. 118-127.

Catharina Blänsdorf, Rong Bo, Xia Yin, Materialanalysen der Metallkörper und der Farbschichten der Bronzevögel, S. 128-135.

Hou Weidong, Rolf Snethlage, Die Tempelanlage Dafosi in Binxian, S. 136-149.

Catharina Blänsdorf, Ma Tao, Zhang Xiaorong, Siegfried Scheder, Die Tempelanlage Shuilu'an – Buddhistische Lehmplastik der Ming-Zeit, S. 150-161.

Jörg E.W. Fassbinder, Doris Ebner, Magnetometerprospektion in der Provinz Shaanxi, S. 162-171.

Rolf Snethlage, Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Ma Tao, Blick in die Werkstätten, S. 172-179

-
- Rong Bo, Lan Desheng, Catharina Blänsdorf, 秦陵 7 号坑严重锈蚀重青铜水禽分析研究 (Analyse der schwer erodierten bronzenen Wasservögel aus der Grube 7 am Mausoleum des Qin Shihuang). In: 青铜文化, 研究 *Qintong wenhua, yanjiu* 2006, vol. 4, S. 126-131.

 - Rong Bo, Nie Li, Catharina Blänsdorf, 秦俑彩绘两种加固方法之比较 (Vergleich der beiden Methoden zur Festigung der Polychromie der Terrakottasoldaten des Qin Shihuang). In: 博物馆学论文集 *bowuguan xuelunwenji*, November 2006, S. 292-301.

Konservierung der Polychromie der Terrakottakrieger: Zusammenfassung der Ergebnisse der Jahre 2001-2006

Beata Oginski

Allgemeines

Die Terrakottaarmee ist Bestandteil der enormen Grabanlage des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang. Die Krieger sind ursprünglich mit einer Qi-Lackschicht grundiert und bunt bemalt gewesen, doch nach der über 2000 Jahre langen Lagerung in feuchter Erde ist der Lack mit Wasser gesättigt und teilweise zerstört. Dies hat zur Folge, dass die Lackschollen samt Farbfassung bereits wenige Minuten nach dem Ausgraben trocknen und sich dadurch von der Terrakotta ablösen.

In den letzten sechs Jahren wurde an der Optimierung zweier viel versprechender Konservierungsmethoden gearbeitet, der sog. PEG- und der EB-methode (Polyethylenglycol- und „electron beam“-Methode). Das Prinzip beider Methoden beruht auf dem Ersatz des Wassers in der Qi-Lackschicht und der damit einhergehenden Fixierung des Lacks an die Terrakotta. Das jeweilige Festigungsmittel wird mit Hilfe von Kompressen auf die farbgefasste Terrakottaoberfläche aufgebracht. Bei der PEG-Methode wird PEG-200 mit einer PU-Dispersion (PU: Polyurethan) verwendet. Das stark hygroskopische PEG hält die Terrakotta feucht und stabilisiert so Lack und Farbschicht, während die PU-Dispersion den Lack an die Terrakotta fixiert. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung ohne apparativen Aufwand. Das Erscheinungsbild der gefestigten Fragmente ist jedoch dunkel und feucht und die Oberfläche zieht Staub stark an. Zur Durchführung der EB-Methode ist eine Elektronenstrahlanlage nötig, in der die zuvor mit einer Methacrylatmischung (z.B. Plex 6803-1) getränkten Fragmente durch Elektronenstrahlen gefestigt werden. Während der Bestrahlung polymerisieren die Monomere aus und fixieren dadurch die Farbfassung. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Oberfläche nach der Behandlung hell und matt, also unverändert wirkt. Nach einigen Monaten erscheinen jedoch in vielen Fällen Glanzflecken sowie kleine Risse auf der Oberfläche der Fragmente.

Die soeben genannten Probleme sind Gegenstand der Forschung der letzten sechs Jahre gewesen und die bisherigen Ergebnisse sollen an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Im Anschluss sind alle Berichte, auf die Bezug genommen wird, zu finden.

Optimierungsversuche der PEG-Methode

Da PU-Filme irreversibel gebildet werden und bei Alterung zur Vergilbung neigen, wurde versucht, die PU-Dispersion durch PA (Polyacrylat) zu ersetzen, welches dauerhaft löslich bleibt und bei Bedarf mittels Kompressen entfernt werden kann. Zudem weist PA oft eine hervorragende Langzeitstabilität auf. Insgesamt wurden 14 kommerziell erhältliche PA-Formulierungen der Firmen Röhm und BASF getestet, von denen sich jedoch die meisten als nicht geeignet herausstellten. Sie waren nach der Anwendung entweder zu glänzend, zu klebrig, hafteten zu schwach oder waren nicht transparent¹. Die besten Ergebnisse lieferten

die beiden Produkte Acronal LR 9001 und Acronal LR 6254x von BASF. Sie wurden in einer 2% wässrigen Lösung mit 30% PEG-200 sowohl auf Terrakotta-Teststücke als auch auf das Originalfragment F-012/03 appliziert^{1b}. Nach der Behandlung war der Lack an den meisten Stellen gut an die Terrakotta fixiert und es waren keine Risse, Deformierungen oder Glanzstellen zu erkennen. Die Oberfläche wirkte zwar nicht matter oder heller als bei Fragmenten, die mit PU behandelt wurden, dennoch hat die Anwendung von PA den großen Vorteil der Reversibilität und der Langzeitstabilität.

Optimierungsversuche der EB-Methode

Bei der EB-Methode ist die Farbfassung, die gefestigt werden soll, einer relativ hohen Strahlungsdosis ausgesetzt. Um die Methode bedenkenlos anwenden zu können, wurden die relevanten Pigmente auf ihre Stabilität gegenüber Elektronenstrahlen untersucht. Es stellte sich nach colorimetrischen Messungen heraus, dass alle Pigmente bis zu einer Energiedosis von 400 kGy unverändert bleiben².

Ein großes Problem der EB-Methode ist das Auftreten von Glanzflecken auf den behandelten Fragmenten. Um diese zu vermeiden, wurde zunächst nach ihren Ursachen geforscht. Durch genaue Beobachtung und Dokumentation konnten einige Faktoren bestimmt werden, die starken Einfluss auf die Bildung der Glanzflecken haben. Dies sind vor allem das Klima, die Dicke und Beschaffenheit der Terrakotta, die Festigungsparameter und die Anwesenheit von bestimmten Pigmenten, die als Katalysatoren fungieren können³. Die Flecken bestehen aus unpolymerisierten Festigerkomponenten, die mit der Zeit an die Oberfläche migrieren und dort aushärten. Eine Minimierung des nach der Bestrahlung noch flüssigen Festigers müsste demnach das Auftreten von Glanzflecken verhindern. Aus dieser Überlegung heraus wurde versucht, durch Extraktion mit Wasser die flüssigen Komponenten aus einem gefestigten Fragment zu entfernen⁴. Tatsächlich scheint man auf diese Weise Glanzstellen vorbeugen zu können, doch das Verfahren ist sehr aufwendig und auf große und dicke Stücke kaum anwendbar. Ein anderer Ansatz war der Versuch, in das zu festigende Fragment zunächst eine Sperrschicht einzubringen, die ein zu tiefes Eindringen der Festigerlösung verhindern sollte⁵. Es war jedoch weder mit Wasser noch mit hydrophoben Substanzen möglich, eine solche Sperrschicht kontrolliert aufzubauen.

„Plex 6803-1“ (Hauptbestandteil: Hydroxyethylmethacrylat, HEMA) enthält ca. 15% des Quervernetzers PEGDMA (Polyethylenglycoldimethacrylat), das aufgrund seines sehr hohen Molekulargewichtes kaum verdunstet. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, dass PEGDMA für die Bildung von Glanzflecken verantwortlich sein könnte, während die übrigen Bestandteile des unpolymerisierten Festigers vermutlich an der Oberfläche verdunsteten. Aus diesem Grund wurden alternative Festigerformulierungen getestet, die weiterhin HEMA als Monomer enthielten, denen jedoch leichtere Quervernetzer in geringeren Mengen zugesetzt wurden⁶. Auf Terrakotta-Teststücken erwies sich eine Mischung mit 7,5% EGDMA (Ethylenglycoldimethacrylat) als Quervernetzer als am besten geeignet, was jedoch durch Anwendung am Originalfragment F-014/03 nicht bestätigt werden konnte. Die Farbfassung war mäßig gut fixiert und es bildeten sich Glanzflecken. Somit war ausgeschlossen, dass diese ausschließlich auf PEGDMA zurückzuführen sind.

Das zweite große Problem der EB-Methode ist die nach einiger Zeit auftretende Versprödung und Rissbildung der gefestigten Farbfassung. Offensichtlich sind die gebildeten Polymere nicht flexibel genug. Um mehr Flexibilität zu erreichen, wurden mehrere alternative Festigerzusammensetzungen auf Glas sowie auf Terrakotta getestet. Ein erster Ansatz war der Zusatz von externen Weichmachern zur bekannten Formulierung. Hierzu wurde Wasser ausgewählt, da es der einzige gesundheitlich unbedenkliche Weichmacher ist und zudem bereits zu 20% in der Formulierung enthalten ist. Die Methode stellte sich als nicht geeignet heraus, da der Weichmacher bei klimatischen Schwankungen, wie sie in Lintong vorkommen, schnell verdunstet und das zurückbleibende Material sich dadurch verformt⁷. In weiteren Versuchsreihen wurden neben alternativen Quervernetzern neue Monomere getestet^{6,8}. Höhere Homologe von HEMA, die längere Ketten besitzen, erwiesen sich aufgrund einer nicht ausreichenden Haftung an die Terrakotta als nicht geeignet^{8a}. Das bisher beste Ergebnis in Testreihen auf Terrakottaprobe lieferte eine Mischung aus HEMA und GMA (Glycerolmethacrylat), was jedoch in weiterer Arbeit noch an Originalfragmenten bestätigt werden muss^{8b}.

Zur Beurteilung der Festiger stellten sich neben den optischen Eindrücken zwei spezielle Analysemethoden als sehr hilfreich heraus. Zum einen liefern Messungen der Polymere mittels AFM (Atomic Force Microscopy) anhand von Höheprofilen und Kraftaufwandmessungen Informationen über strukturelle Unebenheiten sowie über die relative Flexibilität der Proben⁹. Die zweite Methode, ESPI (Elektronische Specklemuster Interferometrie), erlaubt Aussagen über das Verhalten der Polymerfilme bei starken Luftfeuchte- und/oder Temperaturschwankungen¹⁰.

¹ a) C. Blänsdorf, *Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions*, 19-35, Jahresbericht **2001-02**.

b) C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, *New test series to replace PU by acrylic dispersions in the "PEG method"*, 13-20, Schlussbericht **2003**. c) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Conservation treatment on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002, work campaign in Lintong, sep 4 to oct 21, 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**.

² D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität bei Strahlungsbelastung der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente*, 51-56, Schlussbericht **2003**.

³ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Formation of glossy spots on fragments treated with "Plex 6803-1" and EB irradiation*, 51-65, Jahresbericht **2001-02**. b) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**.

⁴ C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, Zhang Shangxin, *Tests to reduce the formation of glossy spots by extracting not polymerised consolidant from fragments treated with "Plex 6803-1" in 2003*, 45-50, Schlussbericht **2003**.

⁵ Zhang Zhijun, Zhou Tie, D. Bathelt, *Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger*, 49-50, Jahresbericht **2001-02**.

⁶ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**. b) D. Bathelt, *Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung*, 4-7, Jahresbericht **2004**.

⁷ D. Bathelt, *Änderung der PLEX-Konzentration-Wasser als Weichmacher*, 43-48, Jahresbericht **2001-02**.

⁸ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Comparison of the two methods used for the conservation of the polychrome fragments of the Terracotta Army 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**. b) B. Oginski, *Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA im Festigungsmittel*, Schlussbericht **2006** (dieses Band).

⁹ D. Bathelt, *Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM*, 36-42, Jahresbericht **2001-02**.

¹⁰ a) G. Gülker, A. Kraft, *Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckleinterferometrie*, 66-80, Jahresbericht **2001-02**. b) A. El Jarad, G. Gülker, *Untersuchung zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI*, 25-44, Schlussbericht **2003**.

Comparison of the two methods used for the conservation of the polychromy and latest conservation treatments on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002

D. Bathelt and C. Blaensdorf, Work Campaign in Lintong, Sept. 4 to Oct. 21, 2002

Since 1996 two methods for the conservation of the polychromy have been established. About 20 fragments of soldiers from pit no. 2 have been treated with each of these methods. During excavations in pit no. 2 in summer 1999, six kneeling archers with very well preserved polychromy had been unearthed. For the first time, the restorers could consolidate the polychromy of complete statues during the excavation work.

The conservation methods can be shortly characterised as follows:

<p>“PEG Method” PEG 200 + consolidant dispersion</p>	<p>“Electron Beam Method” methacrylic monomers; polymerisation by electron beam irradiation</p>
----------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------

The methods will be called “PEG-method” and “EB-method” in the following.

Both methods work base on the idea of stabilisation of the lacquer priming by exchange of the water inside the lacquer, combined with a fixation of the lacquer to the terracotta support. The application of the consolidant is performed with poultices in three steps with rising concentrations.

The important parameters for the consolidants are:

- low molecular material for water exchange
- mixable with water in any ratio
- all demands that are usually put on consolidation materials, as: good long-term stability, no visual changes concerning colour and gloss etc.

Both methods have given satisfying results in experiments on test slabs and original terracotta fragments, but they also still show several disadvantages. The aim of tests and research in 2001 and 2002 was to improve the properties and avoid problems as far as possible. In both methods, the long-term stability of the material and changes during ageing are the biggest problems.

The main difference between the two methods is that for the PEG-method two consolidants are mixed, a low molecular stabilisation agent and a high-molecular adhesive, while on the EB-method the acrylic monomer stabilises the lacquer and, by hardening into a polymer, also functions as adhesive.

Fig. 1 shows the effect of the consolidants on a typical paint layer. This consists of a double layer of lacquer, the lower layer being lighter in colour and showing holes, and a pigment layer (here: red). The paint layers have started to dry out, crack by shrinkage and detach from the support and each other. The flakes show a slight cupping.

The PEG-method results in a complete soaking of terracotta and paint layer with PEG (see fig. 1: dots). The margins of the lacquer flake are fixed to the terracotta or each other with the dispersion material (black). The EB method leads to a soaking of polychromy and terracotta with the monomer, but this is only hardened in a superficial zone of ca. 1mm by the irradiation (small dots). The material cannot polymerise in the presence of oxygen, so the surfaces appear unchanged after treatment and evaporation of water and monomer solution.

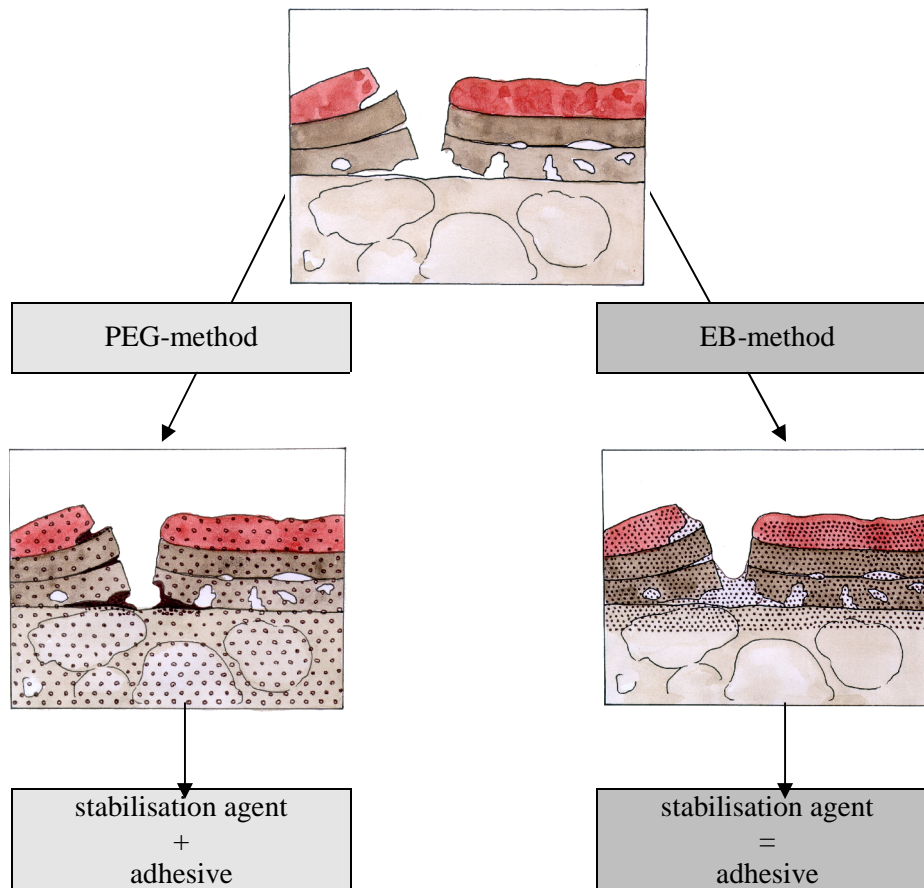


Fig. 1. Effect of the two conservation methods

The conservation effect and the visual appearance depend on the method:

PEG -method	EB-method
polychromy appears matt	polychromy matt, but tendency to form shiny spots in cavities and depressions of the surface
fragment appears "humid" due to hygroscopicity of PEG	fragment appears "dry"
polychromy remains sensitive against - changes of humidity - touching	polychromy well fixed on the support, pigment layer also stabilised

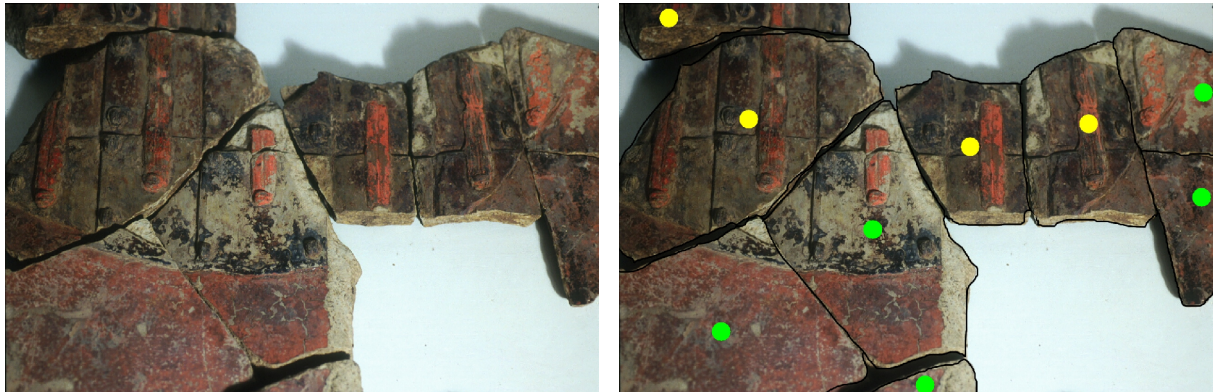
The methods also differ in applicability:

PEG -method	EB-method
application on-site	application inside the laboratory
no technical devices necessary	Electron beam facility necessary treatment depend on type of EB machine

They both show problems in long-term reactions, but with different causes and phenomena:

PEG -method	EB-method
no cracks due to hygroscopicity of PEG, but detaching of lacquer flakes	Cracks caused by embrittlement of polymer Plex
so far used PU-dispersion turns yellowish and insoluble, a film on the surface tends to peel off	Formation of glossy spots out of unpolymerised acrylate inside the terracotta

The effects of the conservation treatments on the visual appearance differ that much that fragments treated in the last years can be attributed to one of the conservation methods easily. This is extremely obvious, when we regard fragments that belong to the same statue, but have been treated in a different way:



Parts of a suit of armour and reddish brown robe of a standing warrior, fragments treated 1998-2000.

Treatment with
 - PEG-PU (1998): yellow dots
 - EB (1999-2000): green dots

The fragments treated with the EB method appear lighter and clearer in colour while the ones treated with PEG appear dull and matt.

To improve the conservation results, tests performed in 2001 and 2002 focussed on the following questions:

- PEG-method: Replacing polyurethane (PU-) dispersion by acrylic (PA-) dispersions
- EB-method: modification of the consolidant and the concentrations during soaking

In 2001, no experiments have been performed on original fragments, because the excavation had been stopped since autumn 2000. Series with different consolidants were undertaken in autumn 2001 and summer 2002. During the work stay of the German colleagues in Lintong in Oct./Nov. 2002 five fragments have been treated.

1. Conservation of fragments with PEG and acrylates

The main aim of all tests carried out with the PEG method was to replace the PU-dispersion by a suited PA-dispersion. In 1996, tests had already been made with several PA-dispersions. Rather good results were achieved with “Primal AC 33” and “Motema WPC”. Primal AC 33 consists of EA (60), MMA (40) and EMA (?), Motema WPC is a BA-MMA copolymer.

The best results of all were achieved with a PU-dispersion, sold by Kremer Pigmente. The material is designed for gluing wood laminates and maybe as a binding media for decoration painting, but not as a consolidant for restoration. When dried it soon gets totally insoluble. Yellowing of the film can be observed after several months. After five years, though under exclusion of light, the film turned considerable yellow. Nevertheless, in practical work on the terracotta army, PU showed some advantages: It sticks very well in humid environment, it penetrates well, it does not form shiny films on the surface easily. It was much easier and more reliable to work with PU than with any of the PA-dispersions.

After a series of tests with PA-dispersions on terracotta slabs in March 2002 (see: *Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions*; in this work report), the best of these materials as well as some acrylic dispersion produced for restoration were tested on original fragments during the work campaign in Lintong: “Primal AC 33” was used again as the material with the second-best results in 1996, furthermore “Plectol D 360” (Röhm company, acrylic acid buthylester, maybe butylmethacrylate), which is quite soft. As new materials two products from BASF, Acronal S 600 (copolymer from styrene and acrylic acid ester) and Acronal A 508 (copolymer from acrylic and methacrylic esters) were tested.

The use of PEG 400 instead of PEG 200, which had been discussed several times, was not tested again, though it had produced good results in 1998.

In autumn 2002 three fragments with different problems and different aims for the conservation have been treated:

- fragment with dried out polychromy: thumb/2002
- fragment that had been treated with PEG already in previous years: F-005a/96
- fragment that had been treated with PU (?) already, but not sufficient: head/2202

Thumb 2002

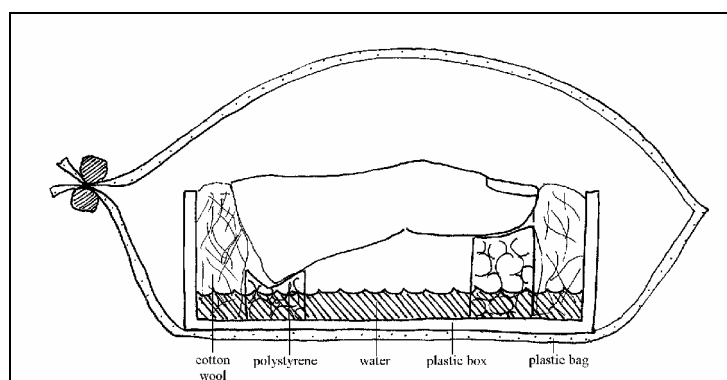
The thumb belongs to a standing archer in pit no. 2, T21G20. The statue was excavated in 2001, but the polychromy was not consolidated.

The polychromy consists of a double layer of lacquer and one layer of light pink polychromy. In 2002, the lacquer was dried out completely and all surfaces were extremely dusty. The polychromy had lost the adhesion to the terracotta. The lacquer showed a lot of cracks and had deformed. Larger parts of the polychromy had already fallen off or adhered to the soil. The thumb was taken out of the pit, together with the flaked off parts of the polychromy (fig. XX).

First step of treatment was the re-moistening of the polychromy. Therefore a simple “climate chamber” was made: the thumb was on top of polystyrene blocks in a plastic box.. The bottom of the box was covered with water; wet cotton wool was put on the fracture edge and the tip of the thumb. The box was enclosed into a plastic bag for three hours:



Thumb/2002 in climate chamber



Improved "climate chamber" for moistening of small objects

PEG 200 was applied in concentrations of 30 % and 60 % with a paint brush. The use of poultices was impossible, because the deformed and detached lacquer flakes fell down when they were touched. After the application, the thumb was stored in the "climate chamber" again. The treatment with 60 % was repeated several times (over a period of 15 days, including a 10 days break of work). Tests to raise the concentration to 100 % PEG 200 always led to strong deformations. For fixation of the lacquer, Primal AC 33 (5 % solid content) was added to 60 % PEG; the lacquer was pressed down after application. This treatment was repeated three times. The concentration of PEG 200 finally could be raised to 80 %. After the treatment of the front, the back (inner side of thumb) was treated in the same way.

The treatment did not produce a satisfying result. The acrylic dispersion did not stick well in the moist environment and produced glossy margins around the lacquer flakes. After a certain fixation of the lacquer was reached, the use of poultices was possible. This led to a better result. Some lacquer flakes got lost during treatment.

After 4 weeks of treatment, a stable situation could be reached. Another treatment with aqueous materials is not possible without causing again strong deformations of the lacquer. After 5 months, the thumb looks slightly darkened because of the PEG. The polychromy was mainly fixed to the terracotta, but very sensitive against touch.

F-005a/96

The fragment of a suit of armour with one red strap comes from a warrior in pit no 2, T5. It had been treated with PEG 200 in 1996 (three step-treatment with poultices, 50/80/100 %). No adhesive had been added. For dehydration freeze-drying had been used. The shrinkage of the lacquer could be prevented, but the adhesion to the terracotta was poor. Since 1998 the extend of cracks, detaching and deforming flakes had increased. The fragment reacted visible to changes of the climatic conditions.

Aim of the test was to see if a later fixation with an adhesive was possible on a fragment treated with PEG already. Also, different acrylic dispersions should be tested.

Test areas showed that the application of water and acrylic dispersions (Acronal A 508 and S 600; Primal AC 33) without PEG 200 had a negative effect, because they caused movements

and deformations of the lacquer layer. The lacquer layer has to be pressed down and dried under weight after treatment. The adhesives formed shiny margins around the treated lacquer flakes. These margins could be removed with ethanol easily, but the lacquer bent upwards again, when touched with ethanol. The acrylic dispersions were used in concentrations of 3.6 % (Acronal A 508) and 4.5 % solid content (Acronal S 600 – both dispersions diluted with distilled water 1:10). The application of the acrylic dispersions led to a partial whitish discoloration of the lacquer, probably caused by micro-cracks and a blooming of the lacquer.

The lacquer reacted very sensitive to concentrations of PEG 200 higher than 60 %. Finally, the polychromy was treated with Acronal A 508 and 60 % PEG 200, applied with poultices for two days. The coarse cinnabar tended to stick to the poultice; a treatment of this kind should not be repeated too often.

Afterwards, the lacquer was stabilised. After several months (March 2003), the polychromy looked slightly darkened by the additional PEG-treatment. The lacquer was mainly stable, but partly showed a poor adhesion and is very sensitive against touching.

Head 2002

The head of a soldier, probably from pit no. 2, had been stored in the laboratory inside a climate box before the work campaign. It had been treated in the pit or the laboratory already with an adhesive, probably PU, which formed an elastic film on almost all surfaces. Before the application of the adhesive, the surfaces had been roughly cleaned. If also PEG 200 had been applied, could not be reconstructed, but if, obviously it was not enough.

The polychromy was preserved in large areas, especially where it was still covered with soil. On the left cheek, mouth, chin and throat, the pigment layer was already missing. On the nose and next to the right eye also the lacquer layer is lost. Nevertheless, the paint layer on the eyes and parts of the face is preserved, giving the face a vivid expression. The lacquer on the hair and the red ribbon to tie the hair knot are well preserved.

In the areas without polychromy the lacquer showed cracks, cuppings and detached flakes; larger deformations were also visible on the forehead (still retaining the pigment layer). Many flakes were fixed only partly to the terracotta, and bending upwards in the detached areas. Several totally loose flakes were fixed in wrong places. The polychromy was very sensitive against touch and smaller flakes fell off as soon as the head was touched or turned.

The terracotta and the polychromy appeared to be quite dried out. Tests to moisten the surface showed that the adhesive dispersion had impregnated the surface: Water drops needed up to six minutes to penetrate into the terracotta.

Before the treatment, the terracotta was soaked with water. The remnants of soil were removed in the glove box at about 94-99 % rh. The adhesive film partly could be peeled off like a rubber skin, scratched or cut off mechanically, but in larger areas it was not possible to remove it without peeling off the polychromy as well. Mould started to grow after 10 days of storage inside the glove box. For the disinfection 70 % ethanol was used.

For the consolidation PEG 200 was used in three steps with rising concentration (30/60/70-100 %). The treatment had to be performed in parts: After one side had been treated, the head could be turned and the adjacent area could be treated. Some areas showed a sensitivity to concentrations of PEG 200 higher than 60 %, while other did not react to 100 % PEG. Therefore the concentration of the third step varied between 70 and 100 %. As poultice cotton

wool was used over an isolation of tissue ("Kleenex"). The tissue is softer and more flexible than the Japanese paper.

After the PEG-treatment, the head was wrapped completely with poultices and treated with PEG 60 % + Primal AC 33 (5 % solid content).

Primal AC 33 showed a tendency to form shiny margins and did not stick very well in the very humid environment. Some areas as the moustache and detaching flakes on the left cheek had to be treated again: The diluted adhesive was applied without PEG; a weight was put on the area for one day. The treatment took 42 days in total with a break of 11 days in between. Afterwards the head could be transferred to the room ambience.

After several months of storage in a still damp environment, the polychromy appeared to be stable. Partly, the lacquer surface looks whitish, especially on the left cheek. Maybe it is caused by blooming of the consolidant.

Conclusion

The treatment on the three fragments showed that an additional treatment with PEG 200 and acrylic dispersion after a treatment with PEG only, or adhesive only or a complete drying out of the polychromy is possible.

First step is the storage of the fragment at 99 % rh and soaking of the terracotta with water poultices. The soaking is necessary to flatten the lacquer and to avoid strong movements during treatment. It is also necessary because otherwise the poultices stick to the terracotta.

Diluted adhesive dispersions cannot be used without adding PEG 200, because water and dispersions lead to strong movements and deformations of the lacquer layer. The deformed and moving lacquer flakes cannot be fixed to the terracotta. If the fragments have dried already, a pre-treatment with PEG 200 (up to 60 %) before application of the consolidant is necessary.

The use of poultices gives better results than the application with the paint brush.

The treatment with 100 % PEG 200 led to cracks and shrinkage deformations. Therefore the concentration was reduced: Also the treatment with 80 % PEG led to a sufficient stabilisation.

The three tested acrylic dispersions gave quite good results in preliminary tests. Acronal A 508 does not stick well and maybe is too soft and elastic. Films of Acronal S 600 are harder, but tend to shine. Primal AC 33 gave better results and was used on all fragments in the end.

All acrylates did not stick very well in the very humid environment which is necessary for treating the fragments. The result can be improved by an additional partial treatment with PEG 60% and adhesive. The area should be dried under weight for 24 hours.

2. Conservation of fragments with modified HEMA and Plex / EB

Aim of the experiments was to modify the consolidant Plex to make it more elastic. This seems necessary because all fragments treated with Plex develop a system of micro-cracks which seems to be induced by the embrittlement of the consolidant. Plex 6803-1 is especially designed as a brittle material for its use as sealing and leak-proofing material for sewage pipes. For the use as consolidant for the polychromy a less brittle material would be favourable.

Tests to modify the consolidant were made by Daniela Bathelt in Munich before the work visit in Lintong in 2002¹. After a series of preliminary tests on terracotta slabs, some mixtures were tested on three original fragments in Lintong. Premises for the modifications were:

1. The ratio between monomers and cross-linker should be kept.
2. Other monofunctionalised monomers should be added to Plex.
3. The cross-linking agent should be the same as in Plex.

The fragments used for the experiments had been freshly excavated in pit no. 2. They belong to a standing archer in T22G20. The fragments were taken out of the pit especially for the experiments. They were called F-001/2002 and F-002/2002. They are part of the reddish-brown robe, probably one of the sleeves. There is a double layer of lacquer; the first layer is brownish and very thin, the second thicker and darker.

F-001/2002 showed a crack in the terracotta already. To gain more fragments for different experiments, after the cleaning of the surface from adhering soil, the lacquer was cut following the crack, and the fragment was divided into two pieces (F-001a and 001b). The smaller part of the fragment was called F-001a/2002.

Table 1 shows the three different mixtures tested on the fragments:

fragment no.	composition of consolidant	portion of monofunctionalised monomers [w%]	portion of cross-linkers [w%]
F-001a/2002	26.0 w% HEMA 18.2 w% BEMA (2-Butoxyethylmethacrylate) 7.8 w% PEG-800-DIMA 48 w% Plex 6803-1	85	15
F-001b/2002	62.3 w% Diethylene glycol methacrylate 9.4 w% PEG-800-DIMA 28.3 w% Plex 6803-1	86	14
F-002/2002	17.6 w% Ethyltriglycol methacrylate 2.7 w% PEG-800-DIMA 79.7 w% Plex 6803-1	85.4	14.6

¹ Änderung der PLEX-Konzentration – Wasser als Weichmacher, in this Annual report 2002

F-001a/2002 and F-001b/2002

The fragment F-001/2002 was cleaned from adhering soil in the climate box. The surface had been disinfected with ethanol (70 %) several times because of severe mould attack. The fragment was soaked with water by placing it on wet cotton wool before treatment.

The small triangle-shaped fragment F-001a/2002 (max. 6 x 3 cm, thickness 2.5-2.9 cm) showed a well-preserved polychromy with still visible brush-stroke and almost no missing parts.

The larger part of the fragment, F-001b/2002 (max. 11 x 6.5 cm, thickness 2.5-2.9 cm) had a well-preserved polychromy with missing parts in one area. The borders of the lacquer flake were detached there.

F-002/2002

The polychromy of the large fragment (max. 20 x 20 cm) was not preserved as well as on fragment F-001/2002. There were many small damages and losses of the lacquer layer. The very thin, brownish lower lacquer layer already had a fine crack system. Besides the reddish brown robe, a small area of another part of the figure is preserved: It has no pigment layer and therefore might be part of the armour (?). On top of this area, part of a shaft of an arrow is preserved. The fragment has a diameter of 0.5 cm and a length of 7 cm. Preserved fibres are quite long, so the material might have been bamboo. The surface is coated with black lacquer. The shaft was left on the surface and should be consolidated as well.

Consolidation treatment

Due to problems of organisation, the consolidation treatment had to be performed during the last week of the work campaign. Soaking with the consolidants was carried out in a three-step-treatment (30/60/80 %) with cotton compresses in 2 ½ days without exchanging the compresses. No problems occurred during soaking.

The polychromy of the fragments was very sensitive against changes of the humidity and started to detach and bend as soon as the surface was not water-saturated anymore. At the electron beam facility, the transport mechanism had been changed again. The conveyor belt can be started independent from the electron beam now. It is still necessary to place the samples directly inside the irradiation chamber, next to the scanner. After several minutes (min. 5 minutes), the power of the electron beam current has reached a constant value and the transport mechanism can be switched on.

During this run-up time, the cooling jet is already on and blows a strong current of air, containing very little water and a lot of dust, over the transport box. This leads to a drying-out of the polychromy. As the polychromy of the treated fragments was very sensitive, the box was covered. Holes were drilled in the bottom of the box to allow ventilation and reduce the heat. The foil or paper covering was placed only in the middle part, so the box was not closed completely. Nevertheless, the temperature was too high during the irradiation: Blisters formed in the lacquer which detached from the terracotta in larger areas. This overheating affected the consolidation and led to a very unsatisfying visual impression.

Results of the consolidation

The consolidation effect is evaluated under neglect of the damage caused by overheating:

F-001a/2002: the polychromy has almost completely detached from the terracotta; it is deformed and cracked. The stabilisation and fixation of the lacquer layer did not work.

F-001b/2002: the lacquer layer exhibits many detached borders and partial separation of the lacquer layers from each other. The lower layer now shows a distinct crack system. The lacquer is mainly fixed to the terracotta.

F-002/2002: there are many shiny spots from the consolidant which had collected in depressions of the uneven polychromy surface. These spots are rather soft. Areas with fewer damages from overheating appear well stabilised and well fixed to the terracotta.

Conclusion

The transport mechanism of the electron beam facility in Lintong is not well suited for the treatment of sensitive polychrome fragments and should be adjusted in an appropriate way. Covering the transport box against the air current is not possible, because then the polychromy is overheated during irradiation.

A partially poor fixation of the lacquer to the terracotta can also be caused by the very short time of soaking. The duration of the single steps should be 24 hours at least, preferably 48 hours.

Fragments treated in 2002 with PEG 200 and acrylic dispersions

Thumb 2002



before treatment (Sept. 2002)



during treatment, detaching lacquer flakes

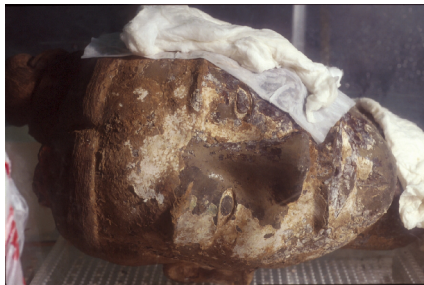


after treatment (Oct. 2002)

Head 2002



treatment in climate box



treatment with poultices



after treatment (March 2003)

F-005a/1996



after treatment with PEG 200/
freeze drying (Dec. 1, 1997)



December 1997, detail



Situation in September 2002



after treatment with PEG 200 / PA dispersion (Oct. 22, 2002)



Fragments treated in 2002 - Fragments treated with PEG 200 and acrylic dispersions

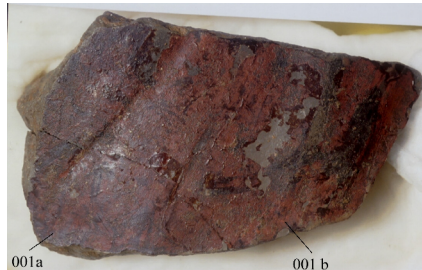


Preliminary test an isolated lacquer flakes on terracotta test slabs

F-001/2002 (001 a and 001b)



before treatment (Oct. 10, 2002)



after removal of soil (Oct. 16, 2002)



after treatment (March 2003)

F-002/2002



before treatment (Oct. 10, 2002)



after removal of soil (Oct. 16, 2002)



after treatment (Oct. 22, 2002)

Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions

C. Blaensdorf

In March 2002 tests were made to replace polyurethan (PU-)dispersion used for the consolidation of the polychromy of the terracotta statues by acrylic dispersions. PU-dispersion serves as adhesive in the method with PEG 200.

The PU-dispersion no. 76800, sold by Kremer Pigmente, was designed for gluing floors (wood laminate); it is not suited as a consolidant for conservation. The main problems are the insolubility and the poor ageing properties of the dried film. Accidentally formed drops and shiny films on the surface cannot be removed anymore. The film turns yellow; especially thicker films develop inner tensions, they turn into a “rubber”-like elastic film, which tends to roll in. The polychromy sticks insoluble to this film and peels off together with it.

In 1996, during the development of the “PEG-method”, several acrylic dispersions had been tested, but did not work as easy and well as the PU-dispersion. Acrylic dispersions have the advantage that they stay soluble (at least for some years) and the ageing properties of some acrylic resins are quite well known as the production started decades ago (e.g. Paraloid B 72: 1933, Primal AC 33: 1953 etc.).

In 1996 the acrylic products giving quite satisfying results were: “Primal AC 33” (Rohm & Haas; EA (60), MMA (40) and EMA (?)) and “Motema WPC” (Interacryl, BA-MMA copolymer). In the tests the butylmethacrylate appeared to soft and sticky (besides for a rather high pH of 9.5-10), while the ethylacrylate-methylmethacrylate-mixture was too brittle.

Finally, the easy and satisfying application of PU-dispersion stopped tests with PA and other adhesive dispersion. In 2001, new tests were started, because after 5 years of use, problems of PU became visible.

The materials tested in 2001 and 2002 are products of BASF and Clariant. Criteria for selection were

- polymer length between MMA and BMA
- glass transition temperature
- minimum film forming temperature
- pH-values

1 Test materials

Adhesives

Six products of the companies BASF and Clariant were chosen for the tests. The exact composition of the dispersions is not known. The choice was made according to recommendations of the companies. Additionally Acronal D 300 was tested. This material has been used as adhesive by restorers since 30 years, especially in damp and humid environment. According to their observations the long-term stability is very good.¹ The material has been taken out of production recently.

The following table (tab. 1) gives a survey on the adhesives used for the experiments.

¹ Peter Tångeberg uses Acronal D 300 since ca. 1970 in Sweden, especially in churches with problematic climate conditions.

No.	Trade name	chemical composition	solid content	Producing Company
1	Acronal A 508	copolymer from acrylic and methacrylic acid esters	41	BASF
2	Acronal S 600	copolymer from styrole and acrylic acid ester	50	BASF
3	PU-dispersion (for comparison)	unknown	40	(Fa. Kremer*)
4	L 5006	copolymer of different methacrylates and styroles	41	Clariant
5	Luhdran A 848 S	copolymer on the base of butylmethacrylate	44.5	BASF
6	L 7034 G	copolymer from styrole and acrylates (EMA, Hexyle MA, MMA) - contains ammonia		Clariant
additionally	Acronal D 300	Terpolymer from acrylic acid ester, vinyl acetate and vinyl chloride	50	BASF (not produced anymore)

* Producer unknown; for test series 1.1 accidentally a four years old PU-dispersion was used. For further tests a new bottle was bought in March 2002.

Tab. 1. Survey on tested adhesives

Lacquer flakes

The tests were performed with original, dried out lacquer flakes, which had been picked up in the pits in the last 10 years and transported to Munich as sample material. The lacquer flakes used for these tests come from pit no. 1, T11G6, and have been collected) or handed over to the German colleagues) on May 15, 1993.

Terracotta

The terracotta slabs have been produced by Mr. Hufnagel of the "Fachschule für Keramik" in Landshut based on analyses of the original terracotta. They correspond to a great extent to the original in respect of composition and water up-take.

2 Test series

The test series started with preliminary tests with the adhesives only and with lacquer flakes, but without respect to the conditions of treatment of the original fragments. A survey of the experiments is given in table 2.

Test series 1.1: Lacquer flakes on glass slides and terracotta - adhesive only, room climate (March 7, 2002)

The lacquer flakes were fixed on glass slides (two lacquer flakes each) and on terracotta slabs (one lacquer flake per slabs). Lacquer flakes and terracotta were not preconditioned. The work was performed in the room ambience with about 40 % rh. The concentration of the adhesives was 5 % solid content.

Test series 1.2: Adhesive films on glass slides

The adhesives were diluted with distilled water to a solid content of 5 %. They were applied in different thickness on glass slides (without PEG). For the thin film an amount of material was applied that could be used on the original terracotta as well. For the thick film as much adhesive was applied as possible without the adhesive was floating down. The films were produced and dried in the room ambience (ca. 40 % rh).

One series was stored in darkness, the other was exposed to indirect light on the windowsill. On the thick films tensions and yellowing can be seen easier than on the thin ones.

Test series 2.1 to 2.5: Lacquer flakes on terracotta, corresponding to the treatment of original fragments

For these tests the terracotta slabs were cut into 0.5 to 1 cm thick slices and the lacquer flakes were glued on the cutting edges.

The water content of the terracotta was adjusted to simulate two different situations:

a. Freshly excavated, humid fragments (water content of 9-14 w%)

The water content of the soil inside the pits is at about 16 w%, the one of the terracotta is slightly below that at 9-14 w%. (The sorption isotherms of terracotta fragments without polychromy show that at 98 % rh, the water content inside the terracotta is at 2 to 10 w%). For the tests a water content of 13 w% was chosen.

b. Cleaned fragments before treatment (water-saturated: 13-15 w%)

In 1999 and 2000 the fragments were placed in a dish of water before the treatment, until the surface was shining from a water film and the weight did not increase anymore. Additionally, the surface is sprayed with water during the cleaning process. The cleaning is performed in a glove box at about 99 % rh. It can be assumed that terracotta and lacquer are more or less water-saturated after this cleaning process. At the original fragments water saturation is reached at 15 w% max. For the tests the terracotta slices were placed in a dish of water for one day, followed by several days of immersion.

The acrylic dispersion were diluted to 5 % solid content. For the series 2.3 and 2.4, the adhesive was mixed with 30 % PEG 200. The soaking was performed with cotton wool poultices over a layer of Japanese paper. This way of treatment corresponds to the first step of consolidation treatment on the original fragments.

The tests were performed inside the glove box at ca. 100 % rh. For checking the water content and the amount of applied consolidant, a laboratory balance was installed on top of the glove box. By a wire sling, the terracotta slices could be weight inside the box (see fig. 1).

Test series 2.1: Lacquer flakes on terracotta with 12 w% water content – without PEG (March 28, 2002) – test slabs 1-6, 25

The lacquer flakes were preconditioned for several days at 82 % rh and afterwards for 24 h at 100 % rh. The terracotta slabs, no. 1 - 6, were put in the glove box and stored on a grate. Water was applied on them to raise the water content to 13 w % (calculated according to the total weight at 13 % water content – appropriate amount of water dripped on the surface). After 23 hours the weight was slightly below the aimed values (11.9-12.6 %).

Two or three preconditioned lacquer flakes were placed on each terracotta slab and moistened with water. After ca. 5 minutes the lacquer flakes were swollen and could be stretched out flatly on the terracotta. The adhesive solutions (5 w% solid content) were applied with a paint brush (2 drops). After 7 minutes the surplus of adhesive was dabbed off and the lacquer flake was pressed onto the terracotta. One hour later the tests slabs were weight and transferred to the room ambience (28. 3., 14:20: 38 % rh, 19,3°C).

Test series 2.2: Lacquer flakes on terracotta with 12 w% water content – with 30 % PEG (March 28-29, 2002) – test slabs 7-12

Lacquer flakes and terracotta were prepared as for test series 2.1. The lacquer flakes were placed on the terracotta support with a wet paint brush and some water. This caused a weight gain of 0.005 to 0.01 g.

The adhesive was mixed with 30 % PEG 200. For the application poultices were used, made of a double layer of de-make up pads and an isolation layer of Japanese paper. The poultice was cut to the size of the terracotta. The Japanese paper was placed on the lacquer flake and pressed onto the terracotta, before it was covered with the cotton wool poultice. The consolidants were applied with a pipette and the poultice pressed on, to avoid air bubbles being enclosed between terracotta and poultice.

After the treatment the terracotta slabs were placed on grates and stored inside the glove box for 27 hours at ca. 100 % rh. Then the poultice were removed, the terracotta slabs were weight

and transferred into the room ambience (29. 3., 19:00: ca. 30 % rh). After one week (3. 4., 14:30) the weight was checked again.

Test series 2.3: Lacquer flakes on terracotta with 14 w% water content – with 30 % PEG (April 3-4, 2002) – test slabs 13-18, 26

The terracotta slabs were preconditioned by putting them in dishes with some water for 23 h, so they could take up water from below. Afterwards they were immersed in water for 6 days. This resulted in a water content of 12.3 to 15 w%.

The lacquer flakes were put into the glove box ca. 1 h before start of the experiment, i.e. they were preconditioned only a short time compared to test series 2.1 and 2.2.

The experimental arrangement corresponded to test 2.2: The adhesives (solid content 5 w%), together with 30 % PEG 200, were applied with poultices and remained there for 26 hours. After a weight check the terracotta slabs were put in the room ambience (4. 4.: 37 % rh).

12 days later, the test series was extended to Acronal D 300 (terracotta slab 26). The test was performed equivalent to the others.

Test series 2.4: Lacquer flakes on terracotta with 14 w% water content – with PEG, lower concentration of adhesive (April 12-13, 2002) – test slabs 19-24, 27

After evaluation of test 2.3, a test was made with lower concentration of adhesive. In China, PU-dispersion is used in a concentration of 2-3 % (i.e. solid content of 0.8 to 1.2 %). This seems to be the lowest possible concentration to reach a sufficient consolidation. Aim of the test was also to see, if a reduction of the concentration would minimise the risk of a shiny adhesive film forming on the terracotta. This was a main problem when using 5 % adhesive.

The terracotta slabs were put in a dish with water for 23 hours and then immersed for 15 days. Afterwards a water content of 13.85 to 15.19 w% was reached. The application of the consolidants was performed as in test 2.2. Additionally a test with Acronal D 300 was made some days later (terracotta slab no. 27).

Test series 2.5: Weight increase by PEG treatment (30/60/100 %) – without lacquer flake and adhesive (April 17-22, 2002) – test slabs 47 and 48

The test was made to check the influence of the PEG treatment on the terracotta. Two terracotta slabs were treated with rising concentrations of PEG 200 (30, 60 and 100 %) without using lacquer flakes or adhesives.

The terracotta slabs were placed in a dish with water for 48 hours, but not immersed. The water content afterwards was at 13.1 or 13.5 w%. The duration of treatment was 2 days for each step (in one case only 1 day for the third step). The drying process was controlled for two weeks by daily weight measurements.

<i>Test series no.</i>	<i>support</i>	<i>adhesives</i>	<i>conc. (solid content)</i>	<i>application</i>	<i>PEG conc.</i>	<i>duration</i>	<i>conditions</i>
1.1	glass slide	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G	5 %	paint brush	---	some minutes	room ambience (ca. 40 % rh)
1.2	glass slide	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G, Acronal 300 D	5 %	paint brush; thick and thin film	---		films without lacquer flakes, room ambience (ca. 40 % rh)
2.1	terracotta - „humid“ (11.5-12.6 %)	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G, Acronal 300 D	5 %	paint brush	---	7 minutes	glove box; lacquer flakes and terracotta preconditioned on 100 % rh for 23 hours
2.2	terracotta - „humid“ (11.5-12.6 w%)	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G	5 %	poultice	PEG 200 30 %	27 h	glove box; lacquer flakes and terracotta preconditioned on 100 % rh for 23 hours
2.3	Terracotta - saturated with water (12.3-15.2 w%)	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G, Acronal 300 D	5 %	poultice	PEG 200 30 %	26 h	glove box; lacquer flakes preconditioned on 100 % rh for 23 hours; terracotta set in water for 23 h
2.4	Terracotta - saturated with water (12.3-15.2 w%)	A 508, S 600, PU, L 5006, Luhydran, L 7034 G, Acronal 300 D	2 %	poultice	PEG 200 30 %	26 h	glove box; lacquer flakes preconditioned on 100 % rh for 23 hours; terracotta set in water for 23 h
2.5	Terracotta - saturated with water (13.1-13.5 w%)	---		poultice	PEG 200 30 / 60 / 100 %	2/2/1 days 2/2/2 days	glove box, Terracotta set in water for 48 hours

Tab. 2. Survey on test series

3 Evaluation and results

Test series 1.1

All lacquer flakes deformed during moistening with the adhesive. Many cracks occurred after drying. Lacquer flakes adhered with Luhydran have detached and fallen off three weeks after treatment. (test series 1.1: see fig. 4).

Test series 1.2

The films were evaluated in respect of gloss, adhesion and elasticity/brittleness: The films of Acronal A 508 are the softest and remain slightly sticky. Luhydran A 848 S is very brittle and easily forms cracks. The thicker film showed a strongly developed crack system, the film splinters off in fine particles (see fig. 2).

The elasticity was tested with a needle (simple scratch test). Results for the thick films:

<i>brittleness / elasticity</i>	<i>thick adhesive film of</i>
very brittle – hard	Luhydran A 848 S
⇓	Acronal 300 D
⇓	PU / L 5006
⇓	L 7034 G
⇓	S 600
elastic - soft	A 508

All films are glossy, except for the ones of L 5006 which – thinly and thickly applied – dry out matt.

The films show very different structures caused by the drying process and indicating inner tensions, most strongly developed on films of Luhydran S 848 S: A “spider web”-crack system developed, starting from dust particles and the point that the latest of the film. Acronal A 508 and S 600 and PU-dispersion show circle-shaped patterns around the at last drying point. L 5006 and L 7034 G show a very different pattern with “wave” structures. Acronal D 300 formed the most homogenous films without any visible inner structures (see fig. 3).

Test series 2.1

The adhesion of the lacquer flakes to the terracotta reached by this treatment without PEG and poultices was mainly very poor. All lacquer flakes show numerous cracks after drying. Probably the lacquer flakes have to be preconditioned to avoid strong movements (fig. 5). Fig. 6 shows the test slabs of the series 2.1 – 2.5.

Test series 2.2 and 2.3

The results of these series are almost the same and can be described together:

All acrylates could be mixed with PEG 200 without any problem. A separation of the materials after several weeks could only be observed with Acronal D 300. Acronal S 600 is a viscous milky material that stays milky and non-transparent also in very low concentrations.

During the removal of the poultices, the Japanese paper stuck to the samples treated with L5006 and L7034G and could only be removed with great difficulty. Nevertheless, the lacquer flakes were well fixed to the terracotta. The problem with the sticking Japanese paper was less developed in series 2.3, maybe because of the higher water content of the terracotta.

The test series 2.2 and 2.3 show that with all tested adhesives a sufficient adhesion can be reached with a concentration of 5 % solid content. All adhesives, except for Acronal A 508, tend to form shiny films on the terracotta surface.

Acronal A 508: The treated samples look slightly darkened and are completely matt. The lacquer flakes are less stable fixed than with the other materials, but the adhesion is sufficient.

Acronal S 600: After removal of the poultice a milky-white, still liquid film was on the surface. After the drying, the film did not shine not much, but everywhere.

L5006: On the surface forms a whitish film which partly is shiny.

Luhydran A 848 S: Under the microscope the film on the surface shows a craquelé, especially in areas where the film is thicker (e. g. holes in the terracotta surface etc.). Partly microflakes detach and come off in splinters. On their back side adheres red terracotta dust.

Acronal 300 D: An extremely glossy film formed on the whole surface.

Test series 2.4

By reduction of the concentration of the adhesives from 5% to 2% solid content, the problem of shiny films on the surface became less: The surfaces are less shiny, the sample treated with Luhydran A 848 A shows less cracks. Only on the sample with PU, the test slab treated with a dilution of 2 % solid content shows a higher gloss than the one treated with 5 %.

For Acronal A 508 the lowest possible concentration is reached which provides an almost sufficient fixation of the lacquer flakes. With all the other materials, the fixation effect is good.

Acronal D 300: The surface still is too glossy.

Test series 2.5 and weight gain by treatment with PEG and adhesives

Test 2.1: After two days drying in room environment (ca. 19 to 20 °C, 37 to 40 % rh, no air condition or heating) the weight gain caused by the adhesives (i. e. without PEG) only treatment was very small. The amount of consolidants + water (0.65-0.68 w%) is only slightly higher than the water content inside the untreated terracotta (0.47-0.54 w%; both at 47 % RF and 23,8 °C ; see table 4).

Tests 2.2 to 2.4: The test series showed that ca. 7 to 14 % of the adhesive-consolidant-water-mixture is taken up by the test slabs during 26 to 27 hours of treatment.² The treatment resulted in a weight gain of 1.6 to 3.2 w% (in average 2.5 w%). A dependence on the type of adhesive is not recognisable.

Test 2.5: The tests showed that the weight of the terracotta slabs increases evidently by the treatment with PEG 200 in three steps.³ during the first days after treatment, the terracotta slabs lost a considerable amount of weight. This drying stopped after one week. The content of consolidants plus water since then is at ca. 9.4 w% (with slight changes depending on the rh).

² In the tests 2.2 and 2.3 poultices lost between 0 g and 0.55g of weight during the treatment. That means that up to 0.5 g of consolidant +water had been taken up by the test slabs. The slabs of series 2.2 had a higher weight after treatment than before, while the weight of the slabs in series 2.3 was slightly lower after the treatment (max. 0.14g). That means desorption (evaporation) is taking place on water-soaked terracotta samples at 100 % rh. A similar phenomenon was observed on original terracotta fragments treated in Lintong.

³ During the test it could be observed that the poultices with 30 and 60 % PEG lost weight during the treatment. For the poultice with 100 % PEG a gain of weight could be observed, because the PEG attracted water from the environment.

<i>Type of treatment</i>	<i>content of water (+ consolidant) at ca. 47 % rh [w%]</i>
no treatment	0.47-0.54 w% water
adhesive only (without PEG)	0.65-0.68 w%
adhesive + PEG 200, 30%, for 26 hours	1.6 to 3.2 w% (average: 2.5 w%)
three step treatment with PEG 200 (30/60/100%) for 5 or 6 days	ca. 9.4 w%

Tab. 3: Weight gain caused by consolidation treatment

4 Conclusion

The tests show that - under the conditions nowadays used for the treatment of original fragments – none of tested adhesives gives satisfying results, and none gives as good results as PU-dispersion.

Luhdran A 848 is not suited because the film is too brittle. When L5006 and L7034 G the poultice sticks on the surface. Furthermore films of L5006 were whitish; L 7034 G contains a high amount of ammonia. Acronal D 300 produces very shiny films on the surface and therefore is also not suited.

Acronal A 508 gave the best results, but might be too soft and might give too little adhesion, to be suited. If it forms a film, dust sticks to it. Also Acronal S 600 could be used for further tests again. If used in the poultice method, the concentration of the consolidant should not be higher than 2 or 3 %.

Figures



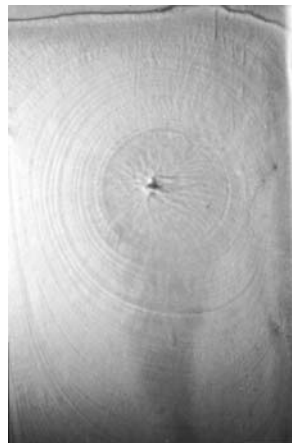
Fig. 1. Experimental set-up



Fig. 2. Luhydran, thick film on black background, 2.1x magnification



Acronal A 508



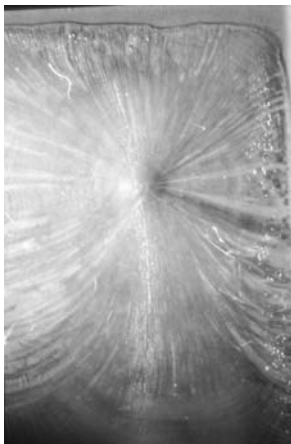
Acronal S 600



PU-dispersion



L5006



Luhydran A 848 S



L 7034 G



Acronal D 300

Fig. 3. Test series 1.2, films on glass slide: thick films on white background, 2.1 x magnified

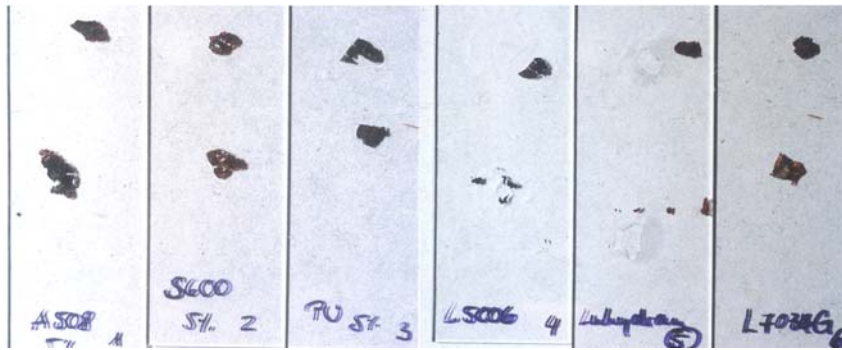


Fig. 4. Test series 1.1



Fig. 5. Test series 1.2

adhesive 5 % solid content	adhesive 5 % + PEG 200 30 %	adhesive 5 % + PEG 200 30 %	adhesive 2 % + PEG 200 30 %
11.5-12.6 w %	11.5-12.6 w %	12.3-15.2 w %	12.3-15.2 w %

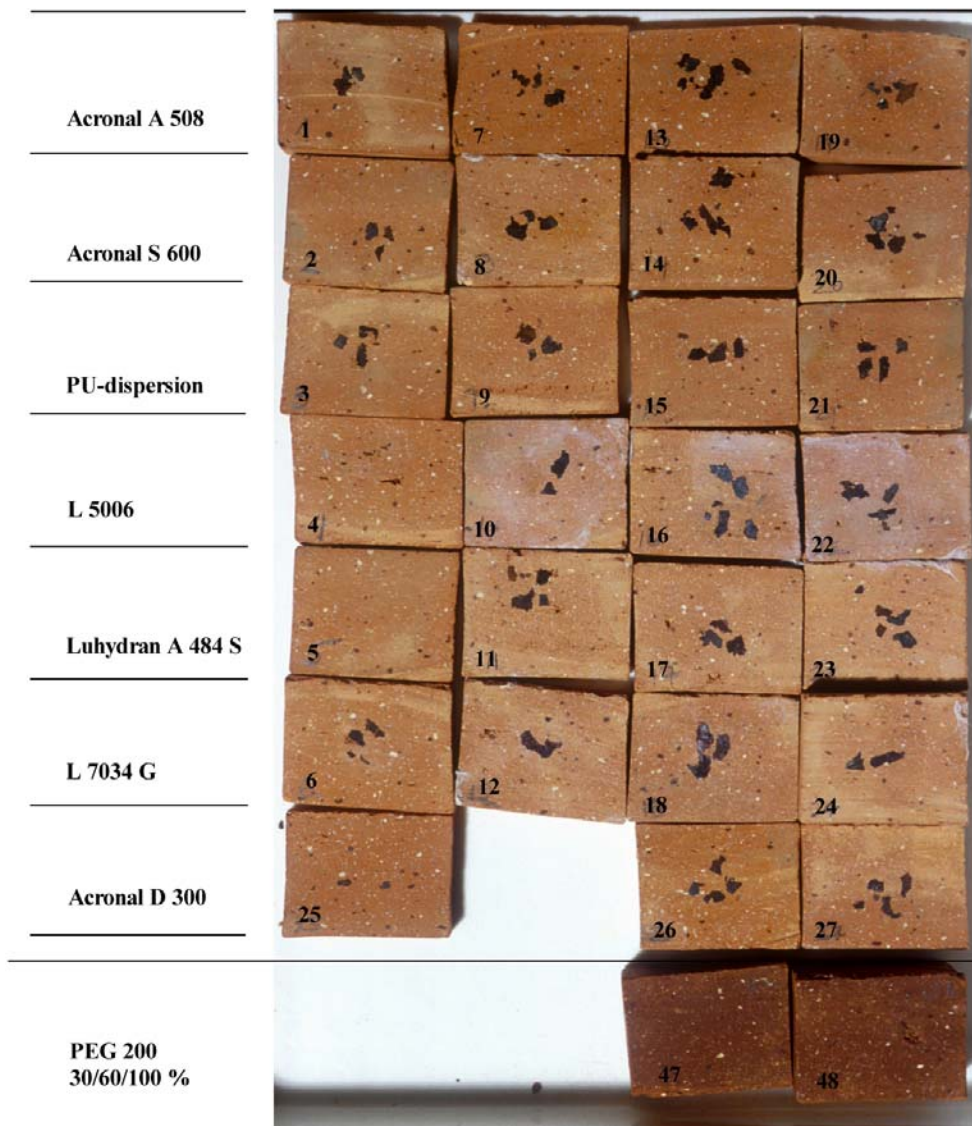


Fig. 6.
Test series
2.1 to 2.5

Appendix

Type of treatment	terracotta slab no.	weight at 0 % rh [g]	weight after preconditioning [g]	water content after preconditioning [w %]	weight after test and drying in room climate*[g]	content of water and consolidants [w%]	weight on 2002-7-24** [g]	water consolidant, 2002-7-24 [w%]
adhesive 5 % solid content	1	20.238	23.101	12.39	20.334	0.47	20.375	0.67
	2	13.499	15.419	12.45	13.563	0.47	13.588	0.65
	3	11.965	13.520	11.50	12.025	0.498	12.048	0.68
	4	13.329	15.200	11.89	13.391	0.46	13.419	0.67
	5	14.461	16.476	12.23	14.530	0.47	14.559	0.67
	6	15.287	17.364	11.96	15.360	0.47	15.392	0.68
	25	12.02	13.890	13.46	12.067	0.39	12.089	
5 % adhesive, 30 % PEG "humid"	7	15.161	17.318	12.45	15.518	2.3	15.546	2.47
	8	14.718	16.790	12.34	15.055	2.2	15.117	2.64
	9	13.005	14.848	12.41	13.369	2.7	13.381	2.8
	10	13.399	15.280	12.31	13.724	2.3	13.743	2.5
	11	14.168	16.207	12.58	14.487	2.2	14.513	2.37
	12	13.206	15.110	12.60	13.582	2.76	13.603	2.92
5 % adhesive, 30 % PEG, water-saturated	13	15.351	17.940	14.43	15.771	2.66	15.794	2.8
	14	20.779	25.150	13.95	21.128	1.65	21.160	1.8
	15	15.192	17.864	14.95	15.538	2.2	15.595	2.58
	16	14.458	17.009	14.99	14.871	2.77	14.891	2.9
	17	14.608	17.065	14.94	14.979	2.47	15.005	2.65
	18	13.779	16.086	12.395	14.142	2.56	14.164	2.72
2 % adhesive 30 % PEG, water-saturated	26	12.34	14.196	13.07	12.656	2.496	12.672	2.62
	19	17.123	20.090	14.77	17.582	2.61	17.565	2.52
	20	12.919	15.202	15.02	13.311	2.94	13.306	2.91
	21	13.967	16.440	15.04	14.354	2.696	14.338	2.59
	22	13.409	15.810	15.19	13.828	3.03	13.827	3.02
	23	13.629	16.066	15.17	14.084	3.23	14.071	3.14
3 steps PEG 200 2/2/1 (47) 2/2/2 (48)	24	24.349	28.262	13.845	25.017	2.67	24.872	2.10
	27	14.16	16.220	12.70	14.457	2.05	14.473	2.16
	47	20.10	23.130	13.10	22.159 (min) 22.201 (max)	9.29 - 9.43	22.194	9.43
water-saturated ***	48	27.18	31.435	13.54	29.982 (min) 30.014 (max)	9.35 - 9.44	30.022	9.47
	28	13.29	15.572***				13.379	0.665
	29	12.19	14.323***				12.266	0.62
without treatment	30	12.59	14.708***				12.593	0.659
	31	13.02					13.082	0.47
	32	14.41					14.487	0.53
	33	15.09					15.171	0.53
	34	14.08					14.157	0.54
	35	13.50					13.566	0.49
	37	16.41					16.492	0.497
	42	16.18					16.261	0.498
45	12.97					13.035	0.498	

* after 2 to 4 days, 37-43 % RF, 19-21 °C

** 47 % RF, 23.8 °C

*** 48 Std. standing in water, afterwards immersed for 16 days

Tab. 4. Weight changes caused by conservation treatment

test series no.	terra-cotta slab no.	water content & weight before treatment	adhesive & used amount (date)	weight after treatment in glove box (date)	weight after drying in room climate	remarks
Series 2.1 12 % water content, adhesive 5 % solid content	1	12.4 % 23.101 g	Acronal A508 (28. 3., 13:00)	28. 3., 14:00 23.101 g	8. 4., 15:20 37 % rF, 19,2 °C, 20.334 g	
	2	12.5 % 15.419 g	Acronal S600	15.449 g	13.563 g	
	3	11.5 % 13.520 g	PU	13.586 g	12.025 g	
	4	11.9 % 15.200 g	L5006	15.259 g	13.391 g	poor adhesion
	5	12.2 % 16.746 g	Luhydran	16.532 g	14.530 g	flaked off after treatment
	6	12 % 17.364 g	L7034G	17.421 g	15.360 g	
	25	13.46 w% 13.890 g	Acronal 300 D (16. 4., 16:30) 6.671 g + 0.670 g	----	19. 4., 9:45 (20 °C, 37 % rh) 12.067g (0.39 w%)	did not stick
Series 2.2 12 % water content adhesive 5 % solid content 30 % PEG 200	7	12.5 % a 17.318 g b 17.323 g	Acronal A508 (28. 3., 15:40) 6.73 g	29. 3., 19:00 c 17.438 g d 7.270 g e 0.16 g	3. 4., 14:30 (39 % rh) 15.520 g 8.4., 15:20 (37 %) 15.518 g	
	8	12.3 % a 16.790 b 16.795	Acronal S600 6.74 g	c 16.963 g d 6.90g e 0.55 g	3.4.: 15.110 g 8.4.: 15.055 g	Japanese paper sticks to terracotta during removal of poultice
	9	12.4 % a 14.848 b 14.856	PU 6.73 g	c 15.027 g d 7.58 g e - 0.13 g	13.392 g 13.369 g	
	10	12.3 % a 15.280 b 15.290	L5006 6.80 g	c 15.436 g d 7.55 g e 0 g	13.752 g 13.724 g	Japanese paper sticks to terracotta, one lacquer flake sticks to the paper
	11	12.6 % a 16.207 b 16.211	Luhydran 6.73 g	c 16.287 g d 7.502 g e 0.12 g	14.515 g 14.487 g	
	12	12.6 % a 15.110 b 15.117	L7034G 6.71 g	c 15.250 g d 7.336 g e 0.08 g	13.614 g 13.582 g	Japanese paper sticks very strong to terracotta during removal of poultice
to series 2.2: a before treatment(28. 3.,14:30); b with lacquer flake before treatment c terracotta slab after test; d poultice after test e weight loss of the poultice (i.e .amount of material taken up by the test slab)						

test series no.	terra-cotta slab no.	water content & weight before treatment	adhesive & used amount (date)	weight after treatment in glove box (date)	weight after drying in room climate	remarks
Series 2.3 saturated with water adhesive 5 % solid content / 30 % PEG 200	13	a) 17.583 g b) 17.940 g (14.43 w%)	Acronal A508 6.83 g + 0.675 g (poultice) (= 7.505g) (3. 4., 15:50)	4.4, 18:30 c) 17.911 g d) 7.039 g e) 0.466 g	(8.4., 15:20, 37 % RF, 19,2 °C) 15.771 g	
	14	a) 23.771 g b) 24.150 g (13.95 w%)	Acronal S600 3.86 g + 0.672 g (= 4.532 g)	c) 24.002 g d) 4.277 g e) 0.255 g	21.128 g	
	15	a) 17.412 g b) 17.864 g (14.95 w%)	PU 6.79 g + 0.666 g (= 7.456)	c) 17.735 g d) 7.218 g e) 0.238 g	15.538 g	
	16	b) 17.009 g (14.99 w%)	L5006 6.86 g + 0.638 g (= 7.498 g)	c) 16.941 g d) 7.357 g e) 0.141 g	14.871 g	Japanese paper sticks to surface
	17	b) 17.065 g (14.94 w%)	Luhydran 6.80 g + 0.571 g (= 7.371 g)	c) 17.025 g d) 6.917 g e) 0.454 g	14.979 g	
	18	a) 15.773 b) 16.086 g (12.39w%)	L7034G 6.80 g + 0.581 g (= 7.381 g) (3.4., 16:30)	c) 16.005 g d) 7.168 g e) 0.213 g	14.142 g	Japanese paper sticks to surface
	26	a) 14.196 g (13.07 w%)	Acronal 300 D a) 0.728 g b) 6.75 g (16. 4., 16:20)	17. 4., 16:50 c) 14.188 g d) 7.070 g e) 0.108 g	19. 4, 9:45 ca. 20 °C, 37 % rH 12.656 g (2.496 w%)	very glossy
Series 2.4 saturated with water adhesive 2 % solid content / 30 % PEG 200	19	14.77 % 20.090g	Acronal A508 (12. 4., 13:00) 6.71 + 0.667 g	c) 20.065 g d) 6.977 g e) 0.4 g	17.582 g 15. 4., 10:10 (39 %RH, 19.7 °C)	
	20	15.02 % 15.202 g	Acronal S600 5.23 + 0.569 g	c) 15.174 g d) 5.512 g e) 0.287 g	13.311 g	
	21	15.04 % 16.440 g	PU 6.73 + 0.718 g	c) 16.388 g d) 5.565 g e) 1.883 g	14.354 g	
	22	15.19 % 15.810 g	L5006 6.81 + 0.688 g	c) 15.766 g d) 7.131 g e) 0.367 g	13.828 g	Japanese paper sticks to surface
	23	15.17 % 16.066 g	Luhydran 6.63 + 0.731 g	c) 16.046 g d) 6.483 g e) 0.878 g	14.084 g	
	24	13.845 % 28.262 g	L7034G (12. 4., 13:30) 7.30 + 0.565 g	c) 28.281 g d) 6.984 g e) 0.881 g	25.017 g	Japanese paper sticks to surface
	27	16. 4., 16:20 12.70 w% 16.220 g	Acronal 300 D a) 0.639 g b) 6.681 g	17. 4., 16:50 c) 16.262 g d) 4.845 g e) 2.475 g	19. 4, 9:45 ca. 20 °C, 37 % rH 14.457 g (2.05 w%)	Japanese paper sticks to surface; glossy
a after 24 h in dish with water on the bottom b after 6 days of immersion (underwater) (28. 3., 13:00 to 3. 4., 15:50) c terracotta slab after treatment d poultice after treatment (dry poultice before test: 0.674 g) e weight loss of poultice during treatment						

Tab. 5. Protocol on tests and weight changes

New test series to replace PU by acrylic dispersions in the “PEG method”

C. Blaensdorf, D. Bathelt, Rong Bo

Since 2001, a number of test series to replace the polyurethane dispersion (PU) used in the “PEG method” by acrylic dispersions have been carried out. Most of the tested materials gave unsatisfying results when used in the “standard method” developed for the use of PEG 200 / PU. During the work stay of the Chinese colleagues in Munich in October 2003, eight other acrylic dispersions have been tested.

The tests have been carried out in the same way as in the years before: The adhesives have been applied on glass slides to evaluate the pure films. Afterwards, the consolidation treatment was simulated on terracotta slabs with small original lacquer flakes. The results are compared to films or slabs on which PU has been applied.

Experimental procedure

The tested adhesives comprise six acrylic dispersions which are used in restoration and two new products (see table 1).

A list of demands for the choice of the adhesives has been developed during the work and now is the base for all new tests:

- the material has to be able to penetrate between lacquer and terracotta and into the pigment layer and to “glue” the lacquer to the terracotta
- it has to be miscible with water and PEG 200 in any ratio
- it should stick in a wet environment, if not at 99 % rH, then as soon as the surface starts to dry
- it should not form a glossy film on the surface when used in the preferred “standard method” for the consolidation of the fragments
- it should not change the visual impression, e.g. by discoloration or darkening
- the dispersion should be almost neutral (ph-value around 7)
- the dispersion should not contain any reactive groups which remain reactive inside the polymer structure and could lead to undesirable side effect
- the film should be soluble after hardening (reversibility)
- minimum film formation temperature c. 10 °C
- high flexibility of the film, but no sticky surface
- density c. 1,09 g/cm³
- viscosity c. 100 cP (20 °C)
- charging (as the dispersions used up to now) anionic

Six of the tested acrylates are purchased for restoration purposes, mainly for the consolidation of paint layers (easel paintings, mural paintings): Plextol D 360, Plextol D 498, Plextol B 500, Primal AC 33, Primal AC 35 and Acronal 500 D.

The products have been in use for at least 20 years and have shown good ageing properties.¹ Five of them are copolymers of acrylates and metacrylates, the sixth is a poly (vinyl acrylate) (Acronal 500 D). Some of them have been tested on the polychromy of the terracotta army before, but never in this special kind of method, i.e. as an addition of low concentration in the first step of the treatment with PEG 200 (30 %).

The two new acrylates - Acronal 500 D and Acronal LR 9001 - have been recommended by the producer BASF and chosen by them following the list of criteria mentioned above. Their exact composition is not known so far.

<i>trade name</i>	<i>composition*</i>	<i>solid content</i>	<i>company</i>
Plextol D 360	mainly acrylic acid butyl ester (BA, MMA)	59-61	Röhm
Plextol D 498	copolymer of BA and MMA	50	Röhm
Plextol B 500	EA, MMA or BA (?)	49-50	Röhm
Primal AC 33	EA (60), MMA (40), EMA (?)		Röhm
Primal AC 35	poly (vinyl acrylate)	46.5	Röhm
Acronal 500 D	copolymer of different acrylates and vinyl acrylates (contains carboxyl groups)		BASF
Acronal LR 9001		50	BASF
Acronal LR 6254x		47	BASF

* composition according to declarations of producers (and secondary literature)

Table 1: Acrylic dispersions tested in 2003

For the application as films on glass slides, the dispersions have been diluted to a solid content of 5 %. They are applied in a thick and thin film.

For the tests on terracotta slabs, the dispersions have been diluted to 2 and 5 % solid content and mixed with PEG 200 (30 % of the mixture). The “treatment” of the small lacquer flakes lasted 48 hours. The terracotta slabs (slab no. 50 to 61) are sawn from the blocks produced in Landshut for the tests series (see: Annual Report 2001/02).

The lacquer flakes come from pit no. 2, G20, from the same area as the fragments brought to Munich in 2003. The lacquer flakes consist of two layers of lacquer that are separating from each other. Often merely the lower layer is preserved. The first (lower) layer is brown, the second (top) layer is black. The flakes are rather thin and very sensitive to changes of the humidity. On the lower side of the flakes a whitish powder is adhering, probably particles from the terracotta surface. The flakes are rolling in upwards, i.e. there is a cupping with concave shapes.

¹ Plextol B 500 and Primal AC 33 have been produced since 1953, but there might have been changes made in composition since then.

<i>slab no.</i>	<i>adhesive, solid content</i>	<i>day of treatment</i>	<i>observations directly after removal of compress after treatment</i>
50	Plextol D 360 2%	Oct. 14	big lacquer flakes sticks, no shiny film
51	Plextol D 360 5%	Oct. 14	lacquer sticks, but shiny film on the surface
52	Plextol D 498 2%	Oct. 14	lacquer sticks when poultice is removed
53	Plextol D 498 5%	Oct. 14	as 55
54	Plextol B 500 2%	Oct. 14	Oct 16: milky film on the surface, lacquer does not stick
55	Plextol B 500 5%	Oct. 14	Oct 16: after removal of poultice: milky liquid film on surface, lacquer does not stick
56	Acronal 500 D 2%	Oct. 14	as 55
57	Acronal 500 D 5%	Oct. 14	thick white film on the surface, lacquer does not stick
58	Primal AC 33 2%	Oct. 14	Oct 16: sticks 15 minutes later
59	Primal AC 33 5%	Oct. 14	Oct 16: Lacquer not sticking
60	Primal AC 35 2%	Oct. 14	Oct 16: small lacquer flakes sticks, big one not
61	Primal AC 33 5%	Oct. 14	Oct 16: milky film on the surface, lacquer not sticking
30	Acronal 9001 2 %, 1 day	Sept. 23	Sept. 24: good adhesion, a little shiny
45	Acronal 9001 2 %, 2 days	Sept. 23	
43	Acronal 9001 2 %, 2 day s	Oct. 21	repetition of test on slab 45: not darkened
39	Acronal 9001 5 %, 1 day	Sept. 23	shiny film on the surface, good adhesion of the lacquer only one layer of lacquer (?), terracotta slightly darkened
40	Acronal 6254x 2 %, 1 day	Sept. 23	little colour change of terracotta, not shiny, adhesion of lacquer poor where the lacquer is bending
44	Acronal 6254x 2 %, 2 days	Sept. 23	sticks at the moment when the poultice is removed
32	Acronal 6254x 5 %, 1 day	Sept. 23	shiny film on the surface, but less than 39; sticking very well, one lacquer flake sticking to poultice, terracotta slightly darkened

Table 2. Test slabs and tested dispersions

The adhesive-PEG-mixture was applied with cotton poultices over a thin Japanese paper that served as isolation layer. During the treatment (48 hours), the terracotta slabs were kept inside a climate box at ca. 99 % rh. Directly after removal of the poultices, most of the slabs were covered with a shiny, often milky liquid of the adhesive. If this film was not dabbed off, a thick and very glossy film formed on the surface.

Most of the lacquer flakes were still not adhering to the terracotta when the poultice was taken off, except for the samples treated with Plextol D 360 and D 498 as well as the ones with Acronal 6254x. Obviously most of the products are not capable of forming a sticking film in a very wet environment. Probably this is not a great disadvantage, as in all cases the film started to stick before the lacquer flakes started to deform (i.e. about 10 minutes after removal of the poultice; see table 2).

Evaluation

As in the previous years, the evaluation of the tests focussed on the treated terracotta slabs, including information of the pure films on glass slides.

<i>Adhesive</i>	<i>Hardness increasing from 1-8</i>
Plextol D 360	1 too soft, sticky
Plextol D 498	2 visco-elastic
Primal AC 35	3
Primal AC 33	4
Plextol B 500	5
Acronal 500 D	7
Acronal LR 9001	6
Acronal LR 6254	8
PU	9

adhesives applied on glass slides: Oct. 14, 2003, PU: Oct. 25, 2003, evaluation: Nov. 10, 2003

Table 3. Evaluation of adhesive films of glass slides (scratch test)

The treated terracotta slabs have been evaluated regarding the following aspects:

- adhesion of the lacquer flakes to the terracotta support
- glossy spots (on terracotta)
- cracks formed in the lacquer layer
- discoloration of the terracotta

The adhesive films on the glass slides additionally could be evaluated regarding the hardness or elasticity of the films (table 2).

The evaluation of the tests about four weeks after the experiments (see table 2 and 4) led to the following conclusion:

- Most of tested materials are too soft and do not produce a sufficient adhesion of the lacquer to the terracotta. The film of Plextol D 360 even remained sticky. The adhesives giving a sufficient adhesion all formed rather hard films, though none of the acrylate films is as hard as the one of the PU-dispersion.
- All of the adhesives tend to form glossy films on the surface. These can be reduced directly after removal of the poultice by dabbing the surfaces with a tissue. The danger of glossy margins can be diminished by using the adhesive in a lower concentration.
- A concentration of 2 % solid content mostly was too low to achieve a good adhesion-
- A concentration of 5 % in all cases was too high because very glossy films have formed on the surfaces.

From this test series, the best results have been achieved with Acronal LR 9001 and Acronal LR 6254x (see: table 4). Also, compared to the tests of the previous years, these two types of Acronal appeared the most suited materials.

The concentration of 2 % solid content is the minimum that is required for an adhesion of the lacquer flakes. For the treatment of the original fragments, this might be too low. On the fragments, the treatment performed on the test slabs is only the first step and is followed by two steps with rising concentrations of PEG 200 (60 and 80 %). This results in a further dilution of the adhesive. For further tests or for the use on painted fragments, 3 or 4 % solid content should be used.

<i>slab no.</i>	<i>material</i>	<i>gloss</i>	<i>adhesion</i>	<i>cracks</i>	<i>dis-coloration</i>	<i>in total</i>	<i>remarks</i>
50	Plextol D 360 2%	+/- glossy at edges of poultice	big lacquer flake: +/- **			-----	film too soft, sticky
51	Plextol D 360 5%	very shiny, sticky	+ **			-----	film too soft, sticky
52	Plextol D 498 2%	okay, partly shiny	** not penetrating below lacquer ?		darkened	----	
53	Plextol D 498 5%	okay, partly shiny	+ **			----	
54	Plextol B 500 2%		okay – to weak			--	3% ?
55	Plextol B 500 5%	shiny film	+			--	
56	Acronal 500 D 2%		too weak	cracks		+/-	good, but concentration too low ??
57	Acronal 500 D 5%	shiny	+		darkened	-	too shiny
58	Primal AC 33 2%		not sufficient	too many cracks		-	3% ?
59	Primal AC 33 5%	shiny	+		very darkened	-	
60	Primal AC 35 2%		okay			--	softer than Primal AC 33, too little adhesion
61	Primal AC 35 5%	shiny, sticky	+			--	
30	Acronal 9001, 2 %, 1 day	++	+			+	
45	Acronal 9001, 2 %, 2 days	++	+/-		- darkened	?	
43	Acronal 9001, 2 %, 2 days	++	+++			++	adhesion better than 6254
39	Acronal 9001, 5 %, 1 day	--	++			-	too shiny
40	Acronal 6254, 2 %, 1 day	+	-	- cracks		+	
44	Acronal 6254, 2 %, 2 days	+/-	++ **			+++	visual impression better than 9001
32	Acronal 6254, 5 %, 1 day	-	++			-	too shiny
key for evaluation:	-----	not acceptable	-	negative /not good	++	very good	
	---	very bad	+/-	acceptable	+++	best result	
	--	bad	+	good			
**	sticks immediately after removal of poultice, film formation in wet environment						

Table 4. Evaluation of test slabs (Nov. 11, 2003)

The first test on an original terracotta fragment has been performed on F-012/03, a fragment from a violet-brown robe of a warrior with armour. The shard contains also a part of the belt, which has a fine rhomb pattern painted with charcoal black on the lacquer. The charcoal black and the remnants of the very thinned violet-brown paint layer have a very low adhesion to the terracotta.

For the treatment, the surface was divided into two areas which were treated with two different acrylates: Acronal LR 9001 was tested on the part of the robe and Acronal LR 6254x on the area of the belt (fig. 1).

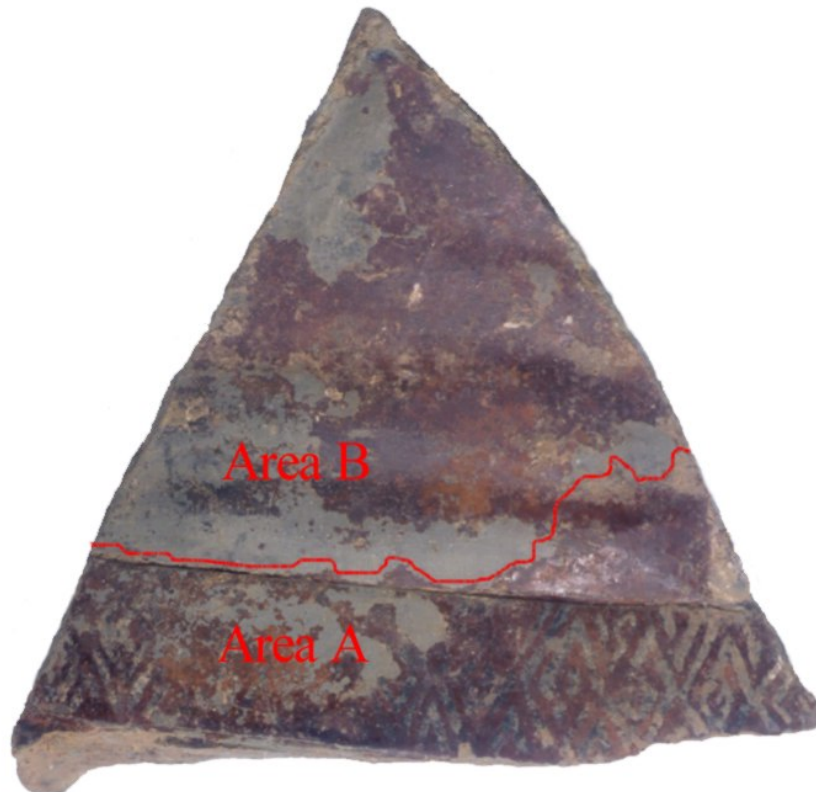


Fig. 1. F-012/03 after removal of the soil from the surface. The surface was divided into two sections:

Area A: Acronal LR 6254x

Area B: Acronal LR 9001

The treatment showed that the concentration of 3 % solid content might be still too low as some lacquer flakes were not sufficiently stabilised. Nevertheless, in total, stabilisation and visual appearance were good: The lacquer seemed to stick to the terracotta in most parts, the consolidation was successful (no cracks or deformation); there were no glossy spots from the adhesives. The very delicate rhomb pattern of belt (fig. 2), painted with coarse charcoal black, survived the treatment without recognisable impact. As the fragment was taken back to Lintong, the behaviour on a longer term period could not be observed over the following months.

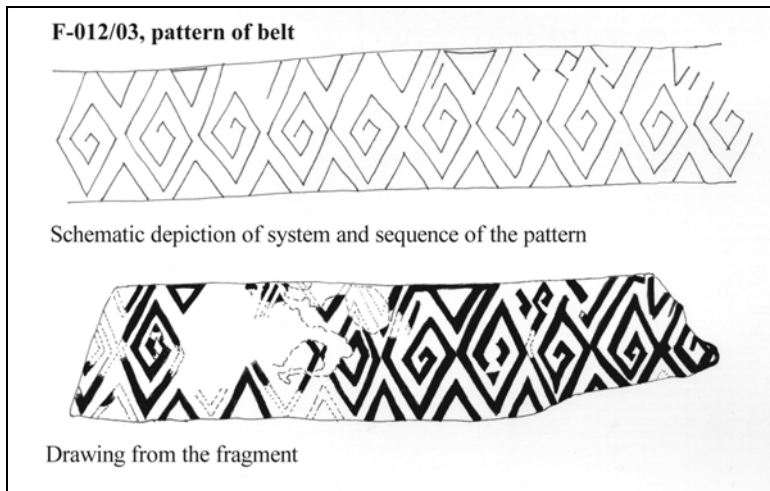


Fig. 2. Pattern on the belt

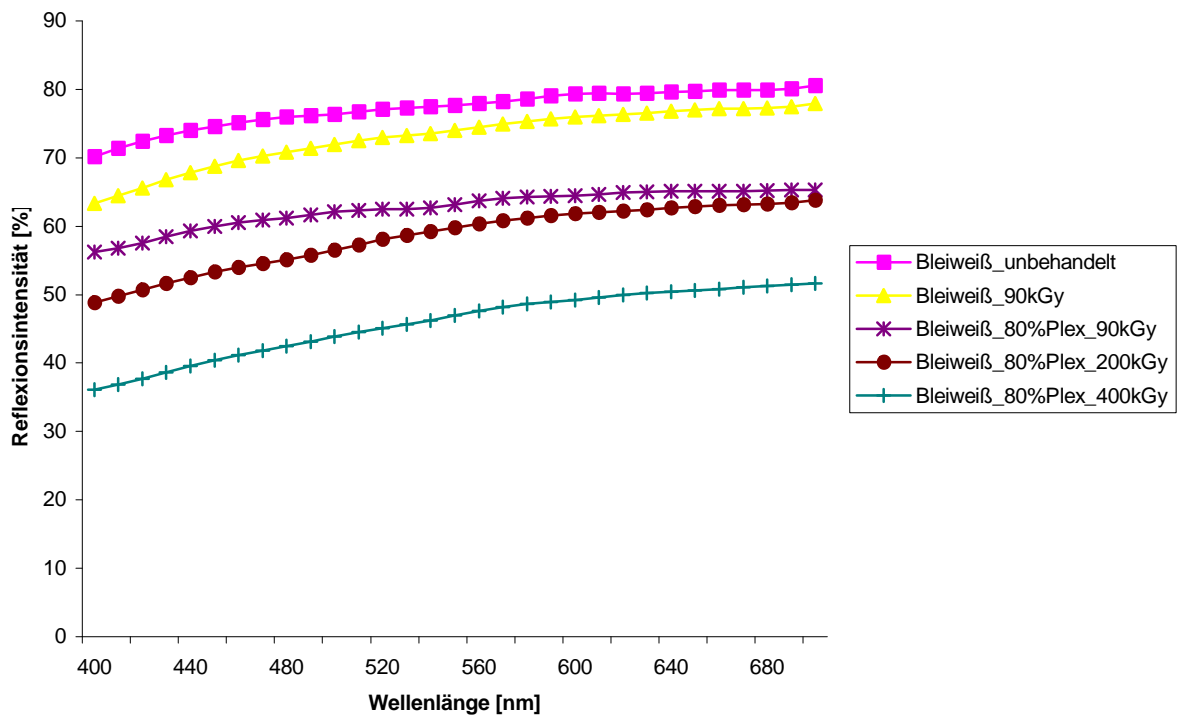
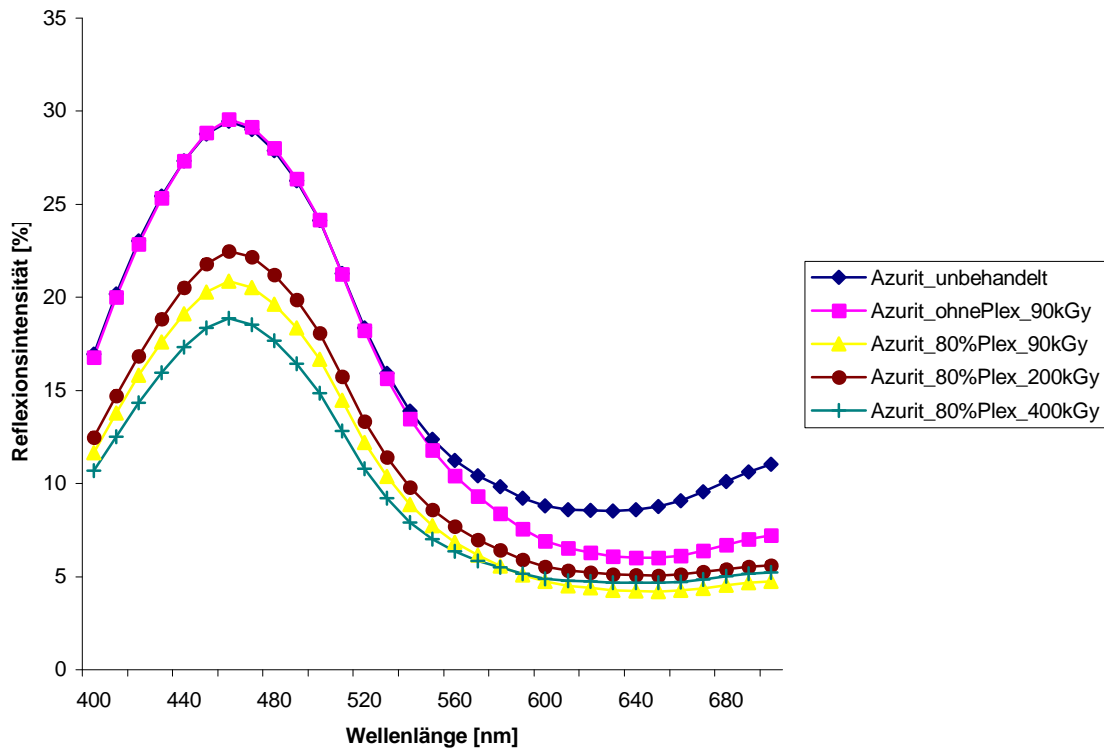


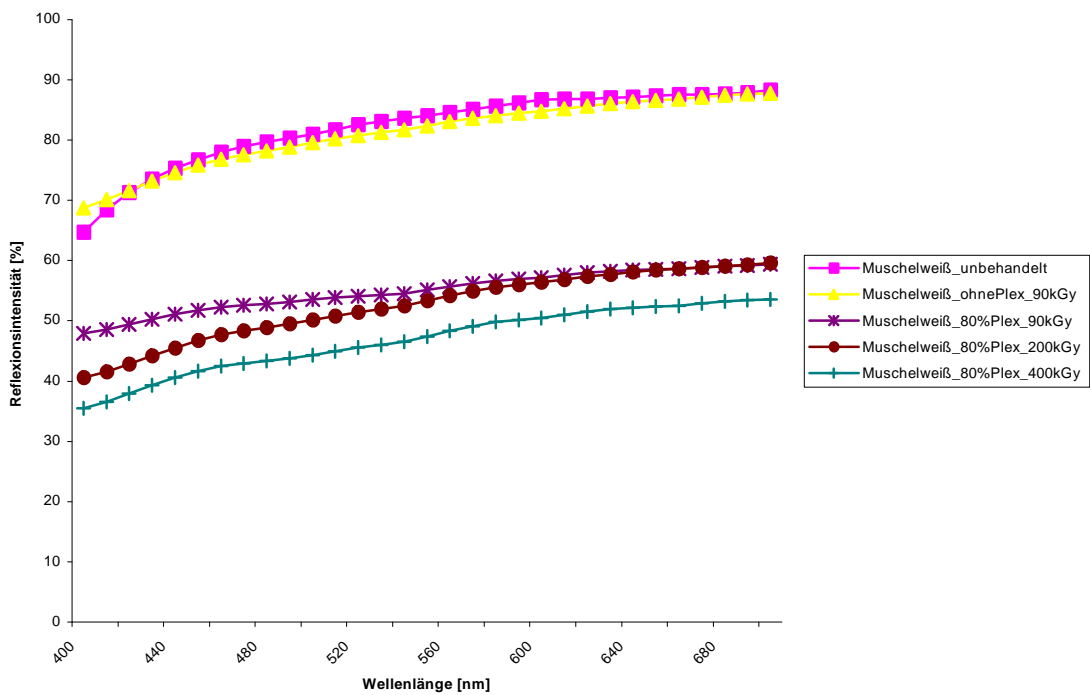
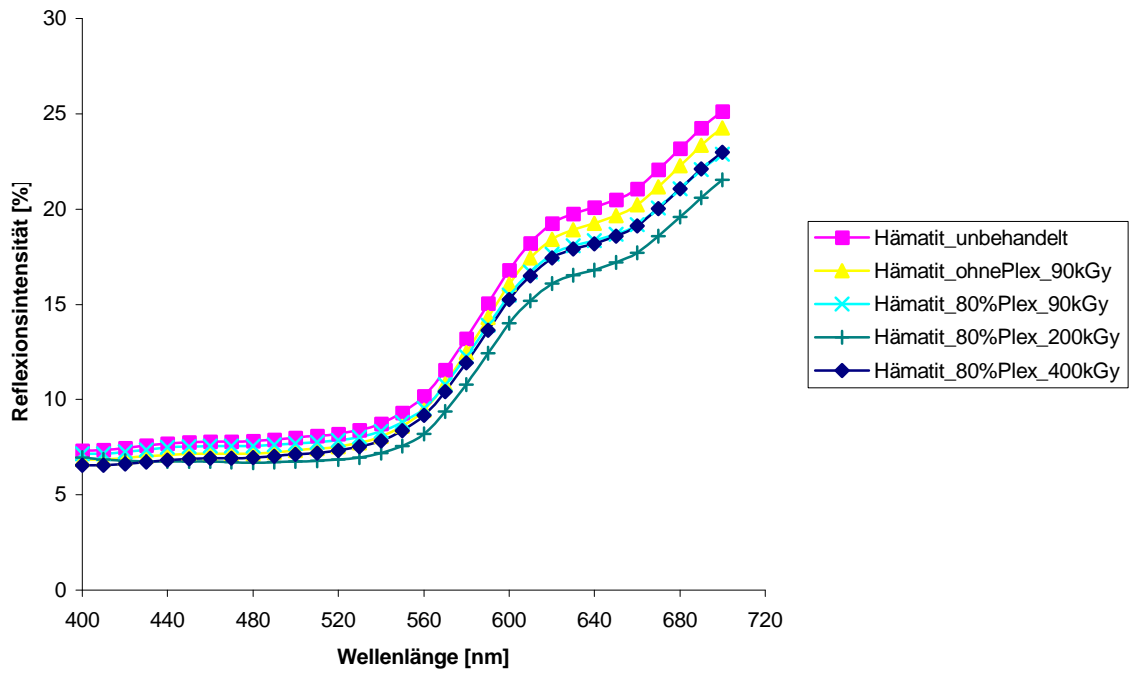
Fig. 3. Fragment F-012/03, divided into two sections, covered with Japanese paper before treatment with poly (acrylate) dispersions

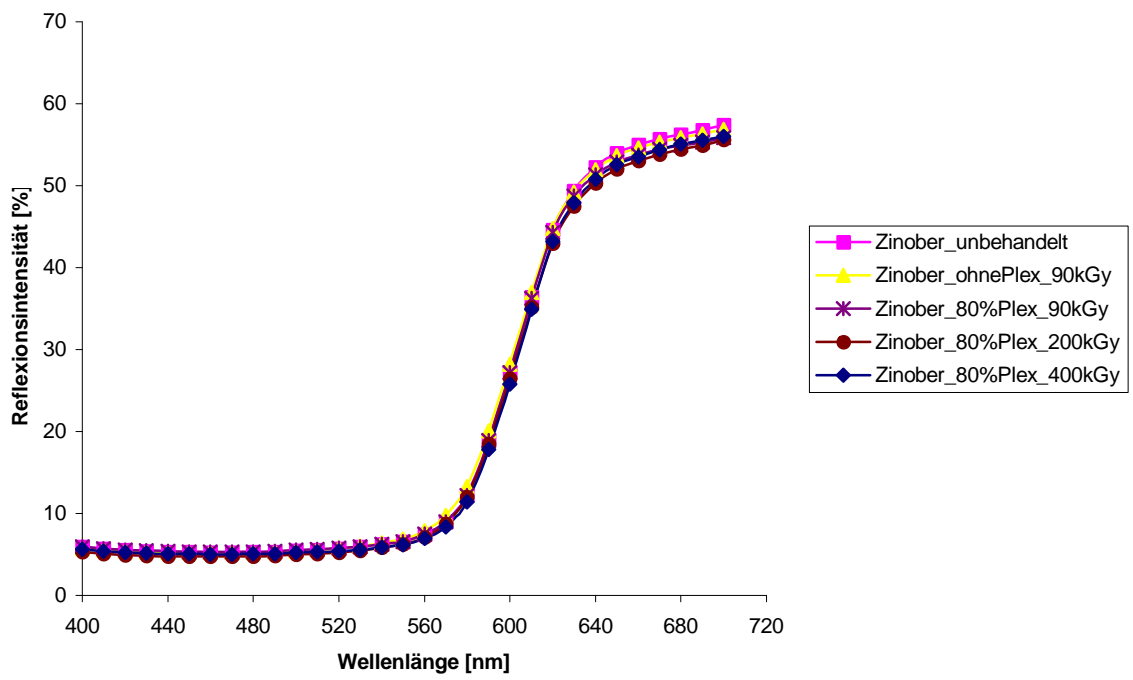
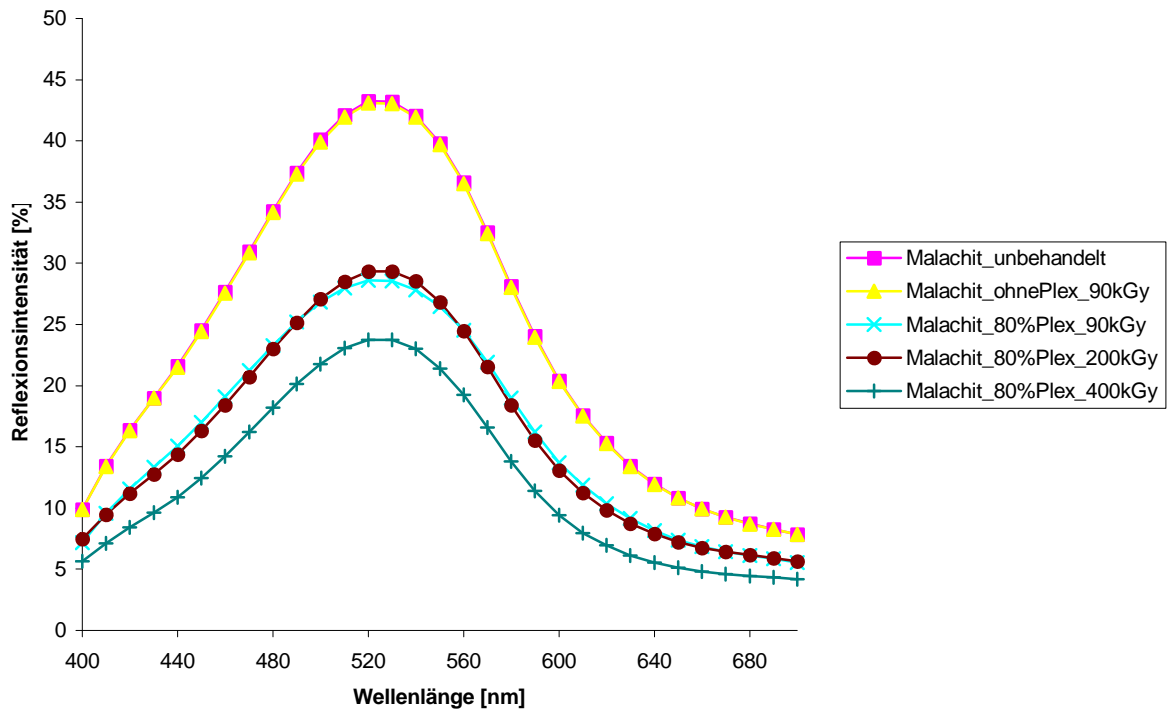


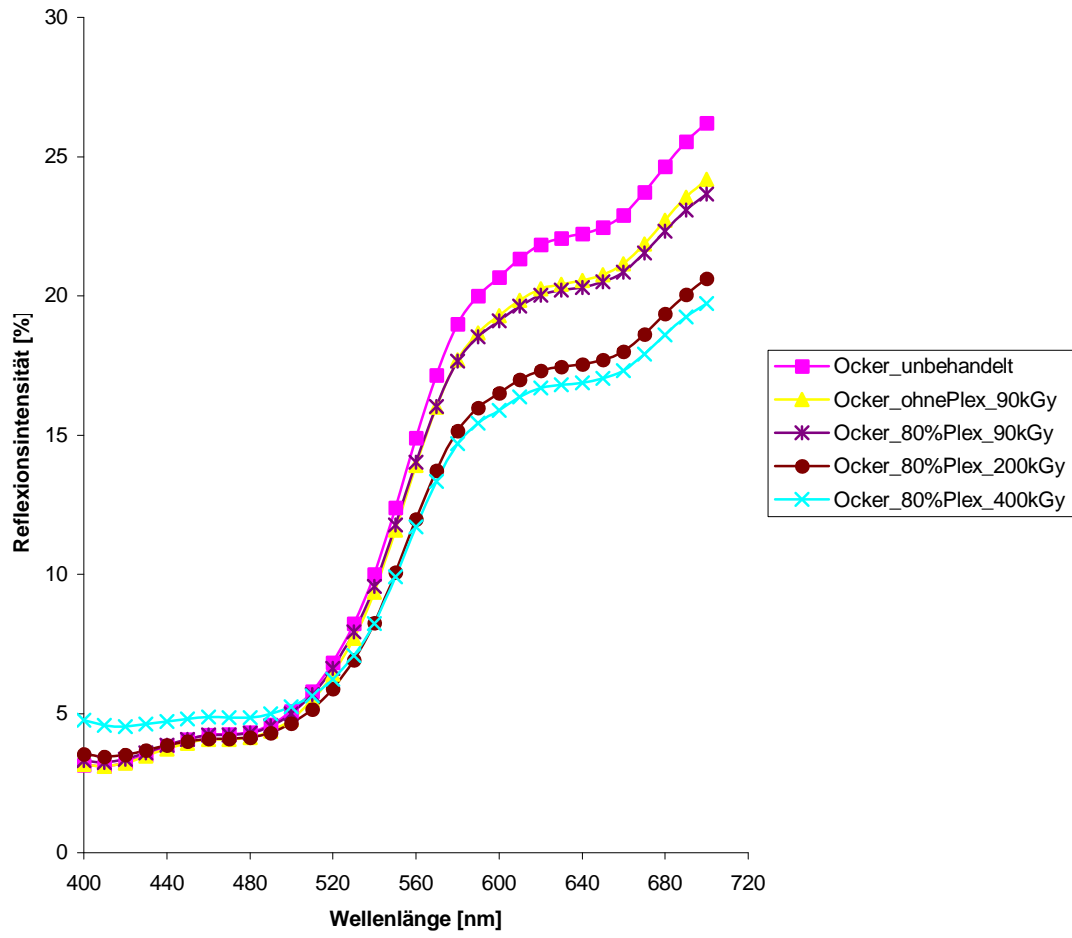
Fig. 4. The fragment covered with cotton wool, during soaking with the dispersions

Interpolierte Reflexionsspektren der untersuchten Pigmente nach unterschiedlicher Bestrahlung:









Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1” and electron beam irradiation

Daniela Bathelt, Catharina Blaensdorf

1 Introduction

During the years 1998 to 2001, nineteen polychrome fragments of terracotta soldiers from pit no. 2 have been treated with the hydroxyethylmethacrylate formulation “Plex 6803-1” and electron beam irradiation. After irradiation, the polychromy of all fragments was well stabilised, well fixed to the terracotta surface and appeared matt. They showed several shiny spots which tend to develop during irradiation, especially in depressions of the surface and inside cracks of the lacquer layer (i.e. where liquid consolidant forms little “pools” before irradiation). Problems during irradiation only occurred on one fragment which was overheated because the transport box used was covered with PETP foil during irradiation (F-006/99).

Several months after the consolidation treatment, especially after the following summer, glossy and sticky spots appeared on front or back side as well as on the fracture edges of the fragments. Obviously, they originate from the consolidant “Plex 6803-1”. Meanwhile 14 of the 19 fragments show this kind of damage.

Since 2000, the development of spots has been observed in order to understand the causes of the process as a first step to avoid this phenomenon during future consolidation treatments. In addition, tests have been made to remove these glossy spots again in order to improve the visual appearance of already damaged fragments.

The visual impact of the shiny spots on the polychromy or the terracotta surfaces is enormous: Terracotta and polychromy are matt and rather light. Since this material fills pores and spaces between particles, glossy spots on the light grey terracotta surface appear almost black. The highly glossy material also obscures the polychromy and change the visual appearance of the originally matt pigment layers.

2 Development of glossy spots – visible phenomena

The exact development of the spots has not been observed in detail yet. All fragments which are seriously affected are stored in Lintong, and a regular check or documentation has not been carried out there. Observations on fragments during our work campaigns in Lintong allow to draw some conclusions on the development of the glossy spots:

1. The material which forms the spots, seems to “extrude” from the terracotta in a *viscous, but still liquid* phase. It starts with darkened spots or zones, which look as if they were damp (fig. 1). As a next step, glossy spots appear on the surface (fig. 2). In the beginning they are sticky and soft, but they become more solid after a while. The spots can become rather large, covering areas of several cm² and form thick layers or drops on the surface, sometimes looking like resin exuding from wounded trees (fig. 3). In one extreme case, the fragment of a neck and shoulder of a soldier (F-005/2000), a part of the red ribbon (strap) on the suit of armour, the green of the collar and the fracture edges of the collar are completely covered with the thick layer of glossy substance (fig. 21).

2. The material can exude at *any given area* of the fragments, but the spots mostly appear *either* at the front *or* at the back side, never at both sides of the same fragment. Additionally, spots appear on the fracture edges. On some fragments, the material seems to “seep out” on

the lowest areas (i.e. the parts that touch the ground) in dependence on the gravity, but mostly the material “wells out” against the gravity at any part of the surface. An *increase of volume*

probably leads to the squeezing out of the highly viscous material out of the pores of the terracotta.

Often the highly viscous material comes out of cracks in the paint layer or the soil, lifting the edges of the lacquer or soil layer: It looks as if “drops” of glossy material come out of small “volcano”-like formations (fig. 9). “Ripples” in the surface of polychromy, comparable to the ones of a drying oil film (fig. 10), have developed on fragment F-009/98.

3. The glossy material irreversibly damages the pigment layer when there is a poor adherence of the pigments to the lacquer ground: Especially the polychromy of the straps (“ribbons”) mostly exhibits a system of micro-cracks; the coarse cinnabar particles do adhere well to each other and to the lacquer layer.

On fragment F-005/2000, glossy spots appeared in several areas in 2001 (fig. 27). In autumn 2001, the glossy material had emerged through numerous cracks in the polychromy of the red straps forming “waves” or “hills” over these cracks and partly covering the red (fig. 11). The edges of the lacquer flakes had begun to bend upwards due to these movements (fig. 12, 13). In 2002, the red pigment layer had partly lost its coherence and started to “disperse” in the consolidant; some of the lacquer flakes are totally imbedded in the glossy material, losing the contact to the terracotta support. Particles of the coarse cinnabar are “floating” in the glossy material, sometimes being transported away from their original places (fig. 14). The glossy material cannot be removed here anymore without severe or complete loss of the pigment layer (compare 4.2, fig. 31 and 31)

Compared to this situation, the green on the same fragment is rather well preserved, though it is also covered with a “coating” of glossy material. The brush strokes are still visible: The polychromy does not show micro-cracks and obviously the green pigments have a sufficient coherence to resist movements caused by the discharge of the spots.

4. The emergence of glossy spots increases for at least two years after treatment and eventually stops. The development of glossy spots seems to stagnate since autumn 2001 on fragment F-009/98, which had been treated in December 1998.

3 Causes for the development of glossy spots

The glossy spots originate from unpolymerised or oligomerised Plex that remains in the terracotta after the electron beam irradiation. Under certain conditions the material can move to the surfaces and harden in contact with the room environment. The situation inside the terracotta therefore is important as well as the factors influencing the emergence of the material towards the surfaces (see chapter 3).

During application with poultices for at least three days (each step takes one day), the consolidant is absorbed by the terracotta. It mixes with water inside the water-logged terracotta and dilutes with increasing distance from the polychrome surface of the fragment). The concentration of the consolidant is much higher on the surface of the polychrome front side in the beginning. It will be subject to an ongoing investigation, if a homogenous distribution inside the terracotta is reached after 3 - 5 days of soaking.

During electron beam irradiation, the consolidant is hardened, i.e. polymerised, in a zone of ca. 0.8 mm thickness below the top surface. Afterwards, unpolymerised consolidant evaporates from the surface together with water, so the surfaces and the polychromy do not appear darkened after the treatment. Below the hardened film, the pores of the terracotta remain filled with a mixture of oligomerised or unpolymerised consolidant and water. This

Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1” and electron beam irradiation

Daniela Bathelt, Catharina Blaensdorf

1 Introduction

During the years 1998 to 2001, nineteen polychrome fragments of terracotta soldiers from pit no. 2 have been treated with the hydroxyethylmethacrylate formulation “Plex 6803-1” and electron beam irradiation. After irradiation, the polychromy of all fragments was well stabilised, well fixed to the terracotta surface and appeared matt. They showed several shiny spots which tend to develop during irradiation, especially in depressions of the surface and inside cracks of the lacquer layer (i.e. where liquid consolidant forms little “pools” before irradiation). Problems during irradiation only occurred on one fragment which was overheated because the transport box used was covered with PETP foil during irradiation (F-006/99).

Several months after the consolidation treatment, especially after the following summer, glossy and sticky spots appeared on front or back side as well as on the fracture edges of the fragments. Obviously, they originate from the consolidant “Plex 6803-1”. Meanwhile 14 of the 19 fragments show this kind of damage.

Since 2000, the development of spots has been observed in order to understand the causes of the process as a first step to avoid this phenomenon during future consolidation treatments. In addition, tests have been made to remove these glossy spots again in order to improve the visual appearance of already damaged fragments.

The visual impact of the shiny spots on the polychromy or the terracotta surfaces is enormous: Terracotta and polychromy are matt and rather light. Since this material fills pores and spaces between particles, glossy spots on the light grey terracotta surface appear almost black. The highly glossy material also obscures the polychromy and change the visual appearance of the originally matt pigment layers.

2 Development of glossy spots – visible phenomena

The exact development of the spots has not been observed in detail yet. All fragments which are seriously affected are stored in Lintong, and a regular check or documentation has not been carried out there. Observations on fragments during our work campaigns in Lintong allow to draw some conclusions on the development of the glossy spots:

1. The material which forms the spots, seems to “extrude” from the terracotta in a *viscous, but still liquid* phase. It starts with darkened spots or zones, which look as if they were damp (fig. 1). As a next step, glossy spots appear on the surface (fig. 2). In the beginning they are sticky and soft, but they become more solid after a while. The spots can become rather large, covering areas of several cm² and form thick layers or drops on the surface, sometimes looking like resin exuding from wounded trees (fig. 3). In one extreme case, the fragment of a neck and shoulder of a soldier (F-005/2000), a part of the red ribbon (strap) on the suit of armour, the green of the collar and the fracture edges of the collar are completely covered with the thick layer of glossy substance (fig. 21).

2. The material can exude at *any given area* of the fragments, but the spots mostly appear *either* at the front *or* at the back side, never at both sides of the same fragment. Additionally, spots appear on the fracture edges. On some fragments, the material seems to “seep out” on

the lowest areas (i.e. the parts that touch the ground) in dependence on the gravity, but mostly the material “wells out” against the gravity at any part of the surface. An *increase of volume* probably leads to the squeezing out of the highly viscous material out of the pores of the terracotta.

Often the highly viscous material comes out of cracks in the paint layer or the soil, lifting the edges of the lacquer or soil layer: It looks as if “drops” of glossy material come out of small “volcano”-like formations (fig. 9). “Ripples” in the surface of polychromy, comparable to the ones of a drying oil film (fig. 10), have developed on fragment F-009/98.

3. The glossy material irreversibly damages the pigment layer when there is a poor adherence of the pigments to the lacquer ground: Especially the polychromy of the straps (“ribbons”) mostly exhibits a system of micro-cracks; the coarse cinnabar particles do adhere well to each other and to the lacquer layer.

On fragment F-005/2000, glossy spots appeared in several areas in 2001 (fig. 27). In autumn 2001, the glossy material had emerged through numerous cracks in the polychromy of the red straps forming “waves” or “hills” over these cracks and partly covering the red (fig. 11). The edges of the lacquer flakes had begun to bend upwards due to these movements (fig. 12, 13). In 2002, the red pigment layer had partly lost its coherence and started to “disperse” in the consolidant; some of the lacquer flakes are totally imbedded in the glossy material, losing the contact to the terracotta support. Particles of the coarse cinnabar are “floating” in the glossy material, sometimes being transported away from their original places (fig. 14). The glossy material cannot be removed here anymore without severe or complete loss of the pigment layer (compare 4.2, fig. 31 and 31).

Compared to this situation, the green on the same fragment is rather well preserved, though it is also covered with a “coating” of glossy material. The brush strokes are still visible: The polychromy does not show micro-cracks and obviously the green pigments have a sufficient coherence to resist movements caused by the discharge of the spots.

4. The emergence of glossy spots increases for at least two years after treatment and eventually stops. The development of glossy spots seems to stagnate since autumn 2001 on fragment F-009/98, which had been treated in December 1998.

3 Causes for the development of glossy spots

The glossy spots originate from unpolymerised or oligomerised Plex that remains in the terracotta after the electron beam irradiation. Under certain conditions the material can move to the surfaces and harden in contact with the room environment. The situation inside the terracotta therefore is important as well as the factors influencing the emergence of the material towards the surfaces (see chapter 3).

During application with poultices for at least three days (each step takes one day), the consolidant is absorbed by the terracotta. It mixes with water inside the water-logged terracotta and dilutes with increasing distance from the polychrome surface of the fragment). The concentration of the consolidant is much higher on the surface of the polychrome front side in the beginning. It will be subject to an ongoing investigation, if a homogenous distribution inside the terracotta is reached after 3 - 5 days of soaking.

During electron beam irradiation, the consolidant is hardened, i.e. polymerised, in a zone of ca. 0.8 mm thickness below the top surface. Afterwards, unpolymerised consolidant evaporates from the surface together with water, so the surfaces and the polychromy do not appear darkened after the treatment. Below the hardened film, the pores of the terracotta remain filled with a mixture of oligomerised or unpolymerised consolidant and water. This can slowly evaporate, but also harden after treatment.

“Plex 6803-1” evaporates, but also polymerises under the influence of light, oxygen and

changes of the temperature (ΔT). Evaporation is very slow due to its high boiling point; it also depends on the pore diameter inside the terracotta (see 3.3.2). Weight controls of the fragments showed that after several weeks (about 1 month) during which water mainly evaporates (“drying of the fragments”), the weight loss slows down (see work report 1999/2000, p. 58, table 3). Nevertheless, there is a very small weight loss over the years. There is a smell of “Plex”, even three years after the treatment, inside the storage box and on the fragments.

To understand how much consolidant remains inside the fragment, an estimation was made. One year after treatment two fragments treated with Plex contained 2 or 3 weight % of consolidant + water:

	F-002/2000 - Plex* Nov. 2000 weight in [g]	F-004/2000 - Plex* Nov. 2000 weight in[g]	F-012/98 - PEG/PU** Nov. 1998 weight in [g]
before treatment, stored at 97 % RH	487.0 (water = 10.5 w%)	1527.5 (water = 14.5 w%)	295.2 (water = 13.2 w%)
after soaking with water, ca. 2-3 h water content estimated: 15 w%	513.0 (after cleaning)	1537.5 (before cleaning)	301.68 (after cleaning)
after 7 months, 52 % RH			279.5
after 11 months, 70 % RH	450.0	1331.0	
at 0 % RH (calculated)	436	1306	256.6
weight, October 2001 (50-60 % RH) = content of consolidant + water	450.0 3 %	1331.0 2 %	279.5 9 %
base of calculation: water content of grey fragments without polychromy: saturated with water = 15 w %; at 70 % RH: ca. 3 %, at 52 % RH: ca. 2 % * treatment: 3 steps: concentration 33/60/80 %; soaking time: 1.5/3/2 days; 2 x 50-60 kG, 1 MeV, 2 mA, CV; 0.57 (F-002/2000) and 0.47 m/min (005/2000); density of Plex (not polymerised): 1.07 g/cm ³ ** 3 steps: concentration PEG 200: 30/60/100 %; + PU 7.5 in first step; soaking time: 3/1/ 3 days, density of PEG 200: 1.124 g/cm ³			

Table 1. Evaporation of consolidants after treatment¹.

As the terracotta contains 1 to 2.5 w% (= percent in weight) of water in a room climate of 50-60 % RH, the content of consolidant should be below 1 w%. Part of this is hardened by electron beam irradiation. Tests on reproduced terracotta slabs with a porosity and water-uptake similar to the original terracotta, resulted in similar values and thus seem to confirm these dimensions. Starting from these calculations, larger or thicker fragments could contain several grams of oligomerised material which slowly exudes on the surfaces.

4 Factors that influenced the formation of glossy spots

Glossy spots forming out of unpolymerised consolidant have not formed on all fragments treated with Plex and not in the same extent. There are some factors which can be regarded as important for the formation of glossy spots:

- Climate conditions
- Concentration of consolidant and parameters of irradiation process
- Thickness and structure of terracotta
- Pigments as catalysts

¹ calculation corrected, the numbers given in the Annual Report 1999/2000 are wrong

4.1 Climate conditions

4.1.1 Climate conditions in Lintong and effect on the fragments

The climate is probably the most important factor for the formation of glossy spots, especially the climatic conditions in Lintong: Glossy spots did not form with the same speed and intensity through the whole year or after a certain time following the treatment.

The damage has only occurred on fragments stored in Lintong. Though a systematic documentation of the development of the spots could not be performed yet, there is evidence that the damage always occurs during the summer months, maybe starting as early as April or May.²

Seasons in Lintong are characterised by cold, mostly dry winters and hot, humid summers with very short periods of spring and autumn.³ The climate inside the laboratory is less extreme than outside, but clearly depending on the outside conditions. There are no rooms with controlled climate (i. e. with “museum conditions”) in the laboratory or in the exhibition areas.

Fragments treated with “Plex” and electron beam irradiation, are sensitive to humidity changes and extreme climatic fluctuations. Probably dry winters as well as the rain season in summer effect consolidated fragments:

- Dry winter might accelerate the embrittlement of Plex resulting in an increase of the crack-formation of the polychromy.
- The warm, humid summers seem to be a precondition for the beginning of the formation of spots.

The dependence on summer seasons in Lintong has also been looked at since the damage did not occur on fragments that had been stored in Germany for a longer time: Fragments used for experiments in Oldenburg or Bremen have been stored at very stable climate conditions (about 20 °C and 60 % rh). No or almost no glossy spots formed on these fragments; already existing did not become larger.⁴

As higher temperature hardens the material (the polymerisation of “Plex” can also be started by heat), only the combination of higher temperature and humidity can promote the reaction.

² On fragments treated in December 1998, damage was observed in October 1999 (i. e. after the first summer period after treatment). On the fragments treated in 1999, no damage could be observed in March 2000, but it was very obvious in October 2000. There was no change until March 2001, but an increase again until October of the same year. According to observations of the Chinese colleagues (report from memory in autumn 2001; no documentation or written record) on fragments treated in 2000 first spots appeared in April or May 2001. The colleagues also said, that this happened within one or two weeks.

³ In spring and early summer (April until beginning of June), the temperature rises from 20 °C to about 31 °C with humidity values of 30-40 % (April) to 65 % (June), depending on the daily weather. On sunny days the air is rather dry, but often there are very foggy and humid days when the humidity rises up to 85 % or even higher within a few hours. During the summer months (July and August), which are also the rain season, the climate reaches 37-40 °C and often 85-90% rh due to constant rain.

⁴ No glossy spots on fragments 001/99, 003/99, 006/99, 005/98; one small spot on the back of F-006/98. F-011/98, the fragment on which the damage was first detected, no changes have been recorded for the time since the fragment arrived in Oldenburg in Oct. 1999.

4.1.2 Tests to simulate the climate conditions - Fragment F-004/2000

The fragment had been treated in October/November 2000. During the summer 2001 many small glossy spots had appeared on the surface and the fracture edges. In October 2001 on one spot the removal with solvents and the influence of heat was tested, using a hair dryer (up to about 65 °C): the still sticky and elastic material got harder by this treatment (fig. 25).

In January 2002 the fragment was brought to Munich and was stored in the air conditioned workshop (18-20 °C; 55 –60 % rh). During storage the situation did not change.

In April 2002 the fragment was used to demonstrate the method of consolidation treatment for a documentary film: The fragment was put into a glove box above a dish with water, covered with a cotton wool poultice and was sprayed with some water. Due to strong spot lights used for filming, the temperature inside the room and the box increased. The simulation of the conservation treatment took about ten minutes. Afterwards the bigger one of the glossy spots had disappeared – including the one that had been “hardened” by the hair-dryer - leaving only dark margins where the spot had been. The material obviously had penetrated into the terracotta again (fig. 26).

In August 2002 an attempt was made to simulate climate situations comparable to those in Lintong in summertime under controlled conditions. The fragment was put into the glove box again, and the temperature was raised from room climate (22-24 °C) to 36 °C using a red-light lamp. Then small amounts of water were filled into a dish below the fragment. After several hours the lamp was switched off. This cycle was performed for 10 days. The humidity ranged between 70 % with the lamp switched on and up to 95 % with the lamp switched off.

As a result of this treatment, still existing glossy spots became softer and slightly swollen when the humidity was high. Altogether, 10 days of treatment did not provoke any changes of the existing situation. Tests on the resistance of methacrylate films and polychromy treated with those have also been performed in Oldenburg using videoholography. An increase of deformation and loss of adhesion caused by repeated climate changes was measured on many fragments. The formation of cracks in the methacrylate films and the consolidated polychromy of original fragments, caused by low humidity could not be proven.

4.2 Concentration of the consolidant and parameters of the irradiation process

The set parameters (dose) of the electron beam current determines thickness, hardness and exact localisation of the hardened Plex film inside the terracotta.

The dose was intentionally chosen in such a way, that a zone of about 1 mm underneath the surface is hardened, to make sure, that also with an uneven surface and a detached polychromy all areas become hardened. Up to now no tests have been with a smaller penetration depth. A 0.8 mm thick darkened zone inside the terracotta corresponding to the hardened consolidant film was measured on several fragments.

The hardened film is permeable for water. It is hard to say if oligomerised acrylic monomers can also penetrate the film. Maybe the hardened film forms a barrier which entails if oligomerised material emerges on the front or back of the fragment (e.g. with a very tight hardened zone the glossy material would preferably come out at the back of the fragment). Additionally, the inner structure and the pore distribution inside the terracotta have an influence.

Fragment 006/99, which had been overheated during irradiation is one of the larger and thicker fragments that does not show glossy spots. Maybe it has been heated up so much, that the consolidant inside the terracotta was almost completely polymerised. A detailed study was not performed yet.

4.3 Thickness and inner structure of the terracotta

4.3.1 Thickness and dimensions of the terracotta fragments

The formation of glossy spots also depends on the thickness of the terracotta and the size of the fragments:

- Thick terracotta fragments are much more affected by glossy spots than thin fragments.
- Regarding fragments of the same thickness, the damage is worse on the bigger fragments than on little ones.

The terracotta provides a reservoir of unpolymerised “Plex”. This reservoir is larger when the terracotta is thicker and when the fragment larger. As bigger fragments have a smaller surface compared to the volume, the relation between surface and volume is more favorable in the case of small fragments. Furthermore, inside the smallest and thinnest of the treated fragments there might not remain much unpolymerised consolidant, because the consolidant is either polymerised or evaporated.

4.3.2 Inner structure of the terracotta

In the original terracotta fragments the pore space occupies about 30 % of the bulk volume (water uptake under vacuum). Five to seven percent are microscopically visible pores with diameters ranging from 0.008 to 1.6 mm. The one with elliptic outlines are oriented parallel to the surface. An accumulation of shrink pores appears in the core area of some fragments. Sometimes surface parallel thermal fissures occur with a crack spacing below 0.05 mm. Additionally there is an intergranular porosity within the terracotta matrix with pore sizes below 0.005 mm that amount to 24-25 % of the bulk porosity.⁵ (The capillar activity of micropores start at a size of about 0.1 µm).

Size and distribution of glossy spots might correspond to the distribution of pores inside the terracotta. The surface parallel structure of pores and fissures can explain the formation of spots on the fracture edges. The inner structure might also be an influence, if the material exudes of the front surface or rather of the back side of the fragments.

4.3.3 Applied terracotta elements

On some fragments, e.g. F-005/2000, glossy spots often appear on the applied button-shaped stitches and red straps of the armour suit (fig. 4). These small elements had been applied onto the armour plates in the final step of modelling. The adhesion of the elements is often rather weak: They tend to fall off; some obviously had been lost already in the Qin Dynasty before the figures were painted.

During soaking, the consolidant can accumulate in the junction gap between the 3 to 8 mm thick stitch element and armour. Because of the penetration depth of the electron beam (0.8-1mm into the terracotta), the consolidant is not hardened below stitch elements anymore. A reservoir of unpolymerised material remains there.

4.4 Pigments as catalysts

Green and violet paint layers influence the formation of glossy material: Especially *green* pigment layers are effected by the formation of thick, glossy spots⁶ (figs. 5, 6; 21). In 2002, a glossy spot had formed on and around a green particle that had accidentally fallen on a

⁵ Investigation carried out by Rupert Utz; see: Annual Report 1999/2000, p. 134, 137 and 139.

⁶ Fragment 009/98: green button; F-003/2000: green strip of robe (fig. 5), F-005/2000: green collar, (figs. 6; 21)

fragment with red paint layer – being the only glossy spot here (fig. 7).⁷

The *violet* strip of the collar of fragment 009/98 also shows more glossy spots than the surrounding light pink, plain lacquer and red areas; they also appeared there considerably earlier (figs. 8; 15-17).

Both colours, green and violet, contain copper pigments: The green is malachite ($\text{Cu}_3[\text{OH}/\text{CO}_3]_2$), the violet is Han Purple ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) mixed with azurite ($\text{Cu}_2[\text{OH}_2/\text{CO}_3]$), some lead white (PbCO_3) and cinnabar (HgS). It is possible that the copper salts function as catalysts.

4.5 Time of storage of Plex before use

In 1998 and 1999 freshly delivered Plex has been used. In 2000, the rest of the material from 1999 was used, though that it is not favourable to use Plex which had been stored for one year already.⁸ The damage is worse on the fragments treated in 2000 than on the ones treated in 1999.

⁷ Fragment 005/99, a fragment of the reddish-brown robe. More spots have formed on the fracture edges and back, but not on the front.

⁸ The “old” Plex did not show visible changes. There is a possibility of a pre-polymerisation during storage, because the formulation contains a stabiliser which prevents the monomers from polymerisation. It degenerates after about six months.

Figures: Phenomena of glossy spots developing under different conditions (Oct. 2001)

Development of spots on terracotta (fracture edges)



Fig. 1. F-006/00
First step: darkened spots



Fig. 2. F-006/00
Second step: small glossy spots

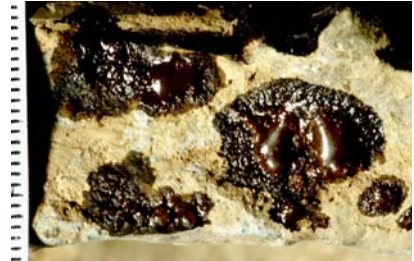


Fig. 3. F-005/00
Third step: thick glossy drops

Spots developing on stitch elements



Fig. 4. F-005/00
Spots forming on and around the applied button-shaped stitches of the armour

Dependence on pigments



Fig. 5. F003/00, the spots restricted are on the green area, first step of damage



Fig. 6. F-005/00; spots on green (malachite); glossy "coating"

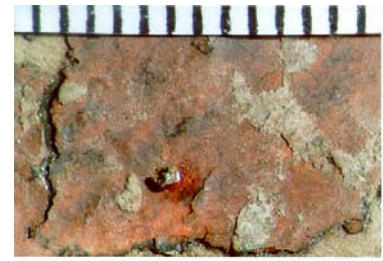


Fig. 7. F005/99; glossy spot forming around a green particle on the red polychromy (this is the only glossy spot on the surface of the fragment)

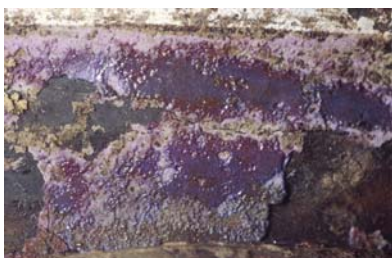


Fig. 8. F-009/98, the spots are restricted on the violet area.

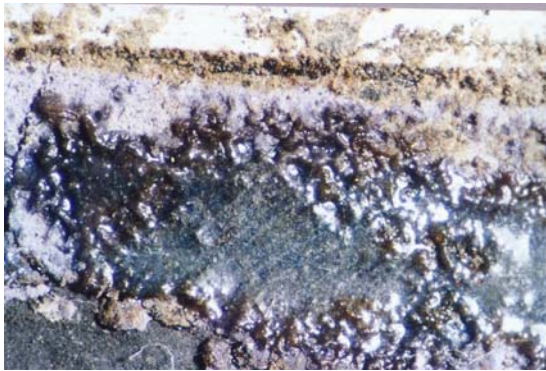
Damages on the polychromy

Fig. 9. F-009/98: “ripples” (Oct. 2001)

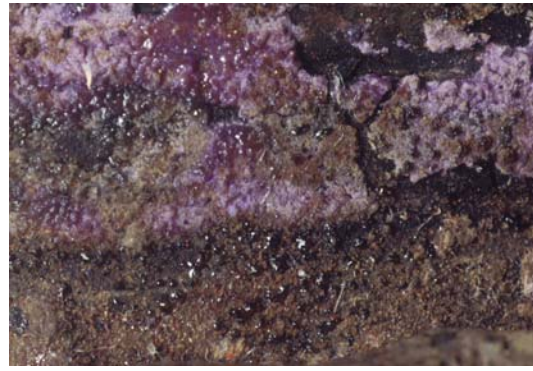


Fig. 10. F-009/98: “volcano-like” formations (Oct. 2001)

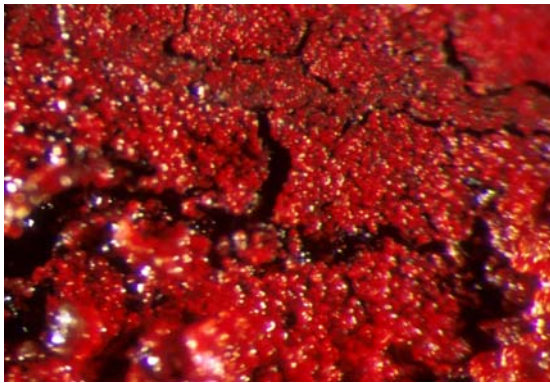


Fig. 11. F-005/00, detail of red polychromy: glossy layer developing on the red (longer side of picture = 3mm; Sept. 2001)

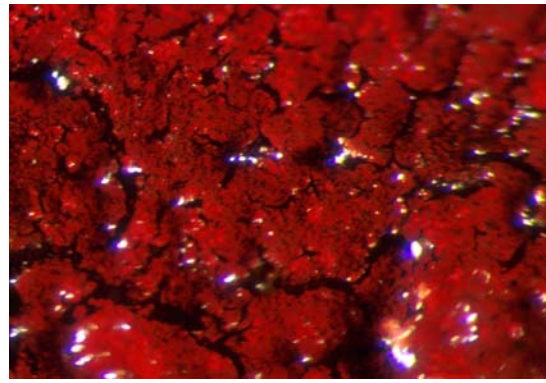


Fig. 12. F-005/00: Glossy material lifting the edges of lacquer flakes (longer side of picture = 3 mm; Oct. 2002)

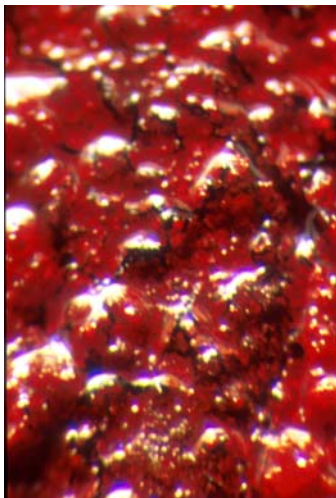


Fig. 13. F-00/00: Glossy material pressing upwards through cracks in the lacquer layer (longer side of picture = 3.4mm; Oct. 2002)

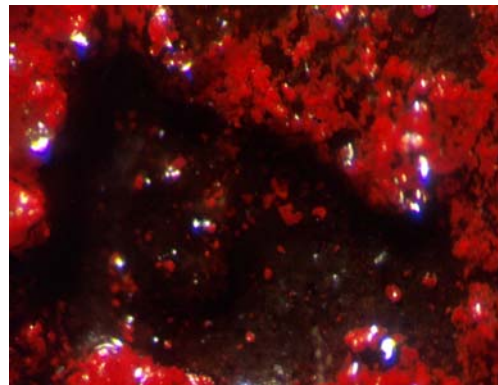


Fig. 14. F-005/00: Loose pigment particles imbedded in glossy material and “floating” into missing parts of the polychromy (longer side of picture = 1.5 mm; Oct. 2002)

Removal of glossy spots

Fig. 15. Back of F-002/99, Oct. 24, 2000



Fig. 16. Back of F-002/99, Oct. 26, 2001



Fig. 17. Detail of fig. 26, spot of shiny material.



Fig. 18. Detail of fig. 27, same area. The spot has become much larger during the summer 2001.

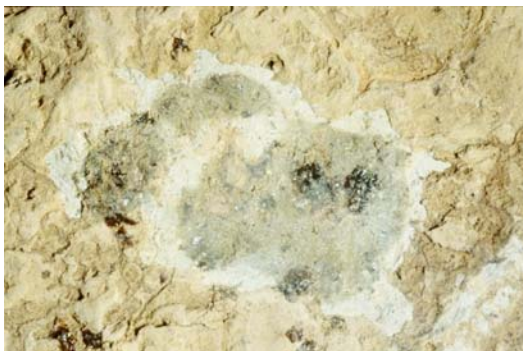


Fig. 19. Oct. 30, 2001, the area after mechanical removal of the spot.

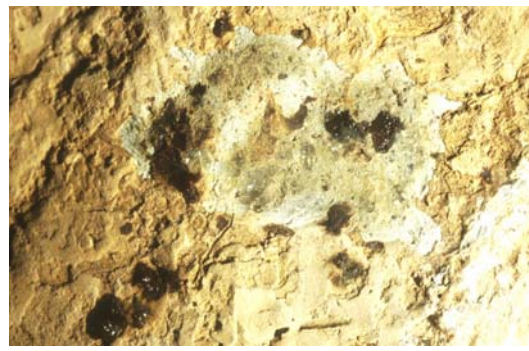


Fig. 20. Sept. 11, 2002. The spot is developing again. The situation did not change until March 2003.

Removal of glossy spots



Fig. 21. F009/98, detail, Dec. 1998



Fig. 22. same area, October 27, 2000



Fig. 23. after removal off the glossy material with acetone, Nov. 1, 2000



Fig. 24. F-004/2000, detail of a ribbon, October 2001



Fig. 25. The same area after removal of the glossy spot with ethanol, Oct. 30, 2001



Fig. 26. The same area after the "conditioning" for a documentary film in March 2002; the glossy spots have disappeared

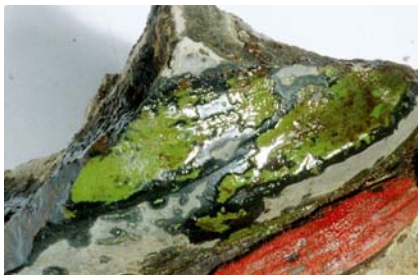


Fig. 27. F-005/2000, green collar and red straps, October 2001



Fig. 28. the green collar after removal of the glossy spots with ethanol, Oct. 30, 2001



Fig. 29. The green collar in Sept. 2002: the glossy spots form again on the green and the upper fracture edge.



Fig. 30. F-005/2000, red ribbon, October 2001



Fig. 31. Part of the ribbon after removal of the glossy spot with ethanol, Oct. 30, 2001; the loss of pigment is evident

5 Tests to remove glossy spots from the surface of fragments treated with “Plex”

Shiny spots of Plex, which are *polymerised by electron beam irradiation*, cannot be removed with solvents anymore. They are insoluble because of the high amount of cross linked fractions in Plex. Acetone or ethanol soften the layer.

Glossy spots that have *formed after irradiation* can be reduced as long as they are still soft and sticky. If they become hard (after about two years), their properties correspond to those of the irradiated Plex; these spots can only be scratched off mechanically (possible only on the back and the fracture edges).

Tests to remove glossy spots have been made in October 2000 on the fragments 005/99 (back side) and F-009/98 (front side) and in October 2001. These fragments, which had been consolidated in 2000, have developed glossy spots on the front surface (i. e. the polychromy) and the fracture edges, causing extreme problems.

5.1 Tests in October 2000 – F-002/99, 005/99 and 009/98

The back of F-005/99 was mainly covered with a thin layer of soil which had not been removed during the conservation treatment. In October 2000 a “coating” of soft, slightly sticky, glossy material had almost totally covered the back. After a mechanical removal, the terracotta partly appeared light grey and clean, partly darkened or still showing glossy spots. (No new spots appeared here during the following two years).

On fragment F-002/99 (fig. 15-20) the development of a bigger spot at the back of the fragment had been observed in Oct. 2000 (fig. 15, 17). The spot became bigger until October 2001 (fig. 18, 20). The glossy, sticky material was removed together with a thin layer of soil that still covered the back of the fragment. The terracotta underneath looked darkened and still showed small shiny spots (fig. 19). In 2002 smaller glossy spots had developed again in this area (fig 20).

On small areas of the violet strip of the collar of F-009/98 (fig. 21-23), the almost hardened glossy film was reduced with acetone (fig. 23). Pigment particles tended to stick to the cotton swab; at the same time cotton fibres remained on the surface of the polychromy. The process is rather time-consuming and can only be performed under the microscope. Remnants of the shiny film had to be left on the polychromy, which still appeared darkened.

5.2 Tests in October 2001- F004/2000 and 005/2000

On the back of F-008/99 acetone, ethanol and ethyl acetate were tested. Ethanol gave the best results for removing the soft and sticky spots. (ethyl acetate did not solve the material.) Hardened spots which were not sticky anymore, could not be dissolved, but only slightly swollen.

F-004/2000 displayed several larger glossy spots on the surface, mainly on the terracotta (polychromy already missing). An area of ca. 10 x 4 mm was removed with ethanol and cotton wool swabs (under the microscope). The terracotta appeared light grey and made a clean impression afterwards. The use of small poultices works well, but leads to the formation of dark borders. They could be removed by another treatment with ethanol (fig. 25).

On fragment 005/2000 the removal of glossy material from the pigment layer was tested (fig. 27-31). A test area of ca. 5 x 5 mm on the green of the collar showed that the glossy material could be removed with ethanol and cotton swabs without losses of pigment. The result was very satisfying. The terracotta on the cleaned parts appeared slightly darker than other parts of the fragment, because a certain amount of dissolved adhesive material had penetrated into the terracotta. The darkening could be reduced by the use of ethanol poultices (3 to 4 minutes), but could not be removed totally (fig. 28).

An attempt to remove the glossy film from the red of the ribbons failed, since the pigment

layer was not stable enough and “dissolved” together with the glossy material (fig. 30, 31, compare 1.). In the course of two days the glossy material was removed from the green, the pink buttons, one fracture edge and a part of the red ribbon. In autumn 2002 thick glossy spots covered the green and the fracture edges again.

On F-009/98, tests with ethanol were made on another small area of the violet strip. There was not much difference in comparison to the use of acetone. Since the glossy material and the hardened Plex become flexible, deformations of the surface could be flattened, which had been caused by the increase of volume. Still, the danger of removing pigment particles was high. The test area stayed partly shiny and still looks darkened.

On F-001/2000 tests were made to remove the dark zone close to the edges which seems to be the beginning of the shiny material coming out of the fragment. The area got lighter, but the dark zone did not vanish completely.

6 Conclusion

The glossy spots appearing on fragments treated with Plex 6803-1 and electron beam irradiation between 1998 and 2001 develop out of unpolymerised or oligomerised consolidant inside the terracotta. The amount of consolidant inside the fragments seems to be about 1 weight percent.

The formation of glossy spots takes place over several years depending on of the climatic situation: The spots appear after the warm, humid summers in Lintong. Viscous material then is pressed out and hardens on the surfaces. Tests to simulate the climatic situation and to produce glossy spots artificially have not been successful so far.

There also is a relation to the thickness and the dimension of the fragments and the structure of the terracotta. Furthermore, copper containing pigments as malachite, Han purple, Han Blue and azurite seem to “promote” the formation of glossy spots.

Glossy spots can be removed or at least reduced with acetone or ethanol as long as they are soft and sticky. Coarse pigments are partly imbedded into the glossy material already, so removal of the glossy layer is impossible without severe losses of the pigment layer. Often the terracotta or a stable pigment layer remain darkened after removal of the glossy spots from the surface.

The removal of spots with solvents can be seen as a “last aid measure” in single cases, but not as a restoration method for treated fragments. Therefore, the actual research for the improvement of the methacrylate also focuses on how to avoid the formation of these glossy spots.

Tab. 1. Dependence of the development of glossy spots on the climate situation (seasons in Lintong), Dec. 1999 – March 2003

Fragment no.	date of treatment	duration of storage	stored in:	dimensions		formation of glossy spots /changes observed in						
				thick-ness	size	11/99	3/2000	10/2000	3/2001	10/2001	9/2002	03/03
006/98	12/1998	since 11/1999	Oldenburg	thin	S	1 spot on back	no changes	no changes	no changes	no changes	no changes	no changes
011/98	12/1998	since 11/99	Oldenburg	thin	S	small drops on front	no changes	no changes	no changes	no changes	no changes	no changes
009/98	12/1998	since treatment	Lintong	thick	M	?	front: many small drops	front, more spots	front, more spots	no changes	no changes	no changes
001/99	5/1999	since 11/99	Oldenburg	thin	S		----	----	----	8/2001: ----	----	----
002/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L		----	edges, back: drops, spots	no changes	edges, back: more spots	edges, back: more spots	no changes
003/99	5/1999	7/00 – 3/02 (?) since 3/02	Oldenburg Lintong	medium	L		----	----	----	8/2001: ----	back: tiny spots	no changes
004/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	S		----	----	----	two edges: spots	edges: spots more	no changes
005/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L		----	edges***, back: spots	no changes	edges, back: more spots	edges, back: more spots	no changes
006/99	5/1999*	7/00 –10/02 since 10/02	Oldenburg Munich	medium - thick	M – S		----	----	----	----	----	----
007/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L		----	edges, back: drops, spots	back: more spots	edges: more spots	edges, back: more spots	no changes
008/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L		----	edges, back: large spots	???	edges, back: more spots**	one edge: more spots	no changes
005/98	6/1999	since 7/ 00 since 10/02	Oldenburg Munich	medium	M		----	----	----	----	----	----
001/2000	11/2000	1/ 02 –3/02 since 3/ 02	Munich Oldenburg	thin	S				----	front: 3 spots, dark zone	no changes	no changes
002/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium	L				----	back: 2 spots	no changes	no changes
003/2000	11/2000	1/ 02 –3/02 since 03/02	Munich Oldenburg	thick	L				edge no. 3: small spots	edge no. 3: large spots	??	??
004/2000	11/2000	1/ 02 –3/ 02 since 3/02	Munich Oldenburg	medium	XL				----	edges, front: many small	no changes	no changes
005/2000	11/2000	since treatment	Lintong	X thick	XL				----	edges, front: large spots**	edges, front: new spots	no changes
006/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium - thick	XL				----	front, edges: many, tiny sp.	front, edges: more spots.	no changes
007/2000	11/2000	since treatment	Lintong	thin	S				----	----	----	----

* overheated during EB

** spots partly removed

***also front side of fracture edges

Tab. 2. Dependence of glossy spots on thickness of terracotta and pigment layer (until March 2003)

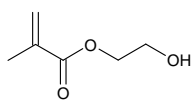
Fragment no.	date of treatment	duration of storage	stored in	dimensions		number and size of glossy spots				position of spots			spots in dependence on pigments
				thickness	size	no	very few	some	many	front	back	edges	
006/98	12/1998	since 11/1999	Oldenburg	thin	S		1 spot				x		
011/98	12/1998	since 11/99	Oldenburg	thin	S		small spots			x			
009/98	12/1998	since treatment	Lintong	thick	M				large	x			violet, green
001/99	5/1999	since 11/99	Oldenburg	thin	S	x							
002/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L			x			x	x	
003/99	5/1999	7/00 – 3/02 (?) since 3/02	Oldenburg Lintong	medium	L			tiny			x		
004/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	S			x			x	2 of the edges	
005/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L			x				x	
006/99	5/1999*	7/00 – 10/02 since 10/02	Oldenburg Munich	medium to thick	M – S	x							
007/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L				medium		x	x	
008/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L				large		x	x	
005/98	6/1999	since 7/ 00	Oldenburg	medium	M	x							
001/2000	11/2000	1/ 02 – 3/02 since 3/ 02	Munich Oldenburg	thin	S		3 spots			x			
002/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium	L		2 spots				x		
003/2000	11/2000	1/ 02 – 3/02 since 3/02	Munich Oldenburg	thick	L			x		x	x		green
004/2000	11/2000	1/ 02 – 3/ 02 since 3/02	Munich Oldenburg	medium	XL			small		x	x		
005/2000	11/2000	since treatment	Lintong	X thick	XL				large	x	x		green
006/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium-thick	XL				tiny	x	x		
007/2000	11/2000	since treatment	Lintong	thin	S	x							

* overheated during EB

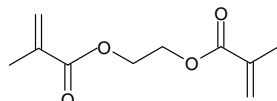
Changing the composition of the consolidant

Different combinations of acrylates have been prepared and treated with electron beam:

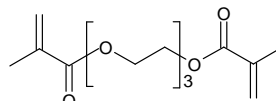
Number	HEMA	EG-DMA	TEG-DMA	PEG-DMA	Consolidant in Water
1	95%	5%			100%
2	90%	10%			100%
3	85%	15%			100%
4	80%	20%			100%
5	95%		5%		100%
6	90%		10%		100%
7	85%		15%		100%
8	80%		20%		100%
9	95%			5%	100%
10	90%			10%	100%
11	85%			15%	100%
12	80%			20%	100%
13	95%	5%			80%
14	90%	10%			80%
15	85%	15%			80%
16	80%	20%			80%
17	95%		5%		80%
18	90%		10%		80%
19	85%		15%		80%
20	80%		20%		80%
21	95%			5%	80%
22	90%			10%	80%
23	85%			15%	80%
24	80%			20%	80%



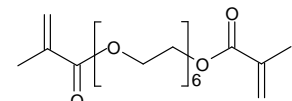
HEMA



EG-DMA



TEG-DMA



PEG-DMA

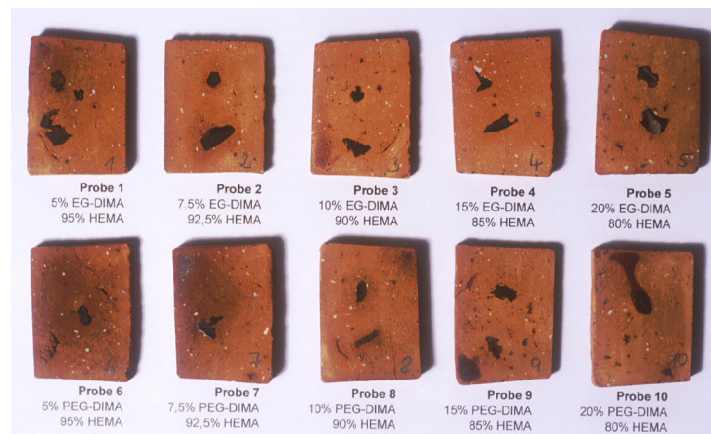
All these consolidants have been applied on glass slides and irradiated with accelerated electrons (1 MeV, 2 mA, 60 kGy). All samples have been successfully polymerised to give solid polymer films on the glass slides. In order to investigate their behaviour towards changes in humidity they were examined in Oldenburg by our cooperation partners at the Universität Oldenburg (see report by Akram El Sharad in this annual report).

Next to these tests mentioned above, samples of original lacquer flakes have been placed on test slabs modern terracotta and have been treated with new consolidants (30/60/80 % consolidant, each step 2 days) and irradiated with accelerated electrons (1 MeV, 2mA, 60 kGy).

The consolidants used in this case were the following:

Nr.	HEMA [%]	EG-DMA [%]	PEG-DMA [%]
1	97,5	2,5	
2	95	5	
3	92,5	7,5	
4	90	10	
5	95	15	
6	97,5		2,5
7	95		5
8	92,5		7,5
9	90		10
10	95		15

All of the samples showed good adhesion of the lacquer to the terracotta – only No.6 has not been consolidated.



Original lacquer consolidated on modern terracotta slabs, treated with acrylate formulation (see description below the slabs) and irradiated (electron beam, 1MeV, 2mA, 60 kGy)

According to this it can also be noted, that all of the samples are solid, but the higher the amount of crosslinker the more rigid the polymer. This must be tested (videoholography) as well as other polymer characteristics like t_g and swellability. If these results are acceptable, the new formulations can be used for further tests of consolidation on original fragments.

Tests to reduce the formation of glossy spots by extraction of not polymerised consolidant (monomer /cross linkers) from fragments treated with „Plex 6803-1“ in 2003

Catharina Blänsdorf, Daniela Bathelt

Principal idea

The formation of glossy spots formed from not polymerised consolidant has turned out to be biggest problem of the fragments treated with Plex 6801-3 and EB since 1998. Almost all the fragments meanwhile show these glossy spots. There are various states of this phenomenon, but besides the visual impact, in the worst case the paint layer suffers severe damage (loss of adhesion). The development of these spots continue for several years.

Investigations have proofed that these spots emerge from the cross linker remaining – not polymerised - inside the terracotta. Different from HEMA, the cross linker in the formulation is unable to evaporate, but it can react and polymerise under certain conditions. The factors influencing this reaction which results in the formation of glossy spots can be summarised as follows¹:

- climatic conditions as they are given in the warm, humid summers in Lintong
- thickness and inner structure of the terracotta, i.e. bulk that can be filled with unpolymerised consolidant
- copper salts that can act as catalysts and which are present in the form of pigments

The conditions of the electron beam irradiation, i.e. the thickness, tightness and quality of the polymerised film might influence if glossy spots rather emerge on the front or on the back of the fragment as there seems to be a tendency in relation to the treatment series.

To prevent the formation of these spots, there seem to be two principal possibilities:

- keeping the climate constant
- reducing the amount of remaining unpolymerised consolidant inside the terracotta

The moderate and partly conditioned ambience of the workshop or university rooms in which fragments have been stored in Germany seem to be at least unfavourable for the formation of glossy spots. There are several fragments that are stored in Germany since 2000 and on all of these the amount of glossy spots did not increase. Fragment 004/2000 in March 2004 has exhibited some darkened spots (the stage before the formation of glossy spots) on the red straps connecting the armour plates. The fragment is in Munich since January 2001. In the past three years no spots appeared.

In a constant climate with medium temperature and humidity values the formation of these spots can be mainly avoided or, at least, slowed down considerably. A suited climate condition can be rather easily reached in Germany, but it difficult to achieve in Lintong with a much more extreme climate and poorly isolated and not-conditioned storage rooms.

¹ Discussion on the reasons for the formation of glossy spots, See: *Formation of glossy spots on fragments treated with Plex 6803-1 and electron beam irradiation*, Annual Report 2001/02, p. 51-65

The second possibility, i.e. to reduce the amount of material that can cause the problems has been tackled in different ways in the previous years. Attempts to reduce the amount of monomer taken up by the fragments did not seem convincing.

Extract monomer from the terracotta after irradiation

The next idea has been to extract the surplus of consolidant after irradiation. After the irradiation, the terracotta is still filled with a mixture of consolidant and water. As the consolidant is miscible with water in any ratio, principally there should be the possibility to extract the consolidant from the terracotta by dilution and diffusion.

This method was tested for the first time in November 2003. Four fragments have been treated with Plex 6803-1 for this purpose, following the “standard method developed in the previous years.

Test objects

The fragments come from two standing warriors without armour. all are part of the robe, probably from the lower part of the body (so-called skirt). The pigment layer is red (F-008/03) or violet-brown (F-002b/03, 006/03) and mainly contains cinnabar. On F-002a/03 only small remnants of a belt pattern remain which had been painted with charcoal black.

All fragments are more or less flat and have about the same thickness (ca. 2 cm), but differ in size: fragments 002a/03 (very small), 002b/03 (large) and 006/03 and 008/03 (medium size). Fragment 008/03 serves as reference sample and therefore is not included in the extraction test.

After the irradiation, the fragments have been allowed to dry for one week, so the polymerised consolidant layer, which is very soft and rather flexible in the beginning, could harden.

Experimental procedure

The extraction works with the same method as the soaking. the fragments are places on a poultice (cotton wool) with distilled water. The level of the water is so low that it does get in contact with the painted surface.

The water is taken up from the back and is allowed to penetrate until it reaches the polychrome surface. This takes about two hours. Afterwards, the fragments are taken out of the boxes, dabbed off with tissue paper and dried on some layers of tissue placed on sand bed for 12 to 24 hours. This treatment was repeated several times. The soaking and drying is controlled by checking the weight.

The terracotta looks dark when filled with water. After the two hours of soaking the terracotta was completely dark, but a thin zone of one about 1 mm remained light on the top surface which corresponds to the area with consolidant polymerised by electron beam irradiation. The weight does not increase after two hours anymore, but the polymerised zone slowly starts to get soaked as well. This could result in damages on the paint layer and therefore has been avoided in spite of the fact that a longer soaking could enable a higher amount of exchange between water and consolidant. The tissue used to dry the back of the fragments after soaking, exposed a strong smell of the consolidant, which should mean that at least some consolidant is extracted.

The test had to be stopped after 12 days (three times), because of the return of the Chinese colleagues to Lintong. The experiment should be continued there, but the results are not out yet. It will take until the end of the next summer period in Lintong to see if this method has been successful and if there are less spots appearing on these fragments now.

If this works it could be an easy method to reduce the amount of these spots. There seems to be no harm for the paint layer.

	<i>date</i>	<i>time</i>	<i>rh</i>	$^{\circ}\text{C}$	<i>002a</i>	<i>002b</i>	<i>006</i>	<i>remarks</i>	<i>0008</i> <i>(reference)</i>
after cleaning		18:05	8	100 %	99.03		464.25		361.35
EB	Nov. 4								357.65
drying after EB	Nov. 6	10:10	c. 20	?	99.47	1043.72	464.80		356.18
	Nov. 7	11:50	c. 20	65**	98.84	1040.30	462.90		354.88
	Nov. 8	11:00	20.4	65**	98.23	1037.82	460.92		351.77
		19:30	21.7	37	96.79	1029.58	455.81		
	Nov. 9	20:30	21.5	40 + x	94.64	1014.29	450.45		345.82
	Nov. 10	12:50	21.7	40 + x	93.59	1005.26	445.19		342.53
	Nov. 11	11:00	22.5	38	92.17	989.11	436.90		336.96
1 st time	Nov. 12	12:53	21.6	38	91.10	974.58	429.54	weight before treatment	331.47
	Nov. 12	15:45	37	22.3				on water poultice	
		17:00						boxes covered	
		17:45	35	23.2	99.54	1031.91 blisters in lacquer (top) layer	461.19	dabbed off; > weight on tissues in a sand box	
2 nd time	Nov. 13	09:00	39	21	96.65	1021.80	453.16	take out of the box, paper is humid > weigh	327.93
		14:20	42	19.7	95.13	1016.32	449.99	> on water poultice, boxes covered, but lid not fastened	327.04
		16:45	41	19.7	99.49	1032.91	461.42		
	Nov. 14	09:00						remove fragments from tissues	
3 rd time	Nov. 14	09:30	40	22.2	96.19	1022.48	453.88	weight > on water poultice, boxes covered, but lid not fastened	324.91
		11:50	39	21	99.59	1035.21	462.18	dabbed off > weigh, then stored on tissue in sand box	
drying	Nov. 17	10:05	42	21	90.64	1003.57	438.90		319.48
	Nov. 18	16:30	36	19.5	89.66	988.95	429.75	stored in plastic box	319.00
	Nov. 19	12:30	40	21	89.48	978.49	425.09	“	318.79
	Nov. 24	09:30	44	20	89.19	940.60	411.27	> edges appear light again !	318.54
end	Nov. 25							back to Lintong	

Record of treatment

Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger

Zhang Zhijun, Zhou Tie, Daniela Bathelt

Abstract

The amount of agent used to stabilise and consolidate the polychromy is quite high. This brings problems like increase of weight, as well as uncontrollable reactions of unpolymerised consolidant remaining inside the terracotta. Both of them should be avoided. Attempts to do so and the results are shown.

1 Problemdarstellung

Die Festigungsmittel für die Farbfassung der Terrakottaarmee werden mittels Tränkung eingebracht. Hierbei wird eine große Menge an Festiger eingebracht, wobei aber nur eine wesentlich geringere Menge für die Festigung selbst benötigt wird. Dieses Problem stellt sich speziell bei der Elektronenstrahlmethode, wo der überschüssige, nicht ausgehärtete Festiger unerwünschte Nebeneffekte mit sich bringt. Unausgehärtete Monomere können unter Normalbedingungen im Laufe der Zeit aus dem Inneren der Fragmente an die Oberfläche diffundieren und dort durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung unter Metallkatalyse (Pigmente) zu Polymeren reagieren.

2 Problembearbeitung

Es sollte versucht werden, die Menge an eingebrachtem Festigungsmaterial zu reduzieren. Die Idee hierbei ist, eine Sperrschicht in die Terrakotta einzubringen, welche nach der Tränkung wieder rückstandslos entfernt werden kann. Hierdurch würde letztendlich nur die oberste Schicht des Fragmentes mit Festiger getränkt werden. Die Sperrschicht wurde mittels flüchtiger Bindemittel wie Menthol, Tricyclen-Camphen und Cyclododekan oder aber auch Wasser aufgebaut.

2.1 Sperrschicht durch Wasser

Der Versuch, eine Sperrschicht mittels Wasser aufzubauen, wird dadurch realisiert, dass das zu behandelnde Fragment mit der Unterseite in Wasser gestellt wird, bis das gesamte Fragment – durch kapillaren Transport – wassergesättigt ist. Anschließend erfolgt die Tränkung der Farbfassung von vorn mit dem entsprechenden Festiger, wobei das Fragment noch immer im Wasser steht.

Der Aufbau funktioniert sehr gut für kurzzeitige Tränkungen, was bei der gewünschten Anwendung schon zu Problemen führt. Es werden bei der Festigung Tränkungsauern von mindestens 3 Tagen benötigt, zudem ist eine bestimmte Mindestkonzentration an Festiger notwendig, um die Farbfassung zu festigen. Bei einer so langen Tränkungsauer kann die durch Wasser aufgebaute Sperrschicht nicht standhalten, die Festigersubstanz dringt dennoch

in Bereiche des Fragments vor, in denen kein Festiger benötigt wird und er auch nach der Aushärtung noch in monomerer Form vorliegt. Ein kontrolliertes Festigen ist auch auf diesem Weg nicht möglich.

2.2 Sperrschicht durch hydrophobe flüchtige Bindemittel

Nach dieser Erfahrung mit Wasser wurden hydrophobe flüchtige Bindemittel verwendet, um eine Sperrschicht aufzubauen. Mit diesen wurden trockene Testfragmente von unten her getränkt, bis nur noch ein Bereich von ca. 5 mm unterhalb der Oberfläche nicht getränkt war. Schon beim Tränken wurde klar, mit welchen Problemen man hierbei konfrontiert werden würde: die Substanzen mussten in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, welche man in China nicht ohne weiteres aufgrund ihrer Brennbarkeit in größerem Maßstab verwenden kann. Zudem ist es bei Fragmenten mit plastisch gestalteter Oberfläche äußerst schwer, die Diffusion zu kontrollieren. Bei der Mischung von flüchtigen Bindemitteln in aliphatischen Lösungsmitteln handelt es sich zudem um hydrophobe Mischungen, so dass es zu Problemen bei der Tränkung von mit Wasser gesättigten Originalfragmenten kommt.

Die flüchtigen Bindemittel wurden für diese Versuchsreihe ausgewählt, da sie sich unter Normalbedingungen im Laufe der Zeit rückstandslos verflüchtigen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es sich um flüchtige Substanzen in einem Gefüge von Terrakotta handelt, d.h. es braucht bis zu mehreren Monaten, bis die Hilfssubstanzen sich entfernt haben. Als größeres Problem kommt zudem erschwerend hinzu, dass bei der Anwendung das Lösungsmittel in der Terrakotta verdunstet, das flüchtige Bindemittel im Gefüge auskristallisiert und zu Schäden in der Terrakotta wie z.B. Brüchen führt.

3 Ausblick

Der Aufbau einer Sperrschicht ist auf diesem Weg nicht möglich. Dennoch ist es unbedingt nötig, die Menge an eingebrachtem Festiger zu reduzieren. In weiteren Testreihen soll versucht werden, durch Auswaschen mit Wasser überschüssigen Festiger nach der Bestrahlung zu entfernen.

Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung

Daniela Bathelt

Durch die Versuche der letzten Jahre konnte gezeigt werden, dass eine Festigung der gealterten Farbfassung durch Tränkung mit einer wässrigen Methacrylat-Lösung und deren anschließende Vernetzung durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen möglich ist. Es waren aber, wie bereits im Jahresbericht 2004 erwähnt, im Laufe der Zeit Flecken auf der Oberfläche der Fragmente aufgetreten.

Untersuchungen mittels Durchlicht- und Fluoreszenzmikroskopie

Durch die Bestrahlung wird nicht alles Monomer polymerisiert. Die beschleunigten Elektronen dringen nur in den obersten Bereich der Terracotta ein, nur dort werden die Monomere vernetzt. In der restlichen Terracotta verbleiben Oligomere und Monomere. Dieses konnte belegt werden durch mikroskopische Aufnahmen, die von H. Juling am MPA Bremen durchgeführt wurden.

Es wurden hierzu Plättchen untersucht, die jeweils mit einer Formulierung von HEMA mit 5 Vol.% Etylenglycoldimethacrylat getränkt worden waren und anschließend mit beschleunigten Elektronen unterschiedlich bestrahlt wurde.

Plättchen 1 (Dicke: 5 mm): 0.6 MeV, 2 mA, 60 kGy

Plättchen 2 (Dicke: 4.4 mm): 1.0°MeV, 2 mA, 60°kGy

Bei beiden Plättchen sind deutlich drei Bereiche im Mikroskop zu unterscheiden (Abb. 1).

In der untersten Zone, dem der Bestrahlung abgewandten Seite, ist kaum mehr Monomer oder Polymer vorzufinden. Diese ist entweder bereits während der Behandlung oder danach verdunstet. Im mittleren Bereich ist an der starken Fluoreszenz bei einer Anregung mit 450 bzw. 490 nm noch unvernetztes Monomer festzustellen. Im oberen, dunklen Bereich fand erfolgreiche Vernetzung statt. Dies ist an der Verdunklung zu erkennen, Fluoreszenz tritt hier nicht auf. Die Verdunklung ist bereits mit bloßem Auge festzustellen.

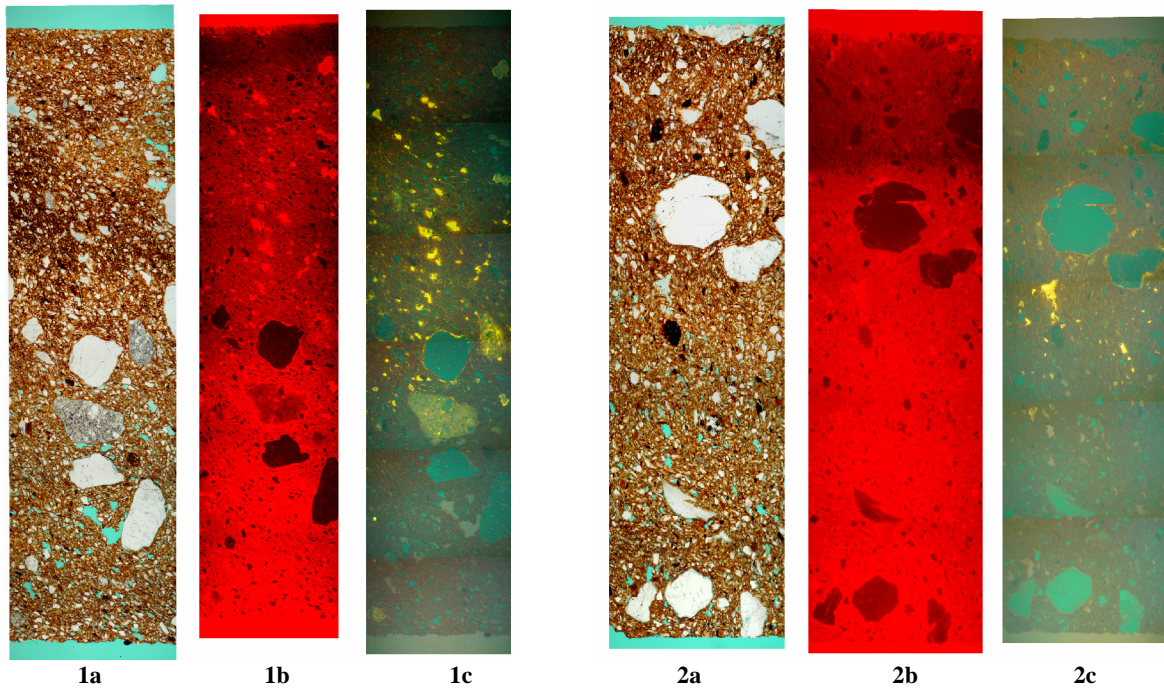


Abb. 1: Aufnahmen der Plättchen 1 und 2 im Durchlicht (a), unter Fluoreszenz bei Anregung mit 546 nm (b) und unter Fluoreszenz bei Anregung mit 450-490 nm (c)

In der ersten Zone, der oberen von den beschleunigten Elektronen durchdrungenen Zone, liegt vernetztes Polymer vor. Es wird deutlich das mit der Zunahme der Intensität der Bestrahlung auch die Schichtdicke dieser Zone größer wird. Die gehärtete Zone ist bereits bei makroskopischer Betrachtung zu erkennen.



Abb.2: Mit der Elektronenstrahlmethode behandeltes Plättchen 2

Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie haben zudem bestätigt, daß die Flecken aus Methacrylaten gebildet werden.

Die unvernetzten Monomere, welche sich in der Terrcotta durch die Tränkung befinden, können durch erhöhte Luftfeuchtigkeit mobilisiert werden und an die Oberfläche kommen. An der Oberfläche treffen sie auf die Pigmente, welche anorganische Metallsalze sind. Es ist

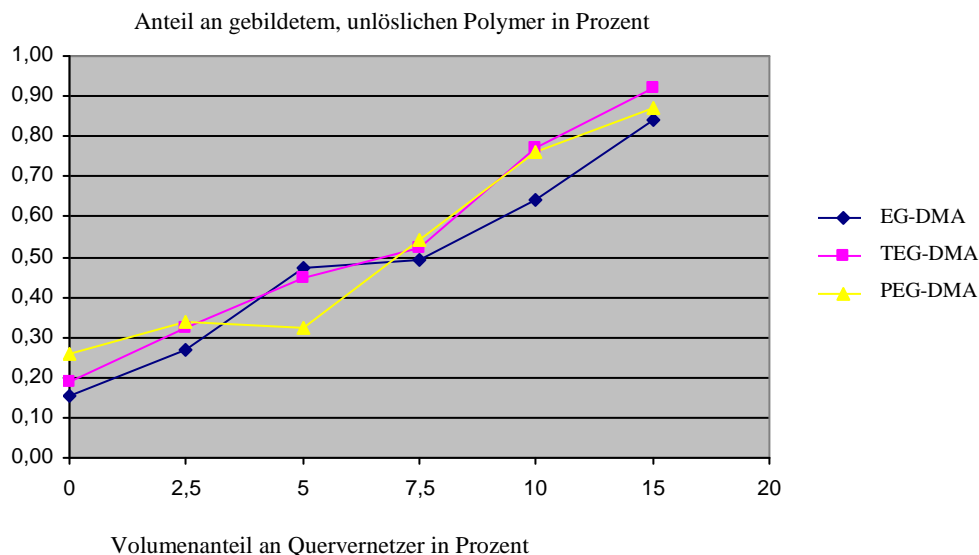
bekannt, dass Dimethacrylate mittels Metallionenkatalyse bereits bei Raumtemperatur vernetzen.

Änderung der Formulierung

Vorversuche im Jahre 2004 haben bereits gezeigt, dass eine Festigung durch 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) auch in Kombination mit anderen Quervernetzern möglich ist. [Jahresbericht 2004, Daniela Bathelt]

Mittels Polymerisationsversuchen an verschiedenen Formulierungen mit unterschiedlichen Quervernetzern mit unterschiedlichem Volumenanteil sollte nun ein geeigneter Ersatz für das derzeit verwendete Polyethylenglycoldimethacrylat-550 gefunden werden, da dieses mit einem Anteil von 15 Vol.% und einem zu niedrigen Dampfdruck durch seine Fleckenbildung für die gewünschte Anwendung nicht geeignet ist.

Es wurden hierzu verschiedene Formulierungen in niedrigen Petrischalen bei gleichbleibender Bestrahlung durchgeführt. Die entstandenen unlöslichen Polymere wurden anschließend von den nicht-umgesetzten Monomeren durch wiederholtes Lösen in Methanol und anschließendes Ausfällen in Toluol getrennt.



Es ergab sich hierbei, wie der oben dargestellten Grafik zu entnehmen ist, dass der Anteil an gebildetem Polymer unabhängig ist von der Art des zugesetzten Quervernetzers.

Aus weiteren Festigungsversuchen von isolierten Lackschollen auf nachgestellter Terracotta ergab sich, dass eine zufrieden stellende Festigung durch den Zusatz von mindestens 5 Vol.% an Quervernetzer zu erreichen ist.

Fazit

Es kann somit festgehalten werden:

- in gefestigten Fragmenten ist noch ein großer Anteil an nicht umgesetztem Monomer
- nicht umgesetztes Monomer kann mit Hilfe von Wasser und Kompressen ohne Beschädigung der Oberfläche eluiert werden
- die Menge an gebildetem vernetztem Polymer variiert bei gleicher Bestrahlung bei den untersuchten Quervernetzern nahezu nicht
- für die Festigung ist eine Mindestmenge von 7.5 Vol.% ausreichend
- der in PLEX 6803-1 enthaltene Quervernetzer PEG-DMA 550 kann durch einen geringeren Anteil von EG-DMA ersetzt werden

Änderung der PLEX-Konzentration – Wasser als Weichmacher

Daniela Bathelt

Abstract

Changing the PLEX-Concentration – Water as Plasticizer

The consolidant used so far is PLEX 6803-1, which is a formulation containing 85 w% HEMA (2-Hydroxyethylmethacrylate) and 15 w% of a diacrylate as crosslinker. PLEX is used in a 80 w% water-solution. This consolidant forms a quite brittle film, causing cracks in the polychromy after a while. This is to be prevented, which could be done by using a lower concentration of PLEX, water acting as plastifier. The experiments and results are discussed.

1 Problemstellung

Der Festiger PLEX 6803-1 wurde bisher als wässrige Lösung in einer Konzentration von 80 % Festigeranteil angewendet. Bei dieser Konzentration erhält man einen Film, der sehr gut festigt. PLEX ist eine Formulierung von Methacrylaten und Dimethacrylaten, welche in diesem Fall durch Elektronenstrahlung zur Polymerisation angeregt werden, die einzelnen Monomere miteinander reagieren und ein vernetztes Polymer entsteht.

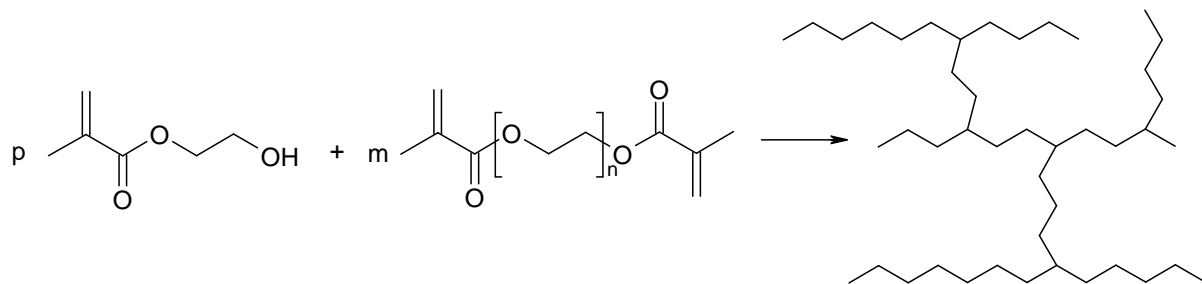


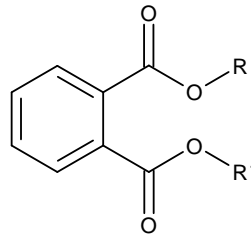
Abb.1: Reaktion von Acrylat mit Diacrylat zum quervernetztem Polymer (hierbei ist aus Übersichtsgründen nur ein schematisches Grundgerüst dargestellt)

Verschiedene vorangegangene Versuche zeigen, dass das mit der derzeitigen Anwendung erzielte Polymer ein sehr rigides Netz bildet. Die gefestigten Farbfassungen können den durch klimatische Bedingungen erzeugten Spannungen nicht standhalten bzw. sind nicht flexibel genug, so dass Risse entstehen, welche wiederum den optischen Eindruck der Fragmente nachteilig beeinflussen.

Es gilt daher, das Polymer entsprechend zu modifizieren, dass eine solche Rissbildung unterbunden wird.

2 Weichmacher als Problemlöser

Ein möglicher Ansatz hierfür ist das Einbringen von zusätzlichem Weichmacher. Gängige Weichmacher in der Industrie sind Phtalsäureester. Sie werden in großem Maßstab eingesetzt und sind relativ leicht zu handhaben.



Phtalsäureester

Ihr Nachteil ist, dass sie gesundheitlich stark bedenklich sind und zudem mit der Zeit aus dem Objekt ausdunsten. Der Kunststoff verliert hierbei seine zuvor eingestellten Eigenschaften und versprödet, was bei dem gesuchten Festigungsmittel nicht erwünscht ist.

Anstelle von Phtalaten sollte daher ein anderer externer Weichmacher verwendet. Als externen Weichmacher bezeichnet man Substanzen, die nicht kovalent in das Polymer eingebaut werden, sondern sich nur in das Gefüge durch schwächere Wechselwirkungen einlagern und so die Eigenschaften des Polymers verändern. In diesem Fall erscheint als ein solcher externer Weichmacher Wasser. Wasser ist in der Festigermischung bereits zu einem Prozentsatz von 20 w% enthalten. Es wurden nun unterschiedliche Proben erstellt, um den idealen Anteil an Weichmacher zu finden, bei dem noch eine gute festigende Wirkung erzielt wird, das Polymer aber dennoch elastisch und damit flexibel bleibt.

3 Versuchsdurchführung

Es wurden hierfür Proben auf gläsernen Objektträgern hergestellt. Auf die Objektträger wurde das Festigungsmittel PLEX (Formulierung aus 2-Hydroxymethacrylat und Polyethylenglycoldimethacrylat) als wässrige Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen aufgebracht und mittels Elektronenstrahlen unter bisherigen Standardbedingungen ausgehärtet.

Probennummer	Bestrahlungsart	Plexkonzentration
51	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	10 %
52	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	20 %
53	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	30 %
54	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	40 %
55	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	50 %
56	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	60 %
57	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	70 %
58	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	80 %
59	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	90 %
60	1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy	100 %

Proben mit ihren Bezeichnungen und den Aushärtungsbedingungen

Um auch den Einfluss der Aushärtungsbedingungen mit einbeziehen zu können, wurden diese variiert. Hierzu wurden die Bedingungen geändert von 1,0 MeV auf 0,6 MeV. Zudem wurden Proben hierbei auch nicht nur einmal, sondern auch zweimal bestrahlt.

61.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	10 %
61.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	10 %
62.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	20 %
62.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	20 %
63.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	30 %
63.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	30 %
64.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	40 %
64.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	40 %
65.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	50 %
65.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	50 %
66.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	60 %
66.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	60 %
67.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	70 %
67.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	70 %
68.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	80 %
68.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	80 %
69.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	90 %
69.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	90 %
70.1	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy	100 %
70.2	0,6 MeV, 4 mA, 60 kGy (2x)	100 %

Proben mit ihren Bezeichnungen und den Aushärtungsbedingungen

4 Ergebnisse

4.1 Filmbildung

Bereits mit bloßem Auge waren direkt nach der Festigung und 7 Monate später folgende erzielten Ergebnisse zu sehen:

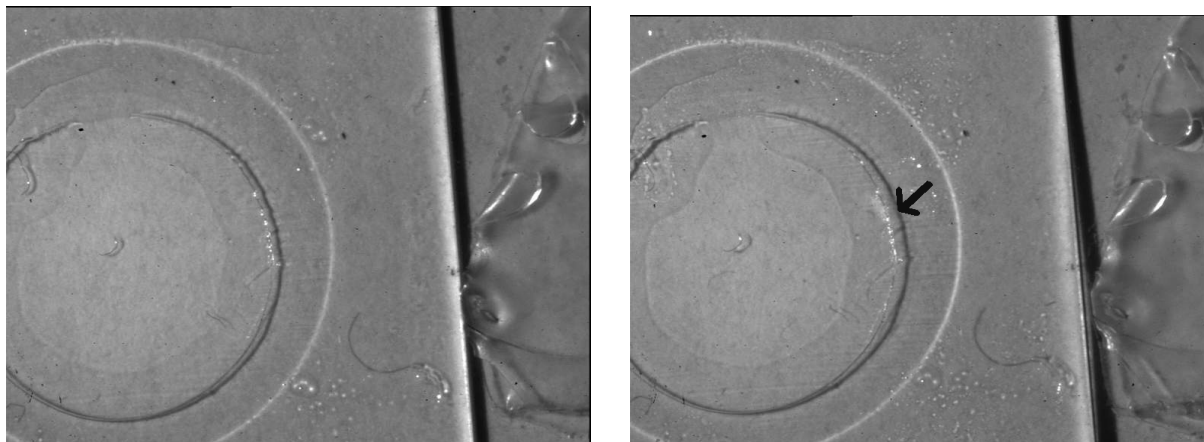
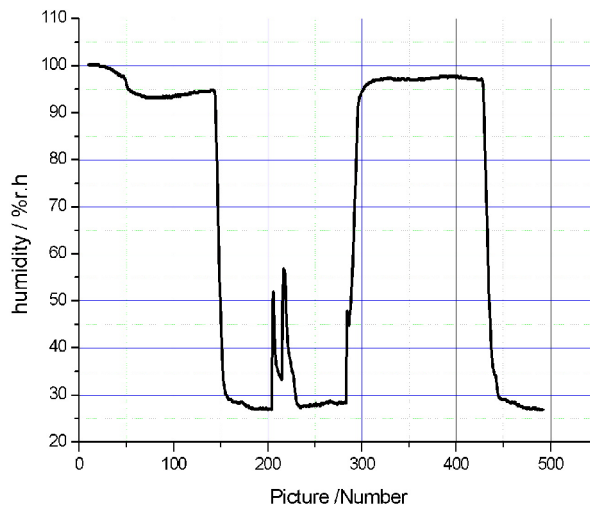
Probennr.	Direkt nach Festigung (17.5.2002)	Beobachtung am 17.12.2002
51	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
52	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
53	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
54	uneinheitlicher Film	sehr hart, klebt nicht mehr, uneinheitlicher Film
55	uneinheitlicher Film	sehr hart, klebt nicht mehr, uneinheitlicher Film
56	uneinheitlicher Film	sehr hart, klebt nicht mehr, uneinheitlicher Film
57	uneinheitlicher Film	sehr hart, klebt nicht mehr, uneinheitlicher Film
58	guter Film ohne Störungen	sehr harter Film der Spannungserscheinungen zeigt
59	guter Film ohne Störungen	Sehr harter Film, Schrumpfungerscheinungen zu erkennen
60	guter Film, der sich aber scheinbar zusammengezogen hatte „Leinwürmer“	Sehr harter Film, Schrumpfungerscheinungen zu erkennen
61.1	keine Filmbildung	keine Filmbildung
61.2	keine Filmbildung	keine Filmbildung
62.1	keine Filmbildung	keine Filmbildung
62.2	keine Filmbildung	keine Filmbildung
63.1	keine Filmbildung	keine Filmbildung
63.2	keine Filmbildung	keine Filmbildung
64.1	Filmbildung, aber mit Unregelmäßigkeiten	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
64.2	gute Filmbildung, aber Unebenheiten erkennbar	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
65.1	gute Filmbildung, aber mit Unregelmäßigkeiten	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
65.2	gute Filmbildung, aber mit Unregelmäßigkeiten	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
66.1	gute Filmbildung	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
67.1	gute Filmbildung	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
68.1	schlechte Filmbildung	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
69.1	starke Verunreinigungen im Film, Bildung von Bläschen	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
69.2	gute Filmbildung, aber zunehmend mehr Bläschen, welche Fehlstellen im Film erzeugen	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
70.1	starke Verunreinigungen im Film, Bildung von Bläschen	Film wie vorher, klebt aber nicht mehr
70.2	Filmbildung, aber Craquelee erkennbar - Spannungsreich	Film, klebt aber nicht mehr

Proben mit ihren Bezeichnungen und den Eigenschaften des Festigers direkt nach Aushärtung und 6 Monate später

4.2 Beständigkeit gegenüber Klimaschwankungen

Zur Ermittlung der Klimabeständigkeit der erzielten Filme wurden die Proben, die einen guten Film aufwiesen mittels Videoholographie in der Arbeitsgruppe „Angewandte Optik“, Fakultät Physik der Universität Oldenburg von Arne Kraft untersucht.

Als Beispiel sei hier die Untersuchung an Probe 66.1 gezeigt, welche mit der bisher angewendeten Festigungsmethode ein optisch gutes Ergebnis darstellt:



links: Probe 66.1 auf Glasobjekträger, hohe Luftfeuchtigkeit, intakter Film (Ausgangssituation);

rechts: Probe 66.1 auf Glasobjekträger, niedrige Luftfeuchtigkeit, Film beginnt sich zusammenzuziehen

In diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die Filme - unabhängig vom Mischungsverhältnis von PLEX zu Wasser – immer sehr stark auf Klimaschwankungen reagierten. Die Filme ziehen sich bei höheren Temperaturen und niedriger Luftfeuchte zusammen und beginnen dann, bei niedrigeren Temperaturen und höheren Luftfeuchten sich wieder auszubreiten, wobei sie dann aber brechen.

5 Schlussfolgerung

Wasser zeichnet sich als Weichmacher für den vorliegenden Fall als ungeeignet aus. Unter den vorherrschenden klimatischen Bedingungen in China, die durch die Experimente in Oldenburg simuliert wurden, wird das Wasser aus dem Polymergefüge mobilisiert und verdunstet. Hierbei findet Volumenschwund des Polymers statt, der Festigerfilm verformt sich und zieht sich zusammen. Entweder bereits hierbei oder auch erst bei der erneuten gegenläufigen Bewegung, wenn wieder Wasser zur Verfügung steht und von dem sehr hydrophilen Hydroxypolymer aufgenommen werden kann, bricht der Polymerfilm im Experiment. Hat man solche Gegebenheiten im Original, bedeutet dies Brüche in der Farbfassung, die durch den Festiger hervorgerufen werden. Die Funktion, die ein Weichmacher hier übernehmen sollte, kann nicht durch einen externe Weichmacher gelöst werden. Dieser wird stets verdunsten und ein brüchiges Polymer zurücklassen. Das Polymer in der derzeitigen Zusammensetzung beinhaltet 15 w% Quervernetzer, was zu einem sehr stark dreidimensional vernetzten Polymer führt. Dieses ist wie in den obigen Untersuchungen gezeigt zu brüchig um den möglichen auftretenden Spannungen stand zu halten.

6 Ausblick

Wie gezeigt wurde, können die Eigenschaften des Festigers über das Einbringen von externen Weichmachern nicht geeignet verbessert werden. Es muss hierzu in das Polymer selbst eingegriffen und das Makromoleküls selbst verändert werden. Einen guten Ansatz bietet hier die Zusammensetzung (monofunktionelles Monomer (2-HEMA) : bifunktionellem Quervernetzer (PMA-DIMA 800)) und dem Anteil an enthaltenem Quervernetzer, sowie eine Veränderung der Zusammensetzung hinsichtlich Copolymerisation mit anderen monofunktionellen Monomeren oder auch einem kurzketzigeren Quervernetzer.

Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM

Daniela Bathelt

Durchführung der AFM-Experimente mit Jörg Wingender, AK Hiller, TU München

Abstract

Investigation on consolidated qi-laquer layers using AFM

In order to find a suitable investigation method which makes it possible to determine a useful consolidant, AFM (Atomic force microscopy) was tested. Test slabs with qi-lacquer, stabilised with different consolidants were investigated using AFM. Methods and results are discussed.

1 Rasterkraftmikroskopie (AFM) als Untersuchungsmethode

1.1 Einleitung

Es gilt nun, eine geeignete Methode zu finden, um das erzielte Ergebnis zu beurteilen. Herkömmliche Methoden wie z.B. Rasterelektronenmikroskopie sind ungeeignet, da man hierbei die Probe im Vakuum untersucht. Es muss eine Methode sein, die unter Normalbedingungen eingesetzt werden kann, da nur dann der Lack auch in seinem tatsächlichen Stadium vorliegt. Eine solche Möglichkeit wäre AFM. Mit AFM wird eine relativ neue Untersuchungsmethode abgekürzt, die **A**tomic **F**orce **M**icroscopy bzw. Rasterkraftmikroskopie. Hierbei handelt es sich um einen Mikroskoptyp der ähnlich aufgebaut ist wie ein Tunnelmikroskop, wobei AFM den Vorteil besitzt, nicht von elektrischer Leitfähigkeit oder lokalen Ladungen der Oberfläche abhängig zu sein. Gemessen werden Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Prüfspitze und den Atomen der zu untersuchenden Oberfläche ($\approx 10^{-18}$ N).^[1] AFM ist als Untersuchungsmethode noch relativ neu. Angefangen in den 1980er Jahren, befindet sie sich hinsichtlich Forschung, Entwicklung und Anwendung noch immer in einer rasanten Fortentwicklung.^[2] Das zeigt auch das weite Feld, in dem diese Methode zum Einsatz kommt. Man findet Anwendungen bei der physikalischen, chemischen, biologischen und medizinischen Forschung bis hin zur Produktentwicklung und routinemäßigen Qualitätskontrolle. Hierbei können Oberflächentopographien vom Mikrometerbereich bis in atomare Dimensionen bei Normalbedingungen charakterisiert werden.^[3]

Wie schon zu Anfang erwähnt, besitzt die Methode der Rasterkraftmikroskopie eine Anzahl von Vorteilen gegenüber ähnlichen Meßmethoden, worin zum Teil auch ihr breites Anwendungsspektrum begründet liegt. Die größten Vorteile seien im Folgenden genannt:

- Proben müssen nicht leitend sein, eine aufwendige Bedampfung ist nicht nötig
- Messungen im flüssigen Zustand möglich
- Kein Hochvakuum erforderlich
- zerstörungsfreie Messungen
- Beobachtungen von Oberflächenreaktionen *in situ* möglich
- Oberflächentopologie mit atomarer Auflösung visualisierbar
- kostengünstige, platzsparende online-Methode

1.2 Funktionsweise

Der Aufbau des Mikroskops ist in wenigen Worten erläutert. ^[4,5,6] Es setzt sich zusammen aus:

- einer scharfen Spitze (tip, aus Si_3N_4) auf einem weichen Federhebel (cantilever)
- einem Piezoscanner mit entsprechender elektronischer Ansteuerung
- einem System zur Messung der Federauslenkung
- einem Bildverarbeitungsprogramm

Die scharfe Spitze (tip, im Idealfall einatomig), welche an einem weichen Federhebel montiert ist und mit der Probenoberfläche in Kontakt steht, wird mittels Piezotranslator relativ zur Probe bewegt. Unter dem Einfluss der Probenmorphologie ändert sich dabei die auf die Spitze wirkende Kraft und die Federhebelauslenkung wird in Abhängigkeit von der lateralen Position der Spitze in Form eines topographischen Bildes dargestellt. ^[7]

1.3 Möglichkeiten

Grundsätzlich sind bei der Rasterkraftmikroskopie zwei Betriebsweisen möglich. ^[8]

Beim „constant height mode“ wird der Abstand zwischen Probe und Hebelhalterung konstant gehalten und die variierende Hebelauslenkung in ein Bild umgesetzt, was den Vorteil hat, dass die Probe während der Messung nicht in der Höhe nachjustiert werden muss. Damit sind relativ hohe Scangeschwindigkeiten möglich. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass die Kraft der Spitze auf die Oberfläche während der Messung nicht konstant ist.

Im „constant force mode“ wird die Hebelauslenkung durch Nachjustieren der Höhenposition der Probe über eine Rückkopplungsschleife konstant gehalten und die dazu erforderliche, unterschiedliche Ausdehnung des Piezoscanners in z-Richtung in ein Bild umgesetzt. Diese Betriebsweise eignet sich vor allem für großflächige Aufnahmen und raue Proben, allerdings bei geringeren Scangeschwindigkeiten.

AFM-Messungen können in verschiedenen Modi ausgeführt werden:

- Contact Mode (Spitze berührt ständig die Oberfläche)
- Non-contact Mode (Spitze berührt die Oberfläche nicht, Veränderungen der Resonanzfrequenz der Feder bei Annäherung an die Oberfläche wird gemessen)
- Tapping mode (erst am Ende der Schwingvorgang wird die Probe kurz berührt)

Im Non-contact mode kann es durch auf der Oberfläche aufliegende Substanzen zu verfälschten Bildern kommen. Dies liegt an den nicht-stoffspezifischen atomaren Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche. Im Contact-mode kann es durch Artefakte der Probe, die beim Abfahren der Oberfläche an der Spitze hängen bleiben, zu verfälschten Bildern kommen.

Einen Kompromiss aus diesen beiden Methoden bildet der Tapping-Mode. Im Unterschied zum Non-contact Mode befindet sich die Spitze näher an der Probenoberfläche. Die Probe wird am unteren Ende des Schwingungsvorgangs berührt. Diesen Vorgang bezeichnet man als „tapping“. Wie im Non-contact mode ändert sich auch beim Tapping-Mode die

Schwingungsfrequenz des Cantilevers in Abhängigkeit vom Abstand der Spitze zur Probenoberfläche. Die hohe Auflösung der Contact-Mode-Methode kann hiermit auch erreicht werden und zwar ohne Zerstörung von „weicheren“ Proben.^[7]

Zusammenfassend nochmals Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden:

Contact Mode:

Vorteile:

- hohe Scangeschwindigkeiten
- einzige Methode, die atomare Auflösung liefern kann
- sehr rauhe Proben mit hohen vertikalen Unterschieden in der Topographie können manchmal leichter aufgenommen werden

Nachteile:

- Scherkräfte können das Bild verzerren
- unter Normalbedingungen können die senkrechten Kräfte zur Spitze bei Anwesenheit von Flüssigkeitsfilmen auf der Probe sehr groß werden und verfälschte Bilder liefern
- weiche Proben können aufgrund dieser Kräfte zerstört werden

Non-Contact Mode:

Vorteile:

- es werden keine Druckkräfte auf die Oberfläche ausgeübt

Nachteile:

- geringere Auflösung der Oberfläche aufgrund der Trennung zwischen Spitze und Oberfläche
- langsamere Scangeschwindigkeiten als in den anderen Modi, um den Kontakt zwischen Spitze und Probe zu vermeiden
 - kann nur bei hydrophoben Oberflächen angewendet werden, da eventuelle Flüssigkeitsfilme bei Normalbedingungen eine falsche Abbildung erzeugen

Tapping Mode:

Vorteile:

- hohe Auflösung für die meisten Proben
- geringere Kraftausübung auf die Oberfläche und deshalb geringere Zerstörung von weichen Oberflächen
- Scherkräfte werden zum Großteil eliminiert

Nachteile:

- geringere Scangeschwindigkeiten als im Contact-Mode

Die in dieser Untersuchung durchgeführten Messungen wurden im tapping mode durchgeführt.

2 Ziel der AFM-Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen ist es, Unterschiede in Härte, Sprödigkeit und in der strukturellen Gleichmäßigkeit von Filmen der verschiedenen Festigungsmittel mit Qi-Lackschichten herauszustellen, um sich so für den geeignetsten Festiger entscheiden zu können. Hierbei ist es wichtig, die Unterschiede in den gebildeten Filmen herauszustellen und die Festigungsbedingungen herauszufiltern, die einen möglichst gleichmäßigen Film ohne Rissbildung begünstigen. Für die Problemstellung der Festigung der Polychromie ist es erforderlich, einen möglichst einheitlichen, flexiblen, relativ weichen Film zu erhalten. Eventuelle Risse, Bruchstellen oder inhomogene Bereiche bieten sonst wieder Angriffsstellen für Kondenswasser, Partikel aus der Umgebungsluft, Sollbruchstellen etc., was nach der Festigung zu erneuten, anderen Problemen führen kann. Ein flexibler Film ist notwendig, um den klimatischen Bedingungen in China gerecht zu werden.

3 Durchführung der Experimente

Um einen ersten Eindruck von AFM als geeignete Untersuchungsmethode zu bekommen, wurden unterschiedliche Proben erzeugt, mittels AFM vermessen und verglichen. Als Proben wurden Filme der Festiger auf Glas und auf Terrakotta sowohl mit als auch ohne isolierte Lackschollen erzeugt. Als Festiger diente zunächst nur PLEX 6803-1 in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Acrylatformulierung PLEX wurde mittels Elektronenbestrahlung am Institut für Polymerforschung in Dresden (leitender Ingenieur: Herr Dorschner) ausgehärtet. Für die Filmerzeugung auf Glas wurde die Oberfläche gut mit Festiger benetzt und anschließend mittels Elektronenstrahlen ausgehärtet. Die Glasträger wurden hierzu nicht speziell gereinigt, allerdings ist darauf zu achten, dass keine Verunreinigungen eingebracht werden. Die Lackschollen wurden vor der Festigung – wie auch bei realen Proben – jeweils mindestens einen Tag, besser zwei Tage, stufenweise mittels Kompressen mit PLEX-Lösung getränkt, bis die endgültige Konzentration erreicht war.

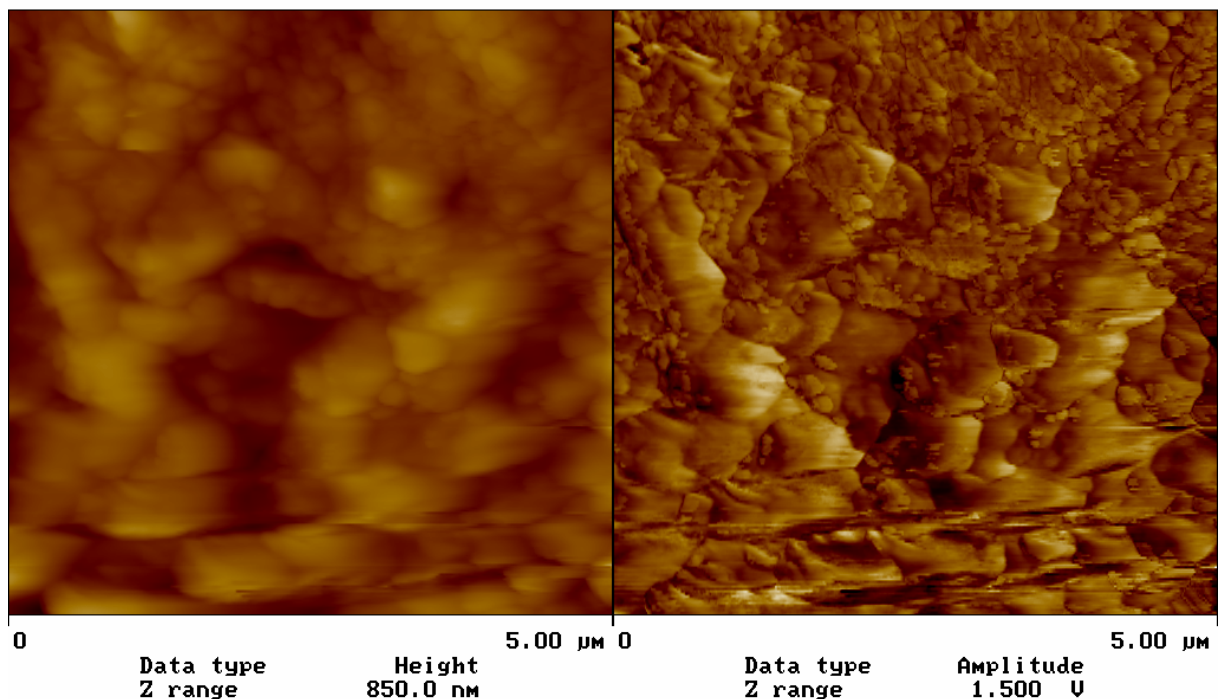
Versuchsnummer	Festiger	Härtungsbedingungen
plex11	PLEX63-01	10% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex12	PLEX63-01	20% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex13	PLEX63-01	30% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex14	PLEX63-01	40% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex15	PLEX63-01	50% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex16	PLEX63-01	60% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex17	PLEX63-01	70% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
Plex08	PLEX63-01	80% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex19	PLEX63-01	90% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex20	PLEX63-01	100% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy

(Die fett gedruckten Proben kennzeichnen die unten dargestellten Abbildungen.)

4 Ergebnisse

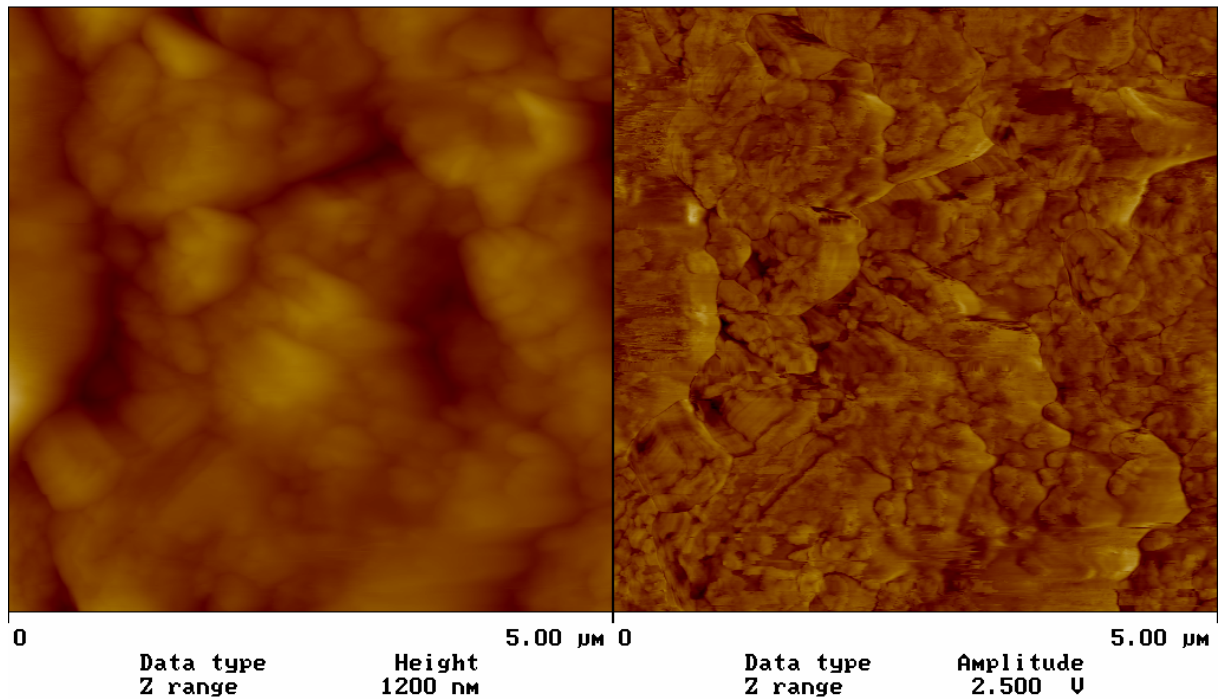
Im Folgenden werden AFM-Aufnahmen gezeigt, bei denen im linken Bild die Topologie der Oberfläche eines Probenausschnitts dargestellt wird. Im rechten Bild findet man eine graphische Darstellung der relativen Härte der Oberfläche des exakt gleichen Probenausschnittes. Eine solche Darstellung kann durch zwei unterschiedliche Messmethoden angewandt auf exakt den gleichen Probenausschnitt erzeugt werden. Bei der Darstellung der Topologie entspricht eine dunklere Farbe einer tieferen Position, wohingegen die Farbe in der Darstellung der relativen Härte eine etwas aussagt über die relative Härte – um so dunkler umso härter.

In der unten stehenden Darstellung handelt es sich um eine auf Terrakotta befindliche Lackscholle, welche mit 80%iger PLEX-Lösung gefestigt wurde. Man kann deutlich eine heterogene Ausbildung der Oberfläche erkennen. Während man in verschiedenen Gebieten eine doch ziemlich einheitliche Höhenverteilung hat (gleiche Farbgebung entspricht gleicher Höhe im linken Bild), zeigt sich im Härteprofil (gleiche Farbe entspricht gleiche Härte im rechten Bild) doch ein sehr inhomogenes Verhalten. Dies deutet auf eine inhomogene Filmbildung hin, eventuell sogar Phasenseparierung. Es ist auch möglich, dass sich überschüssiger Festiger auf der Oberfläche abgeschieden und dort verfestigt hat.



plex08f.001

Auch in der nächsten Darstellung handelt es sich um eine auf Terrakotta aufgebrachte Lackscholle, wobei sie diesmal allerdings mit 50%iger PLEX-Lösung gefestigt wurde. Die „Fetzenbildung“ im Höhenprofil ist hier deutlich geringer als bei der Festigung mit einer 80%igen Lösung. Dies deutet auf eine relativ homogene Filmbildung hin, es hat sich ein deutlich einheitlicherer Film gebildet als im Versuch mit 80%iger PLEX-Lösung.



plex15f.003

Die geeignetste und aussagekräftigste Methode für diese Zwecke ist der oben beschriebene tapping mode. Man bekommt wahlweise Informationen über das Höhenprofil der Probe, die relative Elastizität innerhalb einer Probe oder auch mehrerer Proben zueinander. Auch Glasübergangstemperaturen von Kunststoffen können mit einem entsprechenden Aufbau gemessen werden.

5 Ausblick

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen AFM als eine sehr gute Methode, um mögliche Festiger auf ihre Eignung zu beurteilen, einen homogenen und flexiblen Film auf der zu festigenden Oberfläche zu bilden. Die Probenerzeugung, wie sie in den Tests durchgeführt wurde, ist für den beabsichtigten Zweck geeignet, einfach durchzuführen und auch hinsichtlich realer Proben repräsentativ. Zudem ist AFM eine sehr schnelle Methode, was bei einer großen Anzahl zu testender Festiger notwendig ist.

6 Literatur

- [1] J. Falke, M. Regitz, Römpp Lexikon der Chemie, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1997) Bd. 1, 77.
- [2] S.N. Magonov, M.-H. Wangbo, Surface Analysis with STM and AFM, Verlag Chemie, Weinheim (1996).
- [3] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. (1986) 56 930.
- [4] R. Howland, L. Benatar, A practical Guide to Scanning Probe Microscopy, Park Scientific Instruments, Sunnyville (1996).
- [5] MultiModeTM, Scanning Probe Microscope Instruction Manual, Digital Instruments, Santa Barbara (1997).
- [6] NanoScope, Command Reference Manual, Digital Instruments, Santa Barbara, 1997.
- [7] W. Hiller, Atomic Force Microscopy, Tagungsbeitrag GÖCh-Versammlung, Innsbruck, (1999).
- [8] G. Friedbacher, Nachr. Chem. Techn. Lab. (1995) 43 342-346.

Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckle-Interferometrie

G. Gülker, A. Kraft, AG Angewandte Optik, Institut für Physik, Fakultät V,
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Mai 2003

Summary

Depth-selective deformation measurements on paint layers of terracotta fragments by low-coherence speckle interferometry

In this report investigations on polychrome terracotta fragments are presented, which were performed in 2001 and 2002 at the University of Oldenburg. In order to study deterioration processes in the paint layers of treated fragments, a new low coherence speckle interferometry system (LCSI) was designed. The modified set-up, which uses a short-coherent superluminescence diode instead of a laser, enables the non-destructive investigation of individual paint layers separately, even if they are located beneath the surface. The topologic structure of the paint layers can be visualized and micro-deformations can be measured.

In the first part, the new system is explained and the capability is demonstrated on an artificial test object. In a next step, measurements on original terracotta fragments (F006/98 and F005/98) are presented. In case of the first fragment, which shows the typical system of small cracks (craquelee), topological measurements identified two layers of lacquer, the top layer and a second one about 100µm beneath the surface. The fragment was then exposed to several humidity cycles, while the resulting deformations of both paint layers were continuously registered. Two main results could be obtained: The upper paint layer showed stronger deformations than the lower layer, and no time delay in the reaction of the two layers on the humidity change occurred. Hence, no damping of the second by the top layer could be observed, probably due to the existence of the craquelee. In case of the second fragment, which is not affected by a crack system, only one layer could be identified. Here, no deformations due to humidity cycles occurred.

Finally, some visual observations on pure Plex layers fixed on glass are presented. Again, the Plex samples were stressed by a couple of humidity cycles. It shows, that severe damages occur, if the humidity exceeds 95% r.h.

1 Einleitung

Dieser Bericht behandelt die Untersuchungen, die in den Jahren 2001 und 2002 an der Universität Oldenburg durchgeführt wurden. Es handelt sich hier hauptsächlich um eine Weiterführung der Messungen klimabedingter Verformungen an gefestigten Terrakotta-Fragmenten, wie sie schon in den zurückliegenden Jahresberichten erläutert wurden. Die hauptsächliche Neuerung in dem Berichtszeitraum besteht darin, dass die mit dem normalen Mikroskop-ESPI durchgeführten Messungen ergänzt und weitergeführt wurden mit einem schichtenselektiven ESPI-System auf der Basis einer kurzkohärenten Lichtquelle, mit dem erstmals das Verhalten einzelner Farb- bzw. Lackschichten getrennt vermessen werden kann. Da es sich um eine recht neue Methode handelt, wird nachfolgend zunächst die Systemerweiterung beschrieben und die Eigenschaften und Möglichkeiten anhand von Messergebnissen an einem Testobjekt dargestellt. Danach werden Messungen an einzelnen Fragmenten vorgestellt, die dann im Zusammenhang mit zurückliegenden ESPI-Messungen betrachtet werden. Ein wesentliches Augenmerk wurde hier auf das Fragment F005/98 gelegt, da dieses Fragment im Vergleich mit anderen Plex-gefestigten Fragmenten nicht die bislang so typischen Craquelee-Muster aufweist.

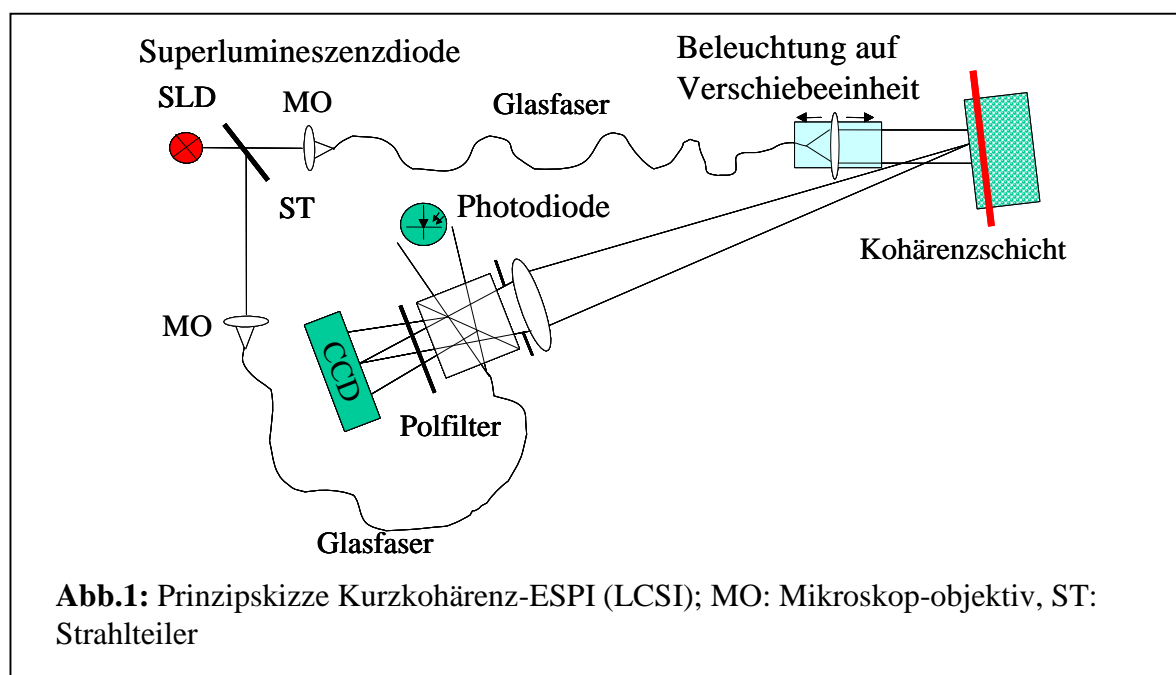
Zum Schluss werden in einer kurzen Zusammenfassung lichtmikroskopische Beobachtungen an reinen Plexfilmen unterschiedlicher Konzentration auf Glaträgern präsentiert. Hierbei wurde das Verhalten auf extreme Feuchtigkeitswechsel untersucht.

2 Kurzkohärenz ESPI (LCSI)

Die Untersuchungen, die in den zurückliegenden Berichten dokumentiert wurden, sind zu meist mit dem Verfahren der Videoholografie, auch Elektronische Specklemuster Interferometrie (ESPI) genannt, durchgeführt worden. Dieses Verfahren basiert auf der Interferenzfähigkeit oder auch Kohärenz von Laserlicht, d.h., auf den Umstand, dass es bei Überlagerung von Licht zur Überhöhung (konstruktive Interferenz) oder zur Auslöschung (destruktive Interferenz) der Lichtintensität kommen kann. Aus den Interferenzmustern können z.B. die Mikroverformungen des Untersuchungsobjektes bestimmt werden. Die Details des Verfahrens finden sich u.a. in den Berichten der Vorjahre. Eine entscheidende Größe bei der Messmethode ist dabei die Kohärenzlänge des Laserlichtes. Dieser Wert besagt, wie groß die Weglängendifferenz von den zur Überlagerung kommenden Lichtstrahlen maximal sein darf, damit es noch zu diesen Interferenzerscheinungen kommt. Wird diese Weglängendifferenz überschritten, dann sind die beiden Lichtstrahlen nicht mehr kohärent und es können keine Interferenzmuster mehr beobachtet werden. Üblicherweise liegt die Kohärenzlänge von Laserlicht im Bereich einiger 10 Zentimeter bis hin zu etlichen Metern.

In der in diesem Projekt durchgeführten Modifikation des ESPI-Verfahrens wird nun absichtlich eine Lichtquelle mit sehr kurzer Kohärenzlänge eingesetzt. Bei der Beleuchtung eines teiltransparenten Objektes kann dann nur das Objektlicht mit dem Referenzlicht interferieren, das sich in der Weglänge um weniger als die Kohärenzlänge von der Weglänge des Referenzlichtes unterscheidet. Durch eine Anpassung der Weglänge des Objekt- oder Referenzlichtes kann man somit Bereiche innerhalb eines Objektes aussuchen, die interferometrisch z.B. auf Verformungen untersucht werden sollen. Das Licht aus den anderen Bereichen des Objektes trägt nicht zum Interferenzmuster bei und wird demnach nicht berücksichtigt.

Da es für diese Verfahren bisher keinen Namen gibt, wird es ab jetzt mit Kurzkohärenz-ESPI oder Low Coherence Speckle Interferometry (LCSI) bezeichnet. In Abb. 1 ist der Aufbau in



einer Prinzipskizze gezeigt. Das Untersuchungsobjekt wird dabei mit dem Licht einer kurzkohärenten Superlumineszenzdiode (SLD), das durch eine Lichtleitfaser geführt wird, beleuchtet. Die Kohärenzlänge der SLD beträgt in etwa $30\ \mu\text{m}$. Das Streulicht des Untersuchungsobjektes wird von einem Fotoobjektiv auf das Target einer CCD-Kamera abgebildet. Gleichzeitig wird ein Teil des Lichtes der SLD mit Hilfe eines Strahlteilers ausgekoppelt. Dieses Licht wird ebenfalls per Glaserfaser und einem weiteren Strahlteiler auf das CCD-Target geleitet und fungiert somit als Referenzwelle. Am Anfang der Messungen wird nun ein Wegabgleich zwischen dem Referenz- und dem Objektlicht vorgenommen. In dieser Einstellung kann nur Licht, das direkt an der Oberfläche bzw. aus einer Schicht von ca. $30\ \mu\text{m}$ gestreut wird, eben aus der ‚Kohärenzschicht‘, mit der Referenzwelle interferieren. Möchte man nun einen Bereich untersuchen, der weiter unterhalb der Objektoberfläche liegt, so kann der Weg des Objektlichtes über eine Verschiebeeinheit entsprechend verändert werden, so dass nur Licht aus einem tieferen Bereich interferenzfähig mit dem Referenzlicht ist. Durch Veränderung der Weglänge der Objektbeleuchtung kann somit die Kohärenzschicht kontinuierlich durch das Untersuchungsobjekt durchgeföhren werden.

Grundvoraussetzung für diese schichtenselektive Vermessung ist natürlich, dass aus den zu untersuchenden Bereichen ausreichend Licht gestreut wird und auf die Kamera fällt. In vielen Fällen hat man es mit Volumenstreuer zu tun, die Licht aus allen Bereichen des Volumens zurückstreuen. In den Fällen, in denen klar geschichtete Systeme vorliegen, gibt es häufig deutlich ausgeprägte Reflexe an den Schichtübergängen. Im Falle der Polychromie auf den Fragmenten ist das in der Regel so. Mit diesem neuen Verfahren lassen sich daher zwei wesentliche Größen bestimmen:

- a) Liegt ein klar geschichtetes System vor, dann kann man aus der Analyse Interferenzkontrastes die Rückstreuintensität, und damit den Verlauf, den Abstand und eventuell die Dicke der Schichten vermessen, und dies völlig zerstörungsfrei. In einigen Fällen kann man auch auf Ablösungen schießen.
- b) Die Interferenzmuster aus dem Streulicht aus verschiedenen Objektiefen und dem Referenzlicht können wie bei Standard-ESPI-Systemen genutzt werden, um die Mikroverformung der jeweiligen Objektbereiche bzw. der jeweiligen Schichten vor und nach einer Belastung zu vermessen, auch hier wieder berührungsfrei und zerstörungsfrei.

Auf die Details zu diesem neuartigen Verfahren, insbesondere zur speziellen Art der Datenaufnahme und –auswertung, kann in diesem Bericht nicht eingegangen werden, sie können aber in aller Ausführlichkeit /1//2/ entnommen werden. Die LCSi ermöglicht es, mit relativ einfachen Mitteln, die innere Struktur eines Objektes grob darzustellen, um dann in geeigneten Tiefen mit z.B. stark reflektierenden Strukturen interferometrische Verformungsmessungen durchzuführen.

3 LCS-Verformungsmessungen an Testobjekt

In einer ersten Messung an einem bekannten und definiert verformbaren Testobjekt soll die Eignung des LCS-Verfahrens für die schichtselektive Verformungsmessung demonstriert werden. In der Abb.2 ist das Testobjekt schematisch dargestellt: es besteht aus einer oberen Schicht aus Papier und in einem ungefähren Abstand von 2,5 mm dahinter aus einer Metallplatte. Um eine Verformung der Schichten zu simulieren, können die Schichten einzeln und unabhängig voneinander leicht verkippt und ausgebeult werden. Dies führt bekannterweise zu Streifenbildern oder Sägezahnbildern, aus denen die Bewegung bestimmt werden kann (siehe z.B. /3/)

Da mit dieser Messung die Leistungsfähigkeit des Aufbaus an einem bekannten System demonstriert werden soll und ein Vergleich zur herkömmlichen ESPI-Methode gezogen werden soll, werden die Messungen gleichzeitig auch bei Laserbeleuchtung durchgeführt. Zum Einsatz kommt hier eine spezielle Laserdiode (LD) mit großer Kohärenzlänge. Die Messergebnisse sind beispielhaft in Abb. 3 gegenüber gestellt. Auf der linken Seite von Abb. 3 sind die Ergebnisse mit Laserbeleuchtung, rechts die mit SLD-Beleuchtung zu sehen. Wird die oberste Papierschicht verkippt, so ergeben beide Verfahren deutlich erkennbare Streifenmuster (Abb. 3 oben), die gut ausgewertet werden können. In diesem Falle ist bei SLD-Beleuchtung die Objektweglänge so eingestellt, dass die Kohärenzschicht auf bzw. im Papier liegt.

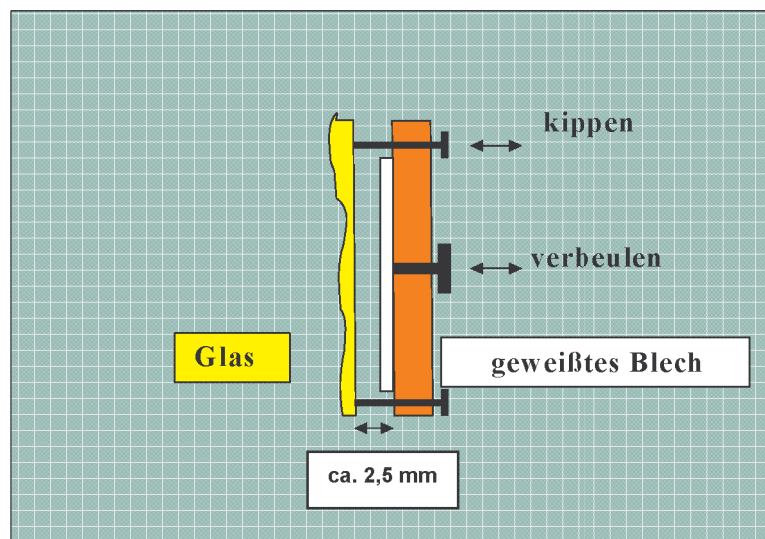


Abb. 2: Skizze des Testobjekts.

Wird nun aber die geweißte Metallplatte unterhalb des Papiers ausgebeult, so kann diese Verformung unter Laserbeleuchtung, zu sehen in Abb. 3 links unten, nur ansatzweise erahnt werden. In Abb. 3 rechts unten ist die gleiche Messung, jedoch mit der SLD als Lichtquelle dargestellt, wobei nun die Kohärenzschicht nach hinten auf die auf der Metallplatte verschoben ist. Man erkennt ein gut ausgeprägtes, kontrastreiches Streifenmuster, das leicht ausgewertet werden kann. Die Trennung von erwünschtem und unerwünschtem Licht durch die Reduktion

der Kohärenzlänge bringt hier einen deutlichen Vorteil. Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass sogar die Ergebnisbilder der vorderen Papierschicht besser, wenn das von der dahinterliegenden, geweißten Metallplatte reflektierte Licht unterdrückt wird.

Nach diesen Vormessungen, die die Eignung des Systems sowohl für die Lagebestimmung der Schichten (Schichtstruktur-Messungen) als auch für selektive Verformungsmessung der einzelnen Schichten zeigen, werden nun Messungen an Terrakotta-Fragmenten durchgeführt.

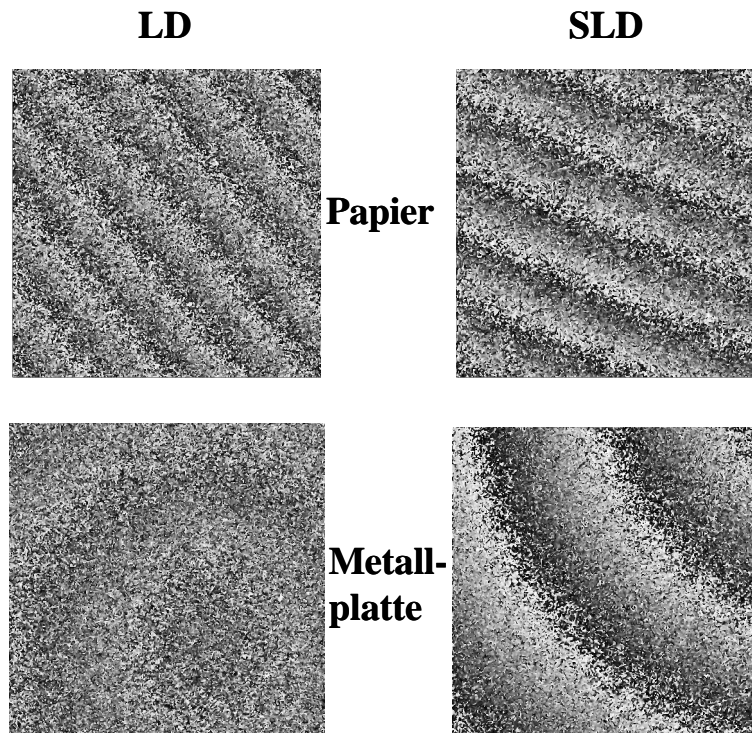


Abb. 3: Vergleich von ESPI-Messungen mit einer LD und einer SLD. Das Papier liegt vor der Metallplatte. Bei der Messung mit der SLD wird die Wegdifferenz zwischen Objekt- und Referenzstrahl entsprechend der Position des Papiers und der Metallschicht abgeglichen.

4 LCSI-Messungen an Terrakotta-Fragmenten

F006/98

Das erste Terrakotta-Fragment, an dem eine schichtenselektive Verformungsmessung durchgeführt wurde, ist das mit Plex gefestigte Fragment F006/99. Damit eine schichtenselektive Verformungsmessung durchgeführt werden kann, muss zunächst die Lage der Farbschichten bestimmt werden. In Abb. 4 ist ein Tiefenprofil gemessen an Fragment F006/99 dargestellt. Hierfür wurden in einem Abstand von $z = 2 \mu\text{m}$ Interferogramme aufgenommen und in einem zentralen Bereich gemittelt über 256×256 Pixel die Intensität des zu der Messung beitragenden Lichts aus der jeweiligen Tiefe ausgewertet. Der Reflex von der Oberfläche ist deutlich zu erkennen. Ca. $70 \mu\text{m}$ unter diesem Reflex ist ein kleinerer aber gut detektierbarer weiterer Reflex von einer zweiten Schicht zu sehen. Für eine schichtenselektive Messung bietet

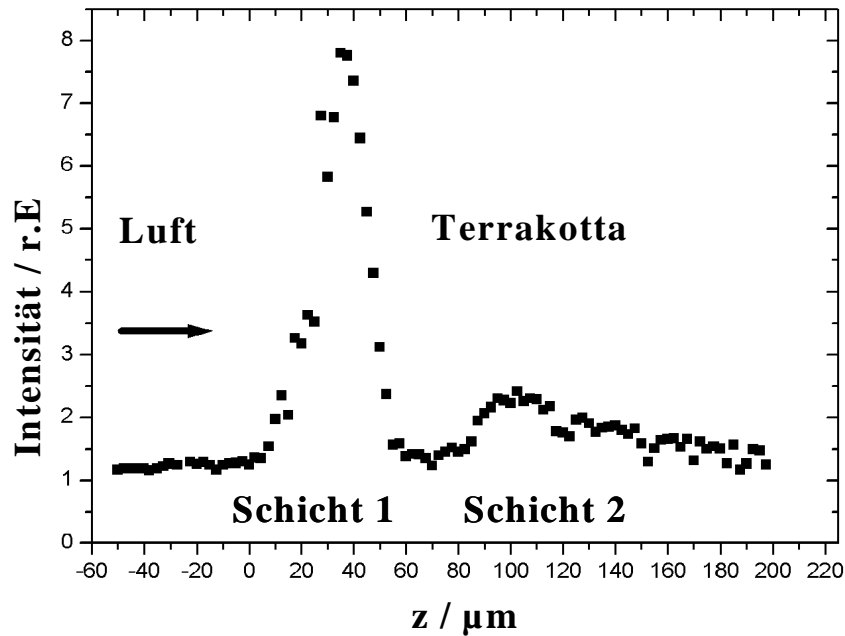


Abb. 4: Tiefenprofil durch Fragment F006/99. Die Null an der z-Achse ist zufällig gewählt.

es sich an, in dieser Tiefe zu messen. Anhand der Messung kann festgestellt werden, dass die Schichten gut zum System ausgerichtet sind. Zwischen den beiden Peaks fällt die Intensität wieder auf einen Wert, der nur noch einem Rauschen entspricht. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das von der zweiten Schicht kommende Licht keinen Einfluss auf die erste Schicht hat und umgekehrt.

In Abb. 5 ist eine schichtenselektive Verformungsmessung an F006/99 dargestellt. In Abb. 5 oben ist das normale Schwarzweißbild der Messfläche zu sehen. Hier ist in der linken oberen Ecke eine Stelle zu erkennen, an der die obere Lackschicht fehlt.

Die beiden Intensitätsbilder in der Mitte von Abb. 5 zeigen die Intensität des aus der jeweiligen Tiefe kohärent reflektierten Lichts. Rechts ist die Intensität des kohärenten Lichts dargestellt, wenn die Kohärenzschicht auf die Oberfläche eingestellt ist und links, wenn die Kohärenzschicht auf die ca. 70 µm tiefer liegende Schicht eingestellt ist. Das Intensitätsbild von der Oberfläche weist in der linken oberen Ecke keine Intensität auf. Dies ist eine Stelle, von der kein Licht zurückreflektiert wird, da an dieser Stelle, wie bereits erwähnt, die obere Lackschicht fehlt. An diesem Gebiet können keine Verformungswerte gemessen werden. In Abb. 5 unten sind die Sägezahnbilder dargestellt, die jeweils aus einer Änderung der relativen Luftfeuchte von 60 % auf 70 % r.F. in der Klimakammer resultieren. Unten links in Abb. 5 ist die auftretende Verformung dargestellt, die an der unteren Schicht gemessen wird, und unten rechts die Verformung, die an der oberen Schicht gemessen werden kann.

Es ist anzumerken, dass diese Messungen in den beiden Tiefen zeitlich nacheinander erfolgten. Dies bedeutet, es wurde erst eine Messung an der oberen Schicht und dann eine Messung an der unteren Schicht durchgeführt. Zwar erfolgen beide Messungen bei gleichen Klimaänderungen, jedoch kann nicht direkt bei dem Auftreten eines Effektes an der einen Schicht auf

seine gleichzeitige Auswirkung an der anderen Schicht geschlossen werden. Der Vergleich der absolut gemessenen Verformungswerte kann jedoch durchgeführt werden. Während die obere Schicht eine deutliche Verformung von bis zu einem Streifen zeigt, ist bei der unteren Schicht nur eine Verformung vom Bruchteil eines Streifens zu erkennen. Dies könnte dafür sprechen, dass die Feuchtigkeit nur langsam zur unteren Lackschicht vordringt. Um diese Vermutung bestätigen zu können, muss aber an beiden Schichten eine nahezu gleichzeitige Messung erfolgen. In einem Erweiterungsschritt wurde das Verfahren daher dahingehend optimiert, dass nunmehr beide Schichten gleichzeitig vermessen werden können.

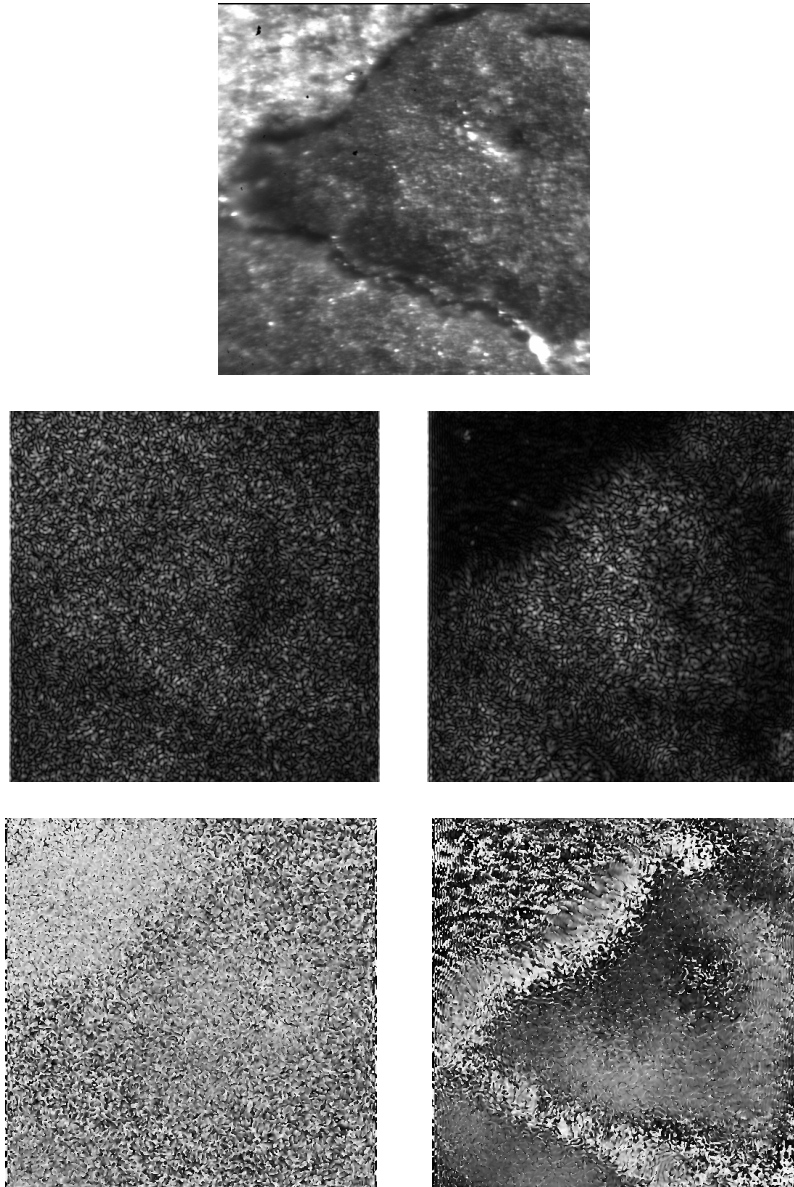


Abb. 5: Schichtselektive Messung an F006/99. Oben: S/W-Bild des Messbereichs. Mitte links : Intensität der tieferen Schicht. Mitte rechts: Rekonstruierte Intensität der Oberfläche. Unten links: Verformungen der tieferen Schicht bei einer Feuchteänderung von 60 auf 70 %r.F. Unten rechts: Verformungen bei der gleichen Feuchtigkeitsänderung an der Oberfläche.

F011/98

Im nächsten Schritt wurde eine schichtenselektive Verformungsmessung an dem mit HEMA gefestigten Fragment F011/98 durchgeführt. Dies ist das Fragment, dessen Verhalten bisher am besten untersucht wurde. Die Messung an der oberen Schicht kann daher mit bekannten Ergebnissen verglichen werden, da sie zu ähnlichen Resultaten führen sollten, wie in den zuvor durchgeführten ESPI-Messungen.

Zu Beginn wird wieder eine Strukturmessung durchgeführt, deren Ergebnis in einem 2-D-Tiefenprofil in Abb. 6 dargestellt ist. In dieser Darstellung ist auf der Abzisse bzw. nach rechts der Ort längs einer Linie von etwa 1 mm auf dem Fragment aufgetragen und nach oben die Tiefe, die insgesamt etwa 500 μm entspricht. Die Farbcodierung kennzeichnet nun die Intensität des rückgestreuten Lichtes aus der jeweiligen Tiefe entlang der Linie, wobei blau eine verschwindende Intensität, und weiß über rot nach schwarz eine Zunahme in der Intensität bedeutet. Deutlich ist in der Abb. 6 wiederum der starke Reflex der Oberfläche zu erkennen, der etwa in der Mitte des Bildes verläuft. Zusätzlich ist aber unter der oberen Lackschicht in einer Tiefe von etwa 100 μm eine deutlich abgegrenzte zweite Schicht zu erkennen.

An diesen beiden Schichten wurde eine Verformungsmessung durchgeführt. Beispielhafte Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 7 dargestellt. Das Schwarzweißbild in Abb. 7 oben zeigt bei genauer Betrachtung ein Rissystem mit vielen kleinen Unterbereichen. Die Intensitätskarten von beiden Schichten in der Mitte von Abb. 7 zeigen eine recht gleichmäßige Intensitätsverteilung. Nur ein kleiner Bereich am oberen Rand des Intensitätsbildes der unteren Schicht, dargestellt in Abb. 7 Mitte links, zeigt eine sehr niedrige Intensität. Ein wesentlicher Unterschied zu der vorhergehenden Messung liegt darin, dass hier die Messung an beiden Schichten nahezu gleichzeitig erfolgt ist. Während des Klimawechsels wurde abwechselnd Schicht 1 und Schicht 2 angefahren und Interferogramme aufgenommen.

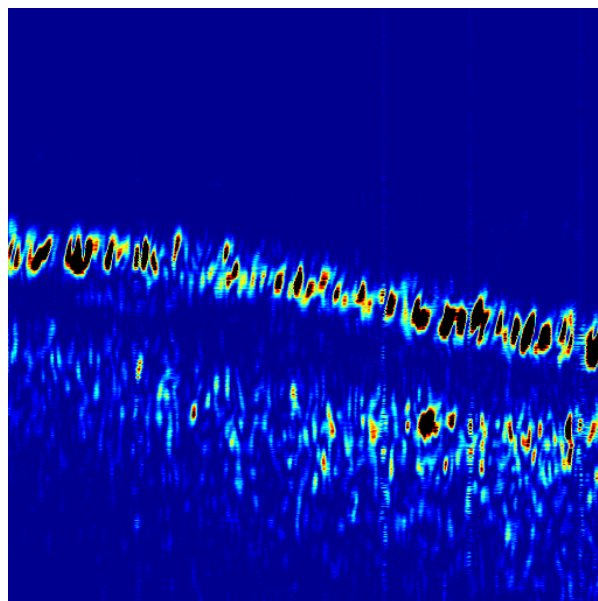


Abb. 6: 2-D-Tiefenprofil gemessen an F011/98. Länge des Profils ca. 1 mm, Tiefe ca. 512 μm .

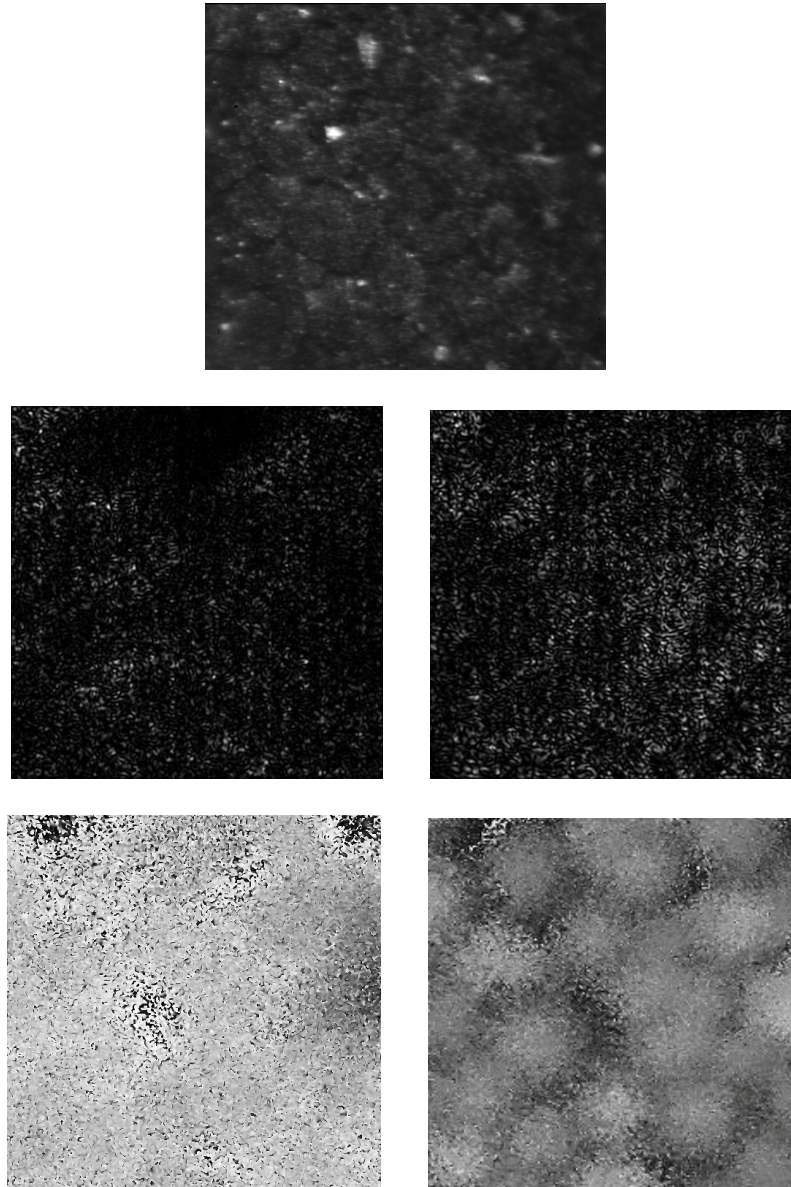


Abb. 7: Schichtenselektiven Verformungsmessung an F011/98. Oben: S/W-Bild des Messbereichs. Mitte: rekonstruierte Intensitäten, links in 100 μm Tiefe, rechts an der Oberfläche. Unten: Dazugehörige Sägezahnbilder bei einer Feuchtigkeitsänderung in der Klimakammer von 68 auf 73 % r.F.

Die dargestellten Sägezahnbilder sind entstanden bei einer Feuchtigkeitsänderung von 68% auf 73 % r.F. Das Sägezahnbild, das die Verformung der oberen Schicht darstellt, zu sehen in Abb. 7 unten rechts, zeigt eine Verformung von ca. einem halben Sägezahnstreifen. Die dabei entstehende Struktur zeigt wieder abflachende Schüsseln. Die Verformungsmessung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die mit der herkömmlichen ESPI-Methode erzielt wurden. Bei der Betrachtung des Sägezahnbildes der unteren Schicht, dargestellt in Abb. 7 unten links, ist fast keine Verformung zu erkennen. Die einzelnen Unterbereiche, die an der Oberfläche zu erkennen sind, lassen sich hier nur erahnen. In Abb. 8 ist dargestellt, was passiert, wenn sich die Oberfläche stärker verformt; hier bei einem Feuchtigkeitswechsel von 90% auf 80 % r.F. Rechts in Abb. 8 ist das Sägezahnbild der Verformungsmessung an der Oberfläche zu erkennen. Die Verformungen betragen hier bis zu einem Sägezahnstreifen. Im

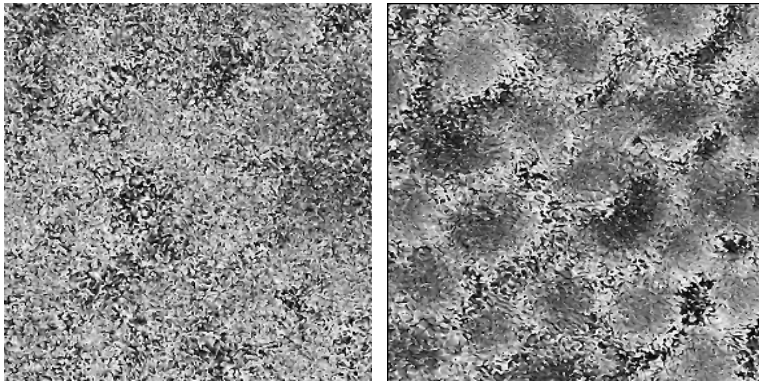


Abb. 8: Sägezahnbilder aus der gleichen Messung wie Abb. 7, jedoch bei Feuchtigkeitsänderung von 90 auf 80 % r.F. Links: In 100 µm Tiefe. Rechts: An der Oberfläche.

Verformungsbild der tieferen zweiten Schicht in Abb. 8 links ist hingegen die Verformung nur noch schwerlich zu erkennen, da die Dekorrelation recht hoch ist. Die Korrelation beträgt gerade noch 25 %.

Um dieses Problem zu umgehen, ist es notwendig, Bilder mit einer hohen Wiederholrate auszuwerten. Die Verformung kann dann in mehreren kleinen Schritten aufaddiert werden. In Abb. 9 ist der Verlauf der gesamten Messung aufgetragen. Die Sägezahnbilder, die hierfür analysiert wurden, liegen jeweils 2 Minuten auseinander. Dieser Zeitabstand lässt sich in anderen Messungen natürlich entsprechend anpassen. Die Auswertung der Verformungsmessung an der oberen Schicht ergibt eine maximale Verformung von ca. 5 µm. Dies deckt sich gut mit den Ergebnissen aus den früheren Messungen. Die Messung an der unteren Schicht ergibt eine maximale Verformung von ca. 2 µm. Dies bedeutet für die untere Schicht eine etwas geringere Verformung als für die obere Schicht, wenn berücksichtigt wird, dass die Verformung an der oberen Schicht sich ja zusammensetzt aus der Bewegung beider Schichten und somit die Bewegung der unteren Schicht beinhaltet.

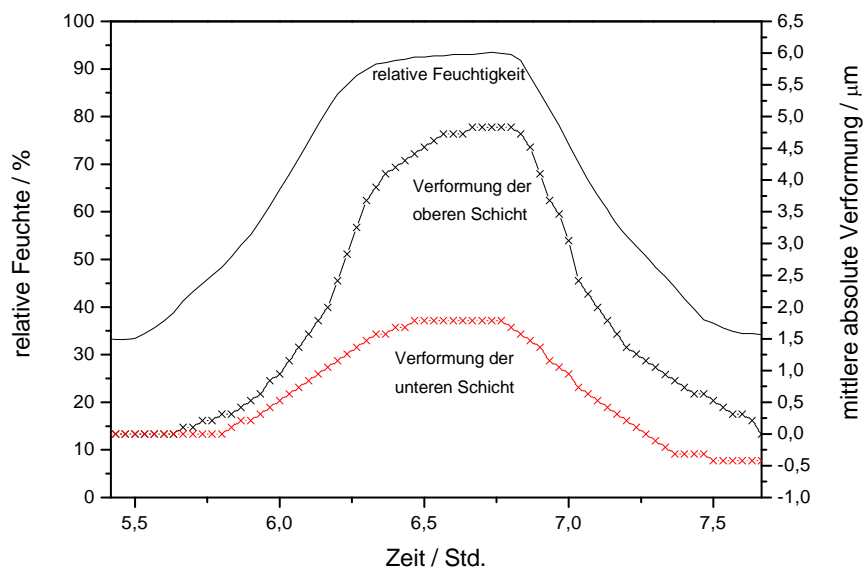


Abb. 9: Gemittelte Verformung der beiden Schichten an F011/98 über der Zeit, und in Abhängigkeit der Feuchtigkeitsänderung in der Klimakammer.

Weiterhin ist zu sehen, dass die Verformung der unteren Schicht zeitgleich mit der Verformung der oberen Schicht erfolgt. Die Lackschicht reagiert somit insgesamt recht schnell auf eine Feuchtigkeitsänderung. Dies ist ein Effekt, der so nicht unbedingt erwartet wurde. Gerade das zeitverzögerte Eindringen der Feuchtigkeit zu tieferen Schichten hin und die daraus resultierenden Spannungen wurden in einigen Szenarien als Gründe für eine Schüsselbildung angesehen. In wieweit hier bereits die vorhandenen Risse für den schnellen Ausgleich sorgen, müsste in Vergleichsmessungen an intakten Farbschichten überprüft werden.

F005/98

Weitere Untersuchungen wurden an Fragment F005/98 durchgeführt (Abb.10). Dieses mit Plex behandelte Fragment macht bisher den stabilsten Eindruck, insbesondere da dieses Fragment als einziges so behandeltes Fragment bisher keine craqueleeartige Rissstruktur im Grundierungslack aufzeigt. In einer gemeinsamen Projektsitzung wurde daher beschlossen, dieses Fragment ausführlicher zu untersuchen und insbesondere großen Feuchtigkeitsschwankungen zu unterziehen.

Als erstes wurde das Fragment auf klimabedingte Verformungen vermessen. Dazu wurde der in Abb. 10 rot markierte Bereich auf dem schwarzen Grundierungslack betrachtet, zunächst nur die Oberfläche. Der Feuchtigkeitszyklus, der hierfür verwendet wurde ist in Abb. 11 dargestellt. Er gleicht den Zyklen, die z.B. bei den Messungen an Fragment F-011/98 verwendet wurden und dort zu einer deutlich sichtbaren Schüsselbildung führten.

Als Ergebnis dieser Messung kann man festhalten, dass es während dieser Klimabeeinflussung zu keiner nennenswerten Verformung gekommen ist, lediglich eine äusserst geringe Quellung wurde detektiert. Es konnte keine Schollenbildung, noch irgendeine andere Schädigung beobachtet werden.

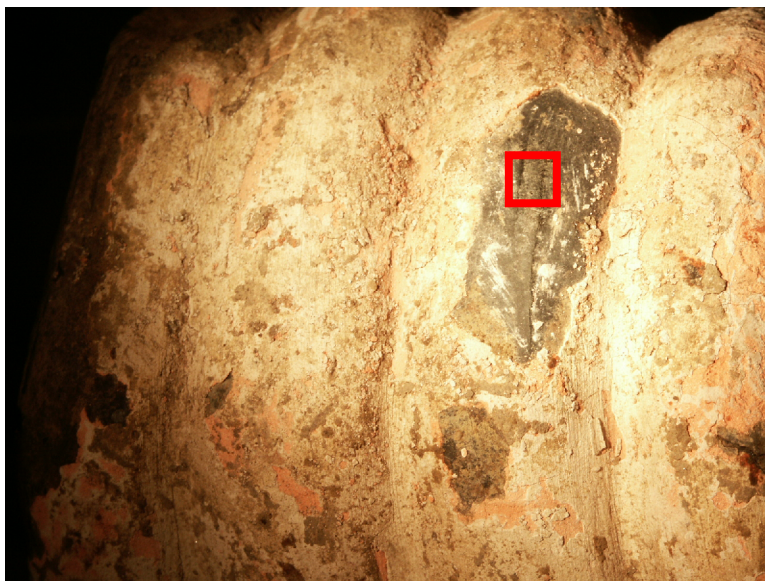


Abb. 10: Fragment F-005/98. Gemessen wurde im rot markierten Bereich (ca. 6 * 6 mm²).

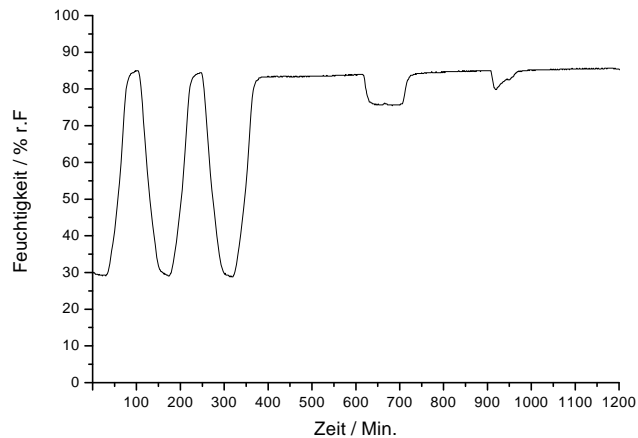


Abb.11: Erster Klimazyklus an F-005/98

In einem zweiten Schritt wurde die Probe zwei Tage lang extremen Klimawechseln mit einer maximalen Feuchte von nahezu 100 % ausgesetzt. Diese Zyklen sind in Abb. 12 dargestellt. Die Probe wurde während der Zyklen kontinuierlich visuell kontrolliert, um bei einem möglichen Auftreten von Schädigungen das Experiment sofort beenden zu können.

Nach dieser starken Beanspruchung wurde wiederum eine Verformungsmessung während eines in Abb. 11. dargestellten Klimawechsels durchgeführt. Wie bei der Messung vor der extremen Belastung, ergibt auch diese Messung keine Schädigung der Lackschicht, lediglich wieder eine geringe Quellung der Probe. Insbesondere wurde wiederum keine Rissbildung, keine Schollenbildung usw. gemessen.

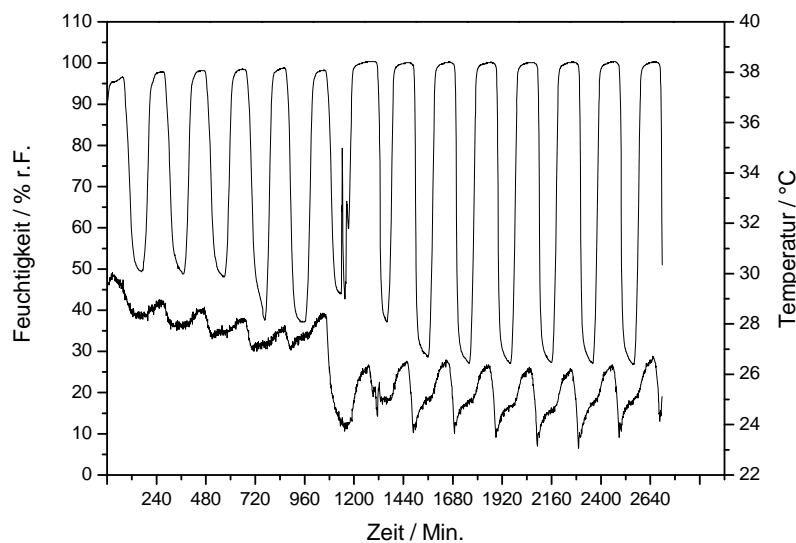


Abb.12: Klimazyklus zur extremen Beanspruchung von F-005/98

Um den Grund für das sehr stabile Verhalten weiter zu ergründen, wurde auch an diesem Fragment ein Tiefenprofil gemessen. In Abb. 13 ist ein Schnitt durch den Grundierungslack

auf Fragment dargestellt. In der Darstellung ist wiederum die Lichtintensität längs einer Linie in verschiedenen Tiefen des Objektes zu sehen. Das Ergebnis unterscheidet sich deutlich von nahezu allen anderen Messungen. Zum Vergleich sei hier auf die Abb. 6 verwiesen, die das Tiefenprofil von Fragment F011/98 zeigt. Die Oberfläche von F005/98 macht einen sehr geschlossenen Eindruck. Es ist zu erkennen, dass die Eindringtiefe des Lichtes deutlich geringer ist, als in dem Vergleichsprofil, was möglicherweise auf eine andere Materialbeschaffenheit hindeutet. Zudem kann keine Schichtung aus der tiefenaufgelösten Rückstreuintensität ermittelt werden. Da die Proben fast ausnahmslos mit einer doppelten Grundierungsschicht versehen sind, müssen diese hier entweder so dicht zusammen liegen, dass sie mit dem hier verwendeten System nicht mehr aufgelöst werden können, oder die einzelnen Schichten sind so homogen miteinander verbunden, dass es keinen messbaren Übergang gibt. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Besonderheiten der Schicht/en zumindest mit verantwortlich sind für die Stabilität der Farbschicht.

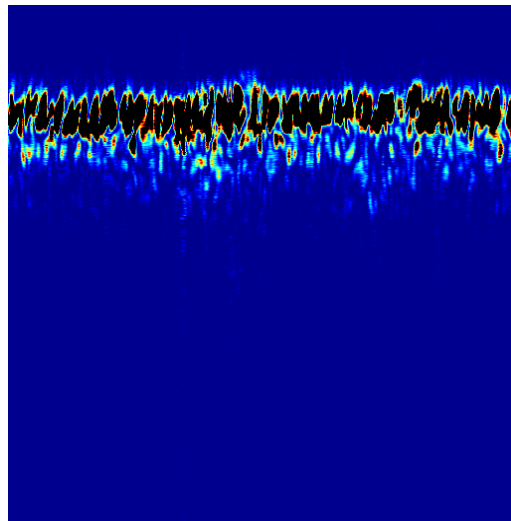


Abb.13: Querschnitt durch Fragment F-005/98 ca. 1 mm breit und 0,5 mm tief, zeigt keinen geschichteten Aufbau der Lackschicht

3 Verhalten von reinen Plexschichten

In den bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass nahezu alle Fragmente, die mit Plex behandelt wurden, nach einer gewissen Zeit craqueleeartige Rissysteme in den Farbschichten aufweisen. Um systematischer der Frage nach zu gehen, ob eine Modifikation der Plexkonzentration bzw. der Elektronenstrahlhärtung diese Schäden verhindern könnte, wurden in verschiedenen Testreihen das Verhalten von Plexschichten, die auf Glasträgern aufgebracht wurden, für den Fall unterschiedlicher Feuchtesituationen untersucht. Hierfür wurden Proben mit 80-100%iger Konzentration und 1 bis 3 Elektronenstrahlhärtungen benutzt. Es wurde schnell deutlich, dass für diese Art der Untersuchung keine interferometrische Auflösung nötig ist, sondern dass eine rein visuelle Beobachtung durch ein Lichtmikroskop völlig ausreichend ist.

Es wurden verschiedene Proben untersucht, die unterschiedliche Plexkonzentrationen aufwiesen und unterschiedliche Härtung erfahren hatten.

Die Ergebnisse waren in nahezu allen Fällen recht identisch und lassen sich wie folgt zusammen fassen: solange man es mit einem unversehrten Film zu tun hat, wenn also insbesondere keine Risse oder Ablösungen vorhanden sind, dann verhalten sich die Filme bei Feuchtigkeitswechsel äußerst stabil. Auch häufigere Wechsel im mittleren Feuchtigkeitsbereich haben keine erkennbare Auswirkung auf die Filme. Sorgt man allerdings für Feuchtigkeiten deutlich über 90 % bzw. erhöht man die Feuchtigkeit bis auf etwa 100 %, dann werden die Filme weich und dehnen sich aus. Schon in diesen Situationen kann die Dehnung dazu führen, dass der Kontakt zum Glasträger verloren geht oder dass sich Risse bilden. Wird nun die Feuchtigkeit wieder deutlich abgesenkt, so werden die Filme wieder fest und reißen ein. Ist erst mal eine Schädigung aufgetreten, d.h. sind Ablösungen oder Risse vorhanden, dann genügen schon geringe Feuchtigkeitswechsel, auch deutlich unterhalb von 90% r.F., für eine fortschreitende Schädigung. Mit anderen Worten: alle untersuchten Filme zeigten extreme Auswirkungen auch auf kleine Feuchtigkeitsänderungen, wenn sie bereits geschädigt oder mindestens einmal für eine gewisse Zeit einer Feuchtigkeit von nahezu 100% r.F. ausgesetzt worden waren. Ein signifikant unterschiedliches Verhalten der einzelnen Proben konnte nicht festgestellt werden. In Abb. 14 sind beispielhaft Aufnahmen einer Plexschicht vor und nach dem Durchlaufen einiger Feuchtezyklen mit zeitweilig sehr hoher Luftfeuchte dargestellt. Die völlige Ablösung der Schicht und die Rissbildung ist deutlich erkennbar.

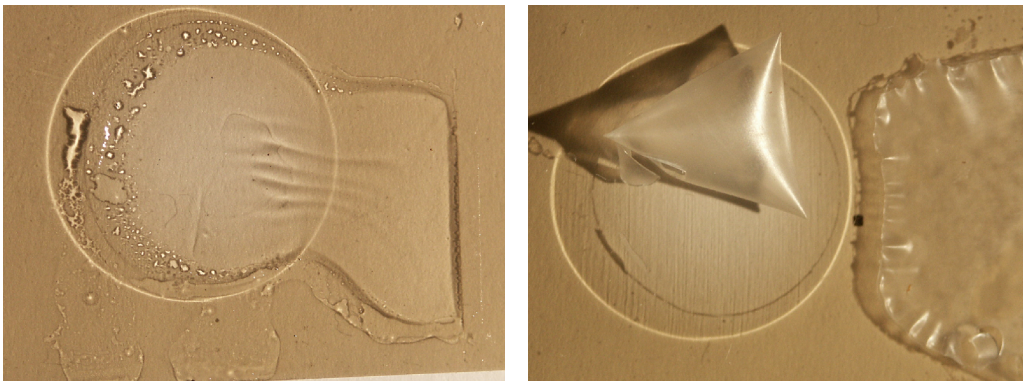


Abb. 14: Plexschichten auf Glas. Links: relativ intakter Zustand zu Beginn; rechts: Zustand nach einigen Feuchtezyklen mit zeitweiliger hoher Luftfeuchte.

4 Zusammenfassung

Die Messungen mit dem neuentwickelten LCSI-Verfahren haben gezeigt, dass die erweiterten Detektionsmöglichkeiten Informationen liefern können, die bislang so nicht zugänglich waren. So kann in den meisten Fällen die Struktur der Farbschichten, d.h. die Existenz, der Verlauf und die Stärke von Farbschichten auf den Terrakottafragmenten gemessen werden, ohne dass die Farbschichten in irgendeiner Form beschädigt bzw. geschnitten werden müssen. In einzelnen Fällen scheint auch die Identifikation von Ablösungen oder Blasenbildung zwischen den Schichten identifizierbar zu sein.

Weiterhin können nunmehr die Mikrobewegungen der einzelnen Farbschichten, z.B. aufgrund von hygri-scher Belastung, mit hoher Auflösung vermessen werden. Dies wurde an einem Fragment über einen gesamten Feuchtezyklus demonstriert. Im Ergebnis zeigte sich, dass beide Schichten ohne Zeitverzug zueinander auf die Zunahme der Luftfeuchte reagierten, was so nicht ganz erwartet worden war.

Schließlich haben die Beobachtung an Plexschichten auf Glasträger gezeigt, dass diese Schichten selbst spätestens nach einer Vorschädigung doch sehr deutlich auf Feuchteänderungen reagieren und bei anschließenden Trocknungsphasen vom Untergrund ablösen und einreißen. Diese Beobachtungen sollten unbedingt unter Variation von Konzentration und Här- tungsgrad weitergeführt werden.

Literatur

- /1/ Kraft, A.: "Speckle-Messtechniken mit unterschiedlicher Kohärenz zur Diagnostik des mechanischen Verhaltens geschichteter historischer Farbaufträge auf Kulturgütern", Dissertation, Universität Oldenburg, Fakultät V, Institut für Physik, Oldenburg, 2003
- /2/ Gülker, G.; Hinsch, K. D.; Kraft, A.: Low-coherence ESPI in the investigation of ancient Terracotta warriors, Proc. Speckle Metrology (2003), Trondheim (in print)
- /3/ Gülker, G.; Hinsch K. D.; Kraft, A.: Deformation monitoring on ancient terracotta warriors by microscopic TV-holography, Opt. Las. Eng. 36.5, (2001) 501-513

Untersuchung zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI

A. El Jarad, G. Gülker, AG Angewandte Optik, Institut für Physik, Fakultät V,
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

1 Einleitung

Dieser Bericht behandelt Untersuchungen zum Verformungsverhalten verschiedener Festigerkombinationen aufgebracht auf Glasträger während eines definierten Feuchteverlaufs der Umgebungsluft in einer Klimakammer. Die Festiger unterscheiden sich zunächst in dem verwendeten Quervernetzer (Ethylenglycoldimethacrylat EG-DMA, Tri- und Polyethylenglycoldimethacrylat TEG-DMA bzw. PEG-DMA) und damit in der Länge der entstehenden Querverbindungen, wobei längere Quervernetzer die Flexibilität des Festigers erhöhen. Ferner wurde bei den Proben der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat HEMA und Wasser variiert. Alle Proben sind unter gleichen Bedingungen (1 MeV, 2 mA, 60 kGy) unter dem Elektronenstrahl gehärtet worden. Die genaue Liste der Proben ist im Anhang A zu finden.

Während der Messungen befinden sich die Proben in einer kleinen Klimakammer, in der die relative Luftfeuchte definiert eingestellt werden kann. Alle Proben werden bei konstanter Lufttemperatur von etwa 21°C zunächst einem nahezu identischen Feuchtezyklus ausgesetzt, wobei die minimale Feuchte bei etwa 30% r.F. und die maximale Feuchtigkeit bei etwa 85% r.F. liegt. Es werden somit ‚natürliche‘ Feuchtebedingungen simuliert, wie sie auch vor Ort im Museum auftreten. Abschließend werden die Proben einem ‚unnatürlichen‘ Härtetest unterzogen, wobei die Luftfeuchte bis ca. 95% r.F. erhöht und danach bis auf 10% r.F. abgesenkt wird. Diese Luftfeuchtevariationen sollten so in den Grabanlagen und im Museum nicht auftretend.

Die aufgrund der Feuchteänderungen auftretenden Verformungen wurden mit dem Verfahren der Elektronischen Specklemuster Interferometrie (ESPI), auch Videoholografie genannt, registriert.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen sollen folgende Sachverhalte geklärt werden.

- 1) Können rein visuelle Unterschiede im Verhalten der unterschiedlichen Proben festgestellt werden.
- 2) Können signifikante Unterschiede im Verformungsverhalten während eines ‚natürlichen‘ Klimawechsels bei den Proben erkannt werden.
- 3) Kommt es während eines ‚natürlichen‘ Klimawechsels zu Rissbildungen bei den Proben.
- 4) Kommt es während eines ‚unnatürlichen‘ Klimawechsels zu Rissbildungen bei den Proben.

Hauptaugenmerk sollte dabei auf die Festiger mit EG-DMA mit 20 % Wasseranteil gelegt werden, da erwartet wird, dass diese Festigerkombination kein Rissbildungen zeigen sollte und geringe Neigung zur Ausbildung von Glanzflecken aufweist.

Die Untersuchungsergebnisse sollen eine Hilfestellung geben bei der Wahl des optimalsten Festigers. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um Festiger aufgebracht auf Glasträger handelt.

Inwieweit sich die Untersuchungsergebnisse auf den Fall der eigentlichen Anwendung des Festigers übertragen lassen, ist unklar. Denn zu einem hat Glas natürlich ganz andere Eigenschaften als Terrakotta und zum anderen lässt sich wenig über Fixierung der Lackschichten aussagen. Es können jedoch Aussagen getroffen werden über eine mögliche Schädigung der Lackschichten durch den Festiger, sofern dieser auf Feuchteänderung mit stark inhomogener Ausdehnung reagiert. Sollte es bei einer Feuchteänderung zu einer Rissbildung auf dem Festiger kommen, ist dies ebenfalls ein deutliches Indiz für eine mögliche Schädigung durch den Festiger.

2 Visuelle Betrachtung der Proben mit dem Auge und unter dem Mikroskop

Mit dem Auge

Schon bei der rein visuellen Betrachtung mit dem Auge lassen sich deutliche Unterschiede bei den Proben erkennen. Für die Deutung der Messergebnisse in den weiteren Untersuchungen ist eine visuelle Betrachtung deshalb ein wichtiger Grundstein. Alle Proben weisen einen stark variierenden Dickenverlauf des Festigers auf. Zum Rand hin werden die Festiger immer

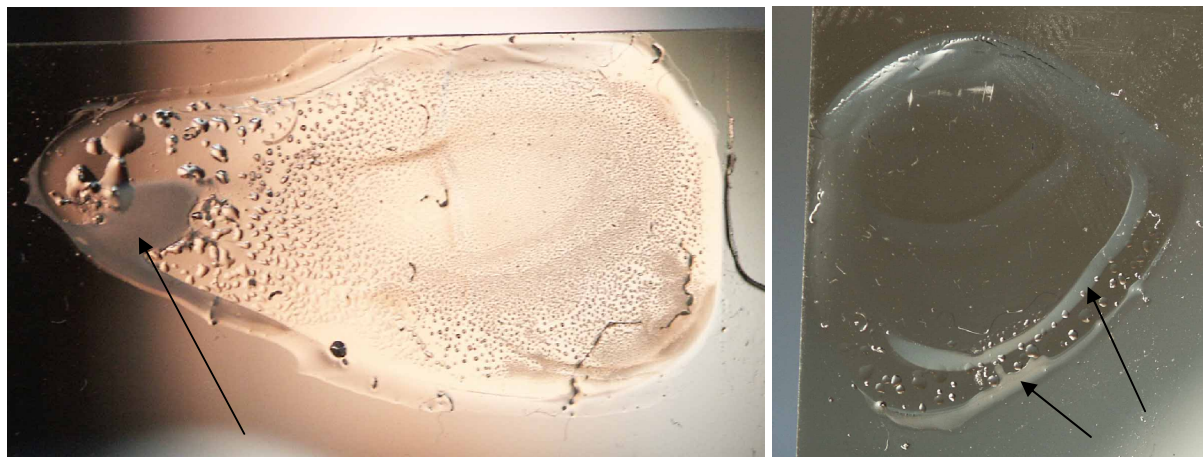


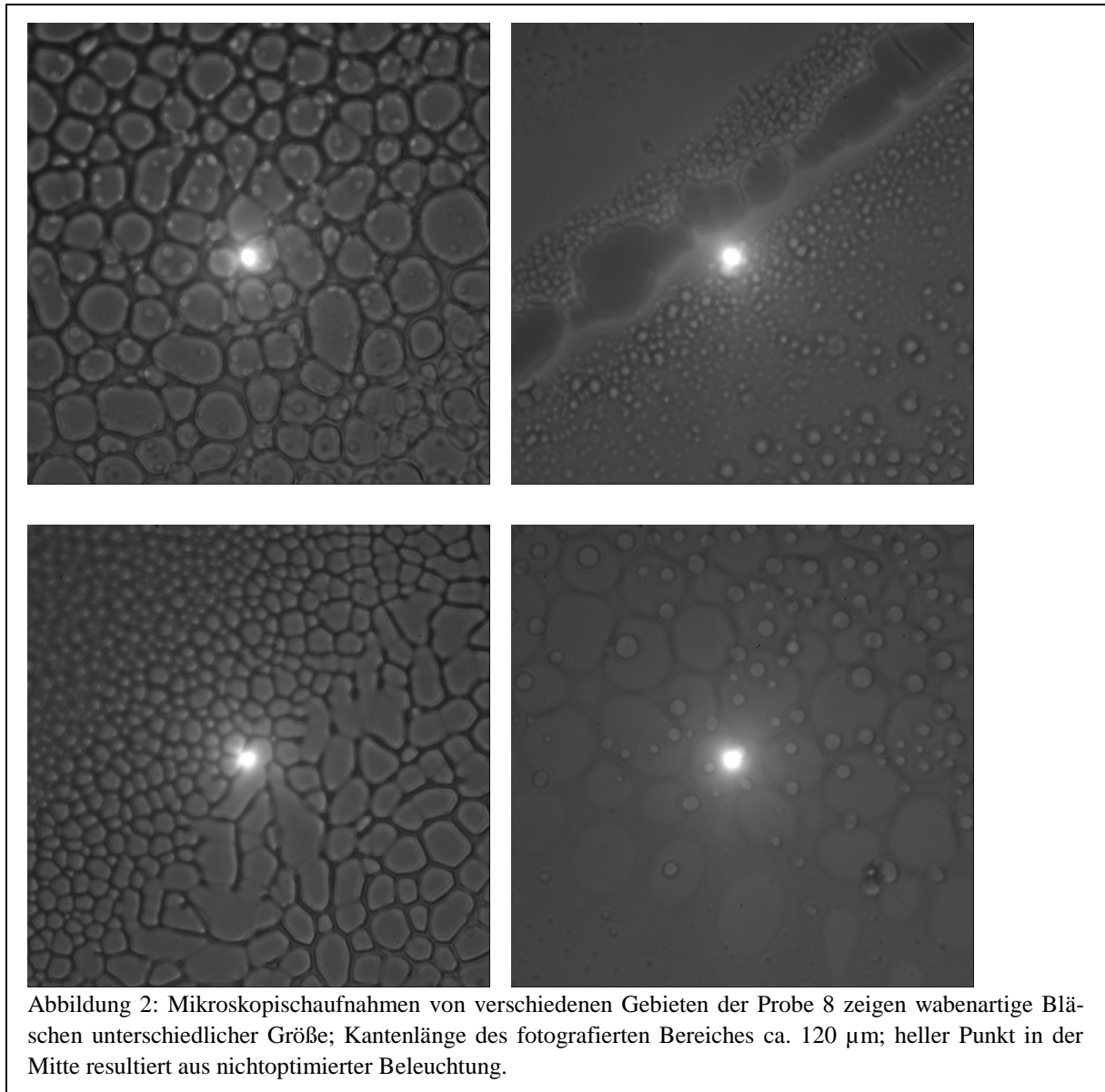
Abbildung 1: Fotos von den Proben 7 (links) und 8 (rechts), Pfeile Kennzeichnen die Eintrübungen

dünnere. Außerdem finden sich auf allen Proben Stufen zwischen unterschiedlich dicken Schichten. Diese sind mit dem starken Luftstrom während der Aushärtung zu erklären. Weiterhin findet man in den Proben unterschiedlich viele Fremdpartikel (Härchen, Staub, usw.).

Sämtliche Proben mit TEG-DMA weisen eine deutliche Trübung auf. Diese findet sich entweder im ganzen Festiger oder auch nur in Untergebieten. Beispielhaft sind in der Abbildung 1 Fotos der Proben 7 und 8 gezeigt. Außer den Eintrübungen erkennt man Bläschen unterschiedlicher Größe. Die größeren Bläschen finden sich auch auf anderen Proben, hauptsächlich aber bei den Proben mit TEG-DMA. Mit dem Auge erkennt man bei den Festigern mit EG-DMA keine Bläschen.

Unter dem Mikroskop

Zur genaueren Untersuchung der Bläschen in den Proben wurden mikroskopische Betrachtungen durchgeführt. Hierbei kam ein Lichtmikroskop mit verschiedenen Mikroskopobjektiven zum Einsatz. Die erkennbare Trübung in den TEG-DMA-Proben stellt sich als feines Bläschenmuster dar. Diese Bläschen sind wie ein Wabenmuster angeordnet. Die Größe der Blä



schen variiert über der Probe stark, so dass die Bläschen teilweise mit dem Auge klar erkannt werden können. Teilweise findet man solche Wabenstrukturen in zwei Schichten über einander. Eine kleine Auswahl an mikroskopischen Weißlichtaufnahmen ist in Abb. 2 dargestellt. Wie auch bei der Betrachtung mit dem Auge zeigt sich, dass die größte Bläschenbildung bei den Proben mit TEG-DMA und die geringste bei denen mit EG-DMA zu finden ist. Ob und welchen Einfluss die Bläschen auf die Eigenschaften der Festiger hat, konnte anhand der Untersuchungen nicht geklärt werden. Auch ist nicht bekannt, was zur Bildung der Bläschen geführt hat.

3 Interferometrische Verformungsmessungen mittels ESPI

Zur Messung von Verformungen an den auf Glasträgern aufgetragenen Festigern wird ein ESPI-Aufbau verwendet, bei dem die Beleuchtung und Beobachtung in Durchlicht stattfindet. Die prinzipielle Funktionsweise des ESPI-Verfahrens ist in den zurückliegenden Berichten ausführlich erklärt worden und wird daher als bekannt vorausgesetzt. Üblicherweise wird das Verfahren in einer Auflichtanordnung benutzt, so dass die Messinformation aus der Weglängenänderung des von der Probenoberfläche zurück gestreuten Lichtfeldes ermittelt wird. D.h., hebt oder senkt sich die Probenoberfläche aufgrund von Quellung oder Schrumpfung, so re-

sultiert dies in einer Weglängenänderung des Laserlichtes und kann entsprechend registriert werden. Zur Erinnerung: Die ESPI-Ergebnisbilder zeigen in solchen Fällen Streifenmuster, die einen sägezahnförmigen Intensitätsverlauf haben. Diese Sägezahnstreifen oder auch Phasensubtraktionsbilder modulo 2π verbinden Objektgebiete, die die gleiche Verformung erfahren haben. Der Verformungsunterschied zwischen zwei benachbarten Streifen hängt von der Wellenlänge des benutzten Lasers und von der Geometrie der Beleuchtung und Beobachtung ab und ist in der Größenordnung der Wellenlänge. Aus der Farbfolge der Sägezahnstreifen kann die Richtung der Verformung bestimmt werden.

In dieser Durchlichtanordnung erfährt das Laserlicht eine Änderung des optischen Weges, falls sich eine Dickenänderung und/oder eine Brechungsindexänderung des Festigers durch die Wasseraufnahme während der Klimatisierung einstellt. Da diese beiden Einflüsse nicht von einander getrennt werden können, ist es so nicht einfach möglich, die tatsächlich stattgefundenene Verformung genau zu quantifizieren. In einer einfachen Abschätzung kann man jedoch davon ausgehen, dass der Brechungsindex des Festigers bei 1,5 liegt und sich nur sehr geringfügig ändert, so dass der Haupteinfluss aus der Dickenänderung stammt. Mit dieser Annahme und mit der Wellenlänge des benutzten Nd:YAG-Lasers von 532 nm, entspricht ein Sägezahnstreifen ca. 1 μm Relativverformung. Weitere Erläuterungen zum Berechnungsweg für den Verformungsunterschied zwischen zwei benachbarten Sägezahnstreifen ist im Anhang B zu finden.

Die Farbabfolge in den Sägezahnstreifen ist so gewählt, dass die Dickenzunahme von weiß über grau nach schwarz ansteigt. Die Größe der jeweiligen Untersuchungsbereiche beträgt ca. 1 cm^2 . Vorwiegend sind diese Objektbereiche so gewählt worden, dass sich im Gesichtsfeld ein Rand des gehärteten Festigers befindet und erkennbare Sprünge in der Dicke aufweist.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, befindet sich der Probekörper während der Messung in einer Klimabox, in welche Luft einer bestimmten Temperatur und Feuchte geleitet wird. Es wird nur die Luftfeuchte variiert. Die Temperatur wird auf Raumtemperatur gesetzt. Ein typischer Zyklus variiert zwischen ca. 30 und 85% rel. Feuchte.

3.0 Nullmessung auf Glasträger

Um sicher zu stellen, dass nur das Verhalten des Festigers gemessen wird, wird zu Beginn eine Nullmessung an einer beliebigen Probe durchgeführt. Dazu wird nur der Glasträger vermessen, also ein Beobachtungsbereich gewählt, wo kein Festiger zu finden ist. Während der Messung wird ein Klimazyklus gefahren, wie er in Abbildung 3 dargestellt ist. Wie bei allen weiteren Messungen auch, wird jede Minute ein Bild aufgenommen. Die im weiteren angegebenen Bildnummern entsprechen daher den jeweiligen Minuten auf der Abzisse der Feuchtegraphen.

Verformungen:

Im Beobachtungsbereich treten erwartungsgemäß keine Verformungen auf. Für alle nachfolgenden Messungen kann daher ein Systemfehler ausgeschlossen werden.

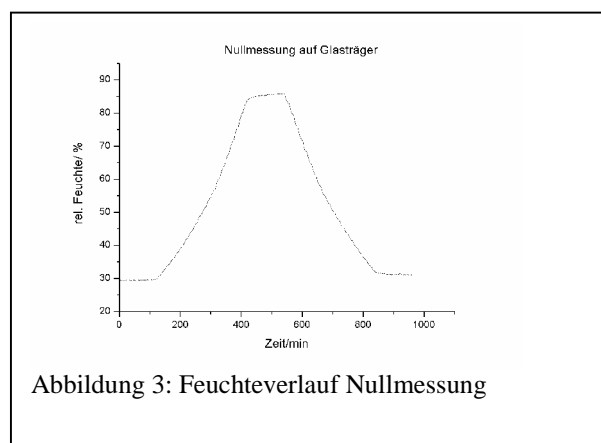


Abbildung 3: Feuchteverlauf Nullmessung

3.1 Messung an Probe 1

Festiger:

5% EG-DMA, 95% HEMA, 80% Festiger
Feuchtezyklus wie in Abb. 4 dargestellt.

Bildbereich: siehe Abb.5 (l.o.); links im Beobachtungsbereich befindet sich, schwer erkennbar, der Rand des Festigers.

Verformungen:

Die Verformung startet schon bei ca. 42% r.F. Die maximale Relativverformung von ca. 15 μm lässt sich bei maximaler Feuchte nach etwa 500 Minuten feststellen. Dies ist im Phasensubtraktionsbild in Abb. 5 (r.o.) zu sehen. Die Verformungen, die zwischen der 405. und 435. Minute aufgetreten sind, sind in Abb.5 (l.u.) zu sehen. Die Verformungen beginnen am Rand des Festigers und ziehen sich dann in die Innenbereiche vor. Es bildet sich eine kreisförmige Struktur aus. Diese entspricht in etwa der Dickenstruktur des Festigers auf dem Glasträger. Der Verformungsunterschied lässt sich gut mit der Dickenstruktur des Beobachtungsbereiches in Einklang bringen. Am Ende des Messzyklus bleibt eine Restverformung zum Startzeitpunkt (Abb.5 (r.u.)). Dies deutet darauf hin, dass die Austrocknungsphase nicht beendet ist. Von Untersuchungen an gefestigten Originalfragmenten ist bekannt, dass diese Phase mehrere Wochen oder Monate dauern kann.

Während des Feuchtezyklus entstehen keine Risse auf dem Festiger.

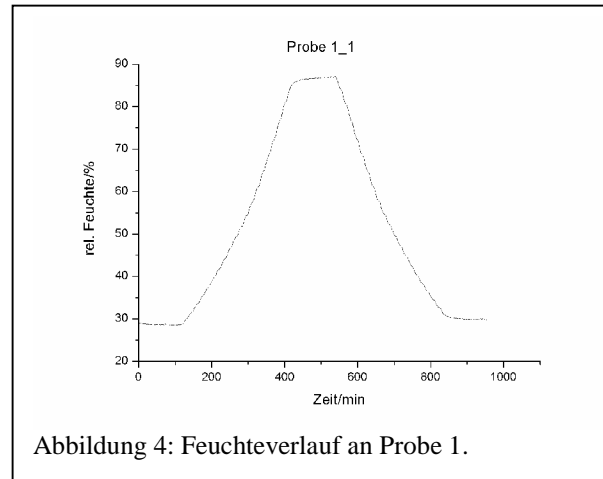


Abbildung 4: Feuchteverlauf an Probe 1.

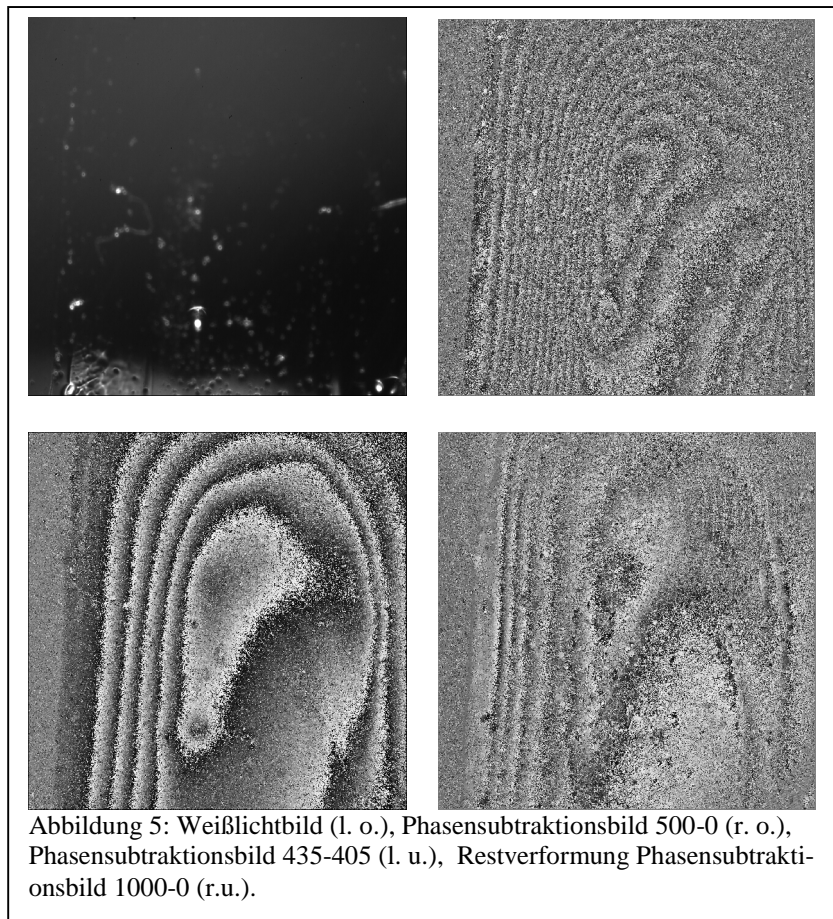


Abbildung 5: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 435-405 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

3.2 Messung an Probe 2

Festiger:

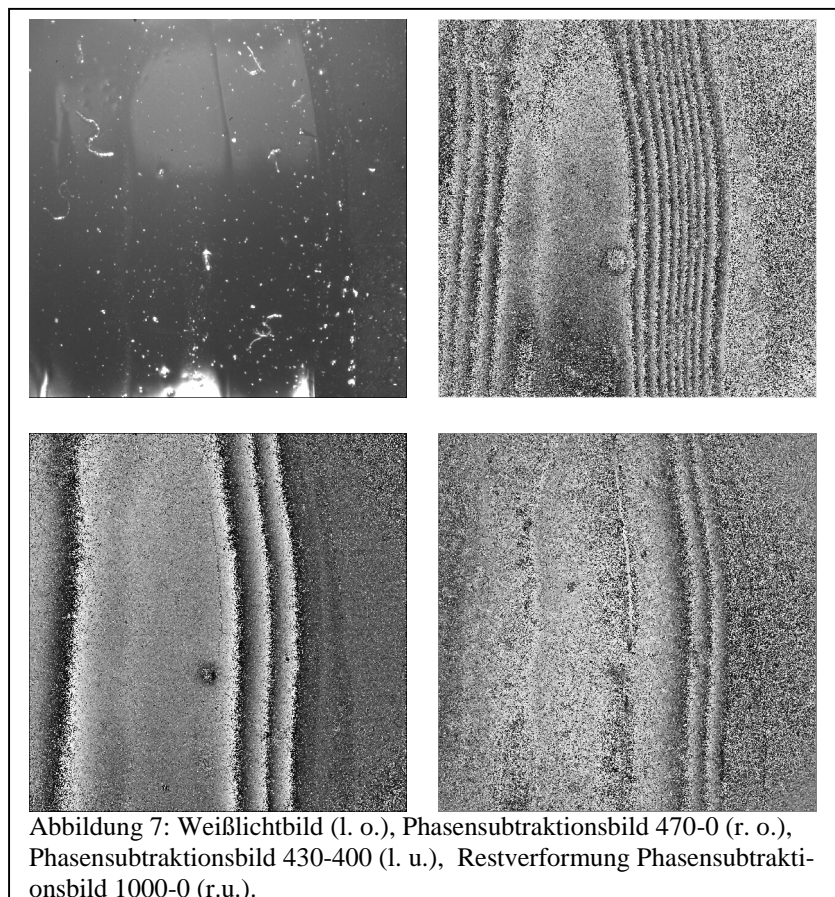
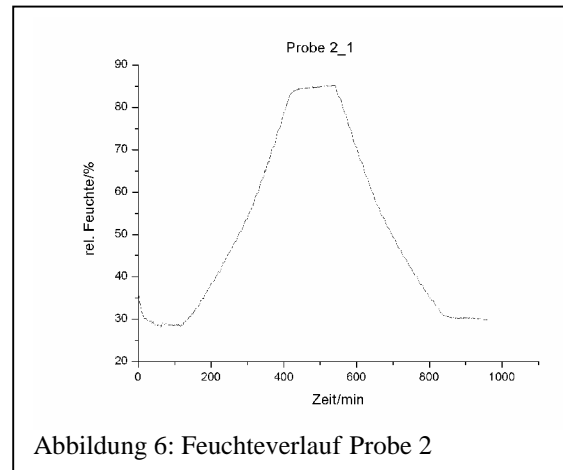
10% EG-DMA, 90% HEMA, 80% Festiger
Feuchtezyklus wie in Abb. 7 dargestellt.

Bildbereich: siehe Abb.6 (l.o.); rechts liegt der Rand des Festigers. Bildmittig und links ist jeweils eine Kante parallel zum Rand zu erkennen.

Verformungen:

Erste Verformungen sind wieder ab ca. 42% r.F. zu erkennen. Die maximale Verformung von ca. 10 μm tritt bei der maximalen Feuchte auf, siehe Abb. 7 (r.o.). Der Abb.7 ist zu entnehmen, dass direkt am Rand keine Verformungen auftreten. Erst nach 1-2 mm beginnen starke Relativverformungen. Zwischen den beiden Kanten bildet sich ein Plateau, welches stärker zu quellen scheint, als die Bereiche rechts und links davon. Nach Beendigung der Messung bleibt eine Restverformung von mehreren Mikrometern auf der rechten Seite während die linke Seite in den ursprünglichen Zustand zurückgegangen ist. Die verbleibende Restverformung hat die entgegengesetzte Richtung (zu erkennen an der Richtung der Sägezahnstreifen), wie die Verformung bei Feuchteaufnahme. Dies bedeutet vermutlich, dass die Feuchtigkeit aus dem mittleren Bereich schneller herausgegangen ist als bei den seitlichen Bereichen.

Ungefähr bildmittig befindet sich eine rundliche Störung, vermutlich eine Vertiefung (Loch) im Festiger, wo eine lokal völlig andere Verformung stattgefunden hat.



3.3 Messung an Probe 3

Festiger:

15% EG-DMA, 85% HEMA, 80%

Feuchtezyklus wie in Abbildung 8 zu sehen.

Bildbereich:

Links und rechts im Bildbereich ist der Rand des Festigers zu sehen.

Verformungen:

Erste Verformungen sind wieder ab ca. 42% r.F. zu erkennen. Die maximale Verformung tritt wieder bei der maximalen Feuchte auf. Während der Messung tauchen recht plötzlich enge Streifen am linken Bildrand auf. Diese Verformung wandert bis zur Bildmitte, danach beginnt die Rückverformung. Wie in der Abbildung 9 links zu sehen, beträgt die maximale Relativverformung ca. 12 μm auf einer Länge von ca. 300 μm . Es bleibt eine schwache Restverformung am Ende des Zyklus (siehe Abbildung 9 rechts).

Auffällig: Während im linken Bildteil starke Verformungen stattfinden, passiert im rechten Teil fast nichts, dort sind erst bei der Feuchtereduktion leichte Verformungen sichtbar.

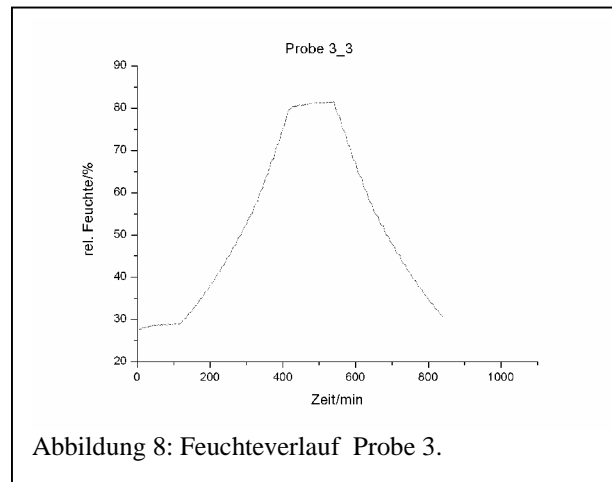


Abbildung 8: Feuchteverlauf Probe 3.

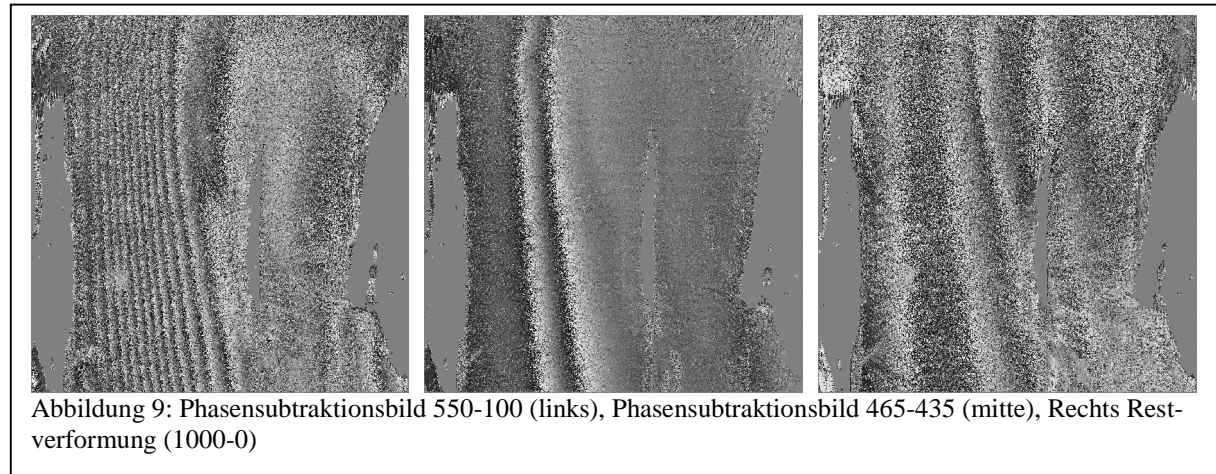


Abbildung 9: Phasensubtraktionsbild 550-100 (links), Phasensubtraktionsbild 465-435 (mitte), Rechts Restverformung (1000-0)

3.4 Messung an Probe 4

Festiger:

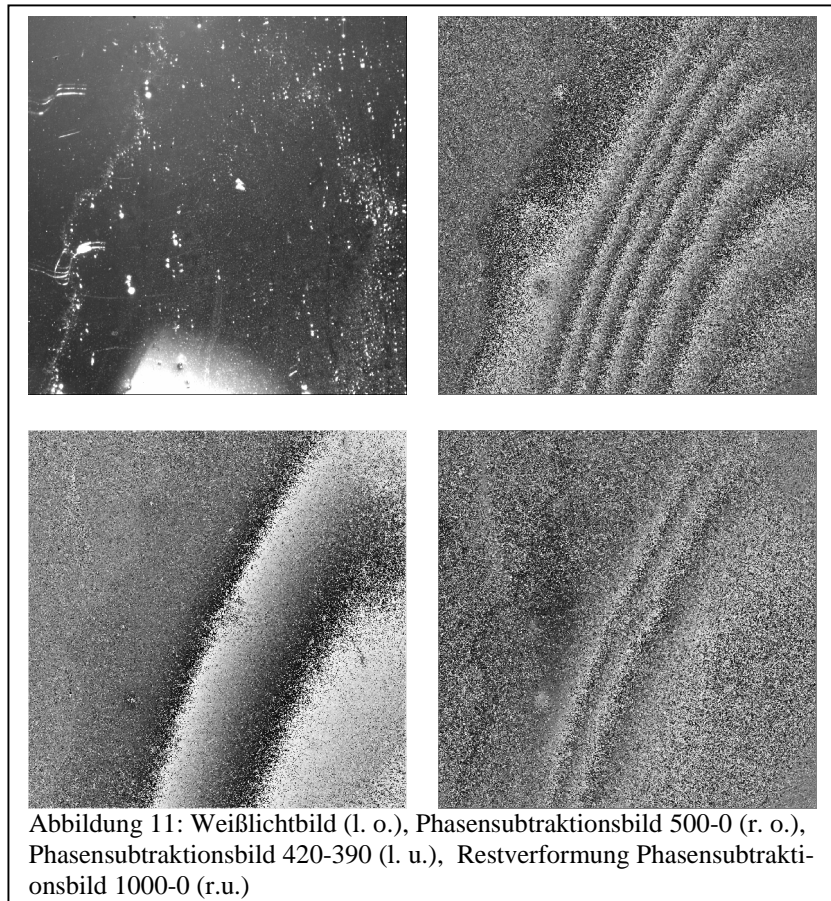
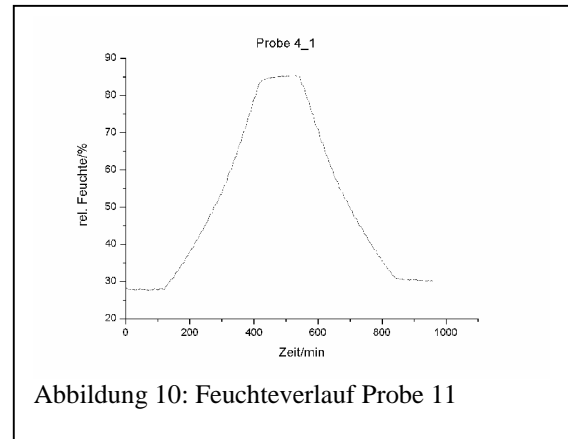
20% EG-DMA, 80% HEMA, 80% Festiger

Feuchtezyklus wie in Abb. 10 zu sehen.

Bildbereich: siehe Abb.11 (l.o.); links ist der Rand des Festigers zu sehen.

Verformungen:

Die Verformungen beginnen bei ca. 42% r.F. Die maximale Verformung liegt bei der maximalen Feuchte (Abb. 11 (r.o.)), sie beträgt ca. 6 μm . Die Verformung findet auf dem gesamten Ausschnitt statt. In einem schmalen Streifen bleibt eine Restverformung. Diese hat die umgekehrte Richtung, wie die eigentliche Verformung während der Feuchteaufnahme (siehe auch Messung an Probe 2).



3.5 Messung an Probe 6

Festiger:

10% TEG-DMA, 90% HEMA, 80% Festiger

Feuchtezyklus:

Der Feuchteverlauf ist in Abb. 12 dargestellt. Dieser Zyklus weicht von den anderen ab. Hier wurde ein langsamerer, dafür aber längerer Zyklus gefahren, um die Reaktionszeit der Festiger besser beobachten zu können.

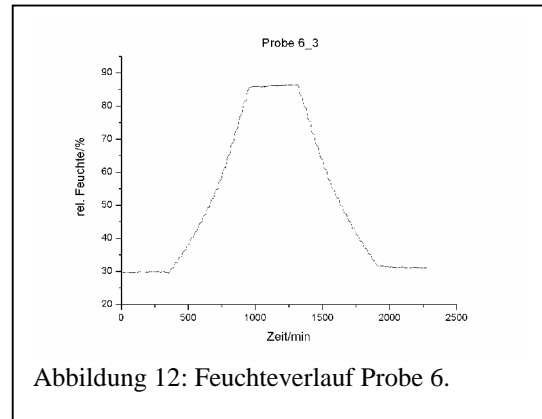


Abbildung 12: Feuchteverlauf Probe 6.

Bildbereich: siehe Abb. 13 links; rechts im Bildbereich ist der Rand des Festigers zu sehen, während links oben sowie links unten Bereiche zu sein scheinen, wo sich die Festigerdicke ändert. Wie auch im Weißlichtbild (Abb. 13 links) zu sehen, findet man im gesamten Bildbereich des Festigers Bläschen.

Verformungen:

Erste Verformungen sind schon bei ca. 35% r. F. erkennbar. Die maximale Verformung (siehe Abbildung 13 mitte) wird bei maximaler Feuchte nach etwa 950 Minuten erreicht. Danach ziehen aber die Bereiche weiter Wasser. Nach insgesamt 1400 min ist ein Nullzustand erreicht, d.h., es gibt keine Relativverformungen mehr zum Startbild. Beim Absenken der Feuchte werden unterhalb von ca. 40% r. F. keine Relativverformungen mehr detektiert.

Die Verformungen im Randbereich des Festigers besitzen einen sehr viel größeren Gradienten, als in den anderen Messungen. Es bleibt wiederum eine deutliche Restverformung am Ende der Messung. Diese besitzt die umgekehrte Richtung zur Verformung bei Feuchteaufnahme.

Aus dieser Messung wird klar, wie träge die Festiger gegenüber Feuchteaufnahme sind. Viele Stunden und wahrscheinlich auch Tage nach Erreichen der eingestellten Feuchte findet immer noch eine Wasseraufnahme statt. Diese Feststellung muss bei den Schlussfolgerungen aus allen übrigen Messungen geeignet berücksichtigt werden, da aufgrund der relativ kurzen Feuchtezyklen aller anderen Messungen in aller Regel nicht der Gleichgewichtszustand zwischen Probe und Umgebung erreicht wird.

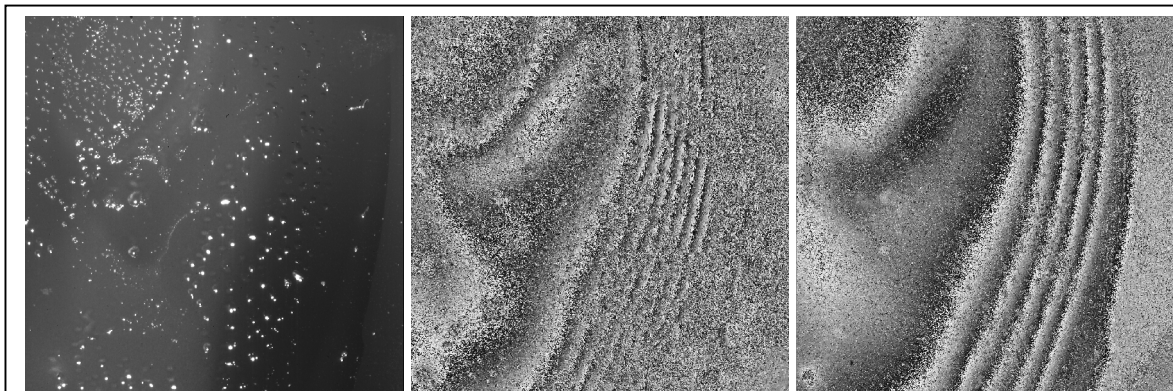


Abbildung 13: Weißlichtbild (links), Phasensubtraktionsbild 950-0 (mitte), Phasensubtraktionsbild 1300-1200 (rechts).

3.6 Messung an Probe 13

Festiger:

5% EG-DMA, 95% HEMA, 100% Festiger

Feuchtezyklus wie in Abbildung 14 zu sehen.

Bildbereich: Abb. 15 (l.o.); rechts im Bildbereich befindet sich die Kante des Festigers, links zwei kleine Bereiche mit Bläschen bzw. Verunreinigungen im Festiger. Im rechten Bildbereich ist eine klare Stufe zu erkennen. Diese trennt eine dickere Schicht Festiger von einer dünneren.

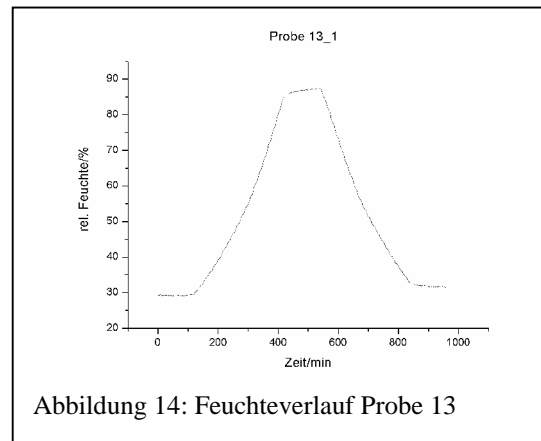


Abbildung 14: Feuchteverlauf Probe 13

Verformungen:

Erste Verformungen beginnen erst bei ca. 80% r. F. Dies ist wesentlich später als bei den anderen Messungen. Die maximale Verformung liegt bei maximaler Feuchte nach ca. 500 Minuten. Die Verformungen finden hauptsächlich im linken Teil der Probe statt (siehe Abbildung 15). Als Grenze zeigt sich die Stufe. Rechts von dieser sind keine Verformungen detektierbar. Links tritt eine maximale Relativverformung von ca. 4 μm auf. Die runde Struktur kommt von einer Stelle mit Verunreinigung bzw. Bläschen im Festiger. Es bleibt eine kleine Restverformung.

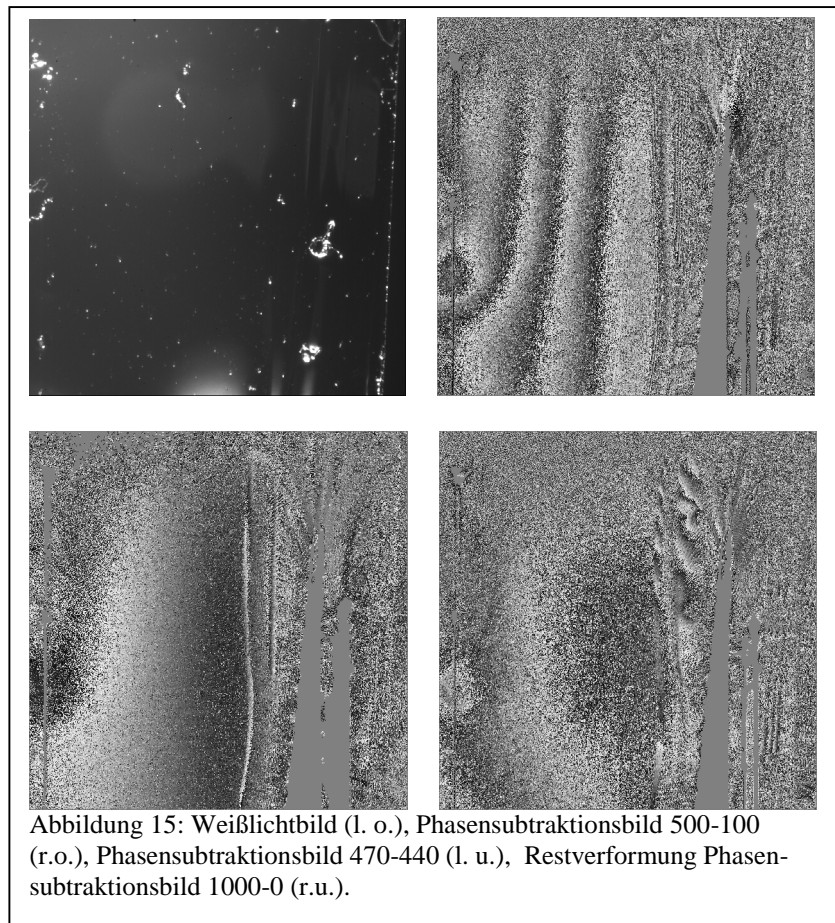


Abbildung 15: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-100 (r.o.), Phasensubtraktionsbild 470-440 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

3.7 Messung an Probe 14

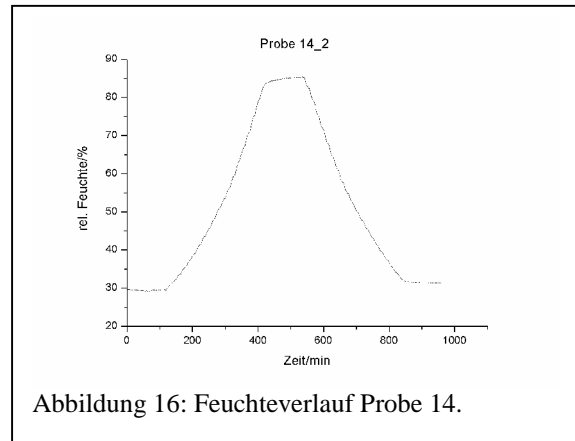
Festiger:

10% EG-DMA, 90% HEMA, 100% Festiger

Feuchtezyklus:

Feuchtezyklus zwischen ca. 28% und 85% r.F. wie in der Abbildung 16 dargestellt.

Bildbereich: Abb. 17 (l.o.); der Rand des Festigers befindet sich rechts. Innerhalb des Bildbereiches befinden sich zwei Stufen.

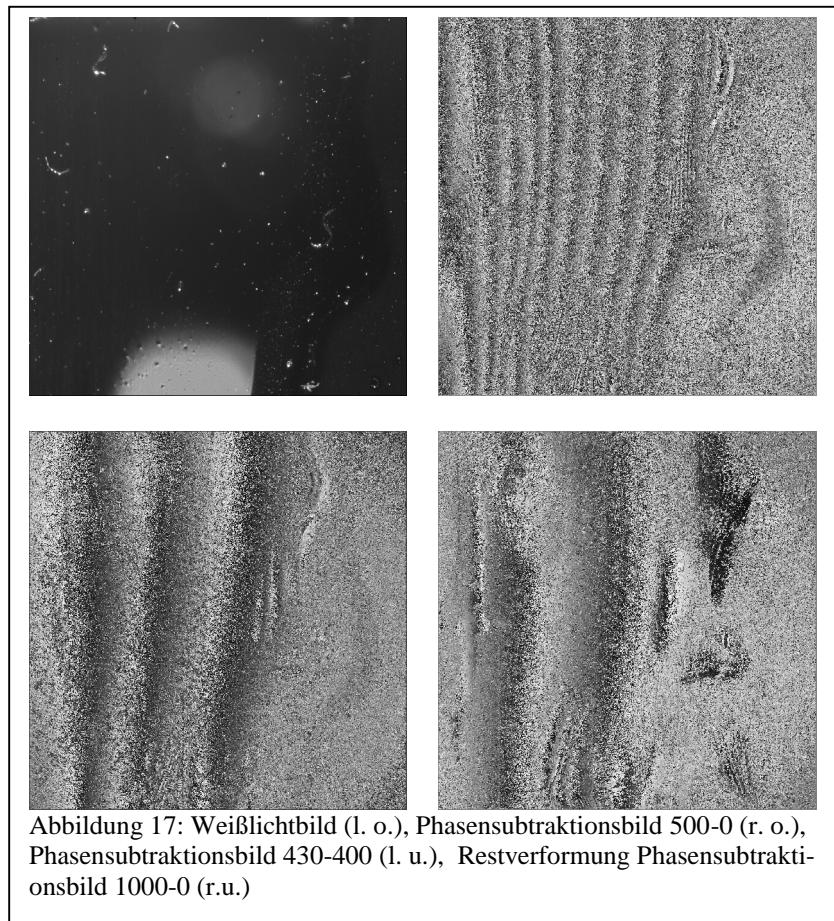


Verformungen:

Die Verformungen beginnen bei ca. 50% r.F. Die maximale Verformung tritt bei der maximalen Feuchte nach ca. 500 Minuten auf.

Die Verformungen finden hauptsächlich im linken Bildbereich statt. Die maximale Relativverformung beträgt ca. 10 μm (siehe Abb. 17 (r.o.)). Am Ende des Messzyklus bleibt eine kleine Restverformung zum Startbild.

Zwei Wochen nach der Messung (in dieser Zeit wurde die Probe bei Raumklima gelagert) weist die Probe Risse auf. Wann diese genau entstanden sind, ist jedoch unklar. Die Probe wurde jedoch keinem unnatürlichen Klima ausgesetzt, sondern lediglich dem ziemlich konstanten Laborklima von ca. 21°C und ca. 50% r.F.



3.8 Messung an Probe 15

Festiger:

15% EG-DMA, 85% HEMA, 100% Festiger

Feuchtezyklus wie in Abbildung 18 zu sehen.

Bildbereich: Abb. 19 (l.o.); der Rand des Festigers befindet sich links im Bildbereich. Es folgen mehrere Millimeter sehr dünnen Festigers, bevor ein Sprung zu einer dickeren Schicht folgt. Am rechten Bildrand ist dann noch ein weiterer Sprung in der Dicke vorhanden.

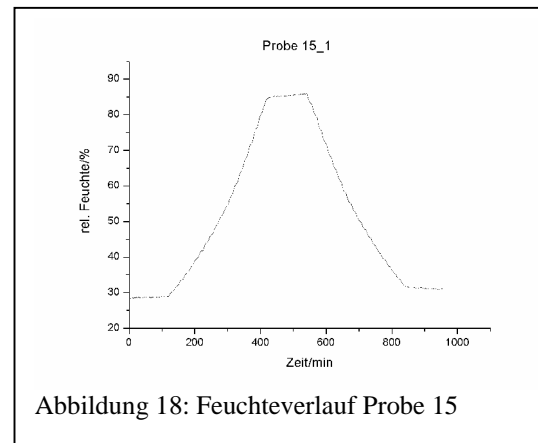


Abbildung 18: Feuchteverlauf Probe 15

Verformungen:

Erste Verformungen sind ab einer Feuchte von ca. 42% r.F. zu sehen. Während der Messung wird eine maximale Relativverformung von 10 μm nach ca. 500 min erreicht (siehe Abb. 20 r.o.). Die Verformungen finden hauptsächlich im rechten Bildbereich statt. Am Ende des Klimazyklus bleibt eine Restverformung von ca. 1 μm . Links von dem ersten Sprung in der Dicke sind keine Verformungen detektierbar. Hier scheint diese sehr dünne Festigerschicht kein Wasser aufzunehmen. Nur ganz links am Rand des Festigers finden über einer Breite kleiner als ein Millimeter bei hoher Feuchte Verformungen statt. Diese betragen ca. 2-3 μm und bilden sich fast vollständig zurück. Ansonsten bleibt auf einem schmalen Streifen ein deutliche Restverformung (siehe Abbildung 19 r.u.) sichtbar.

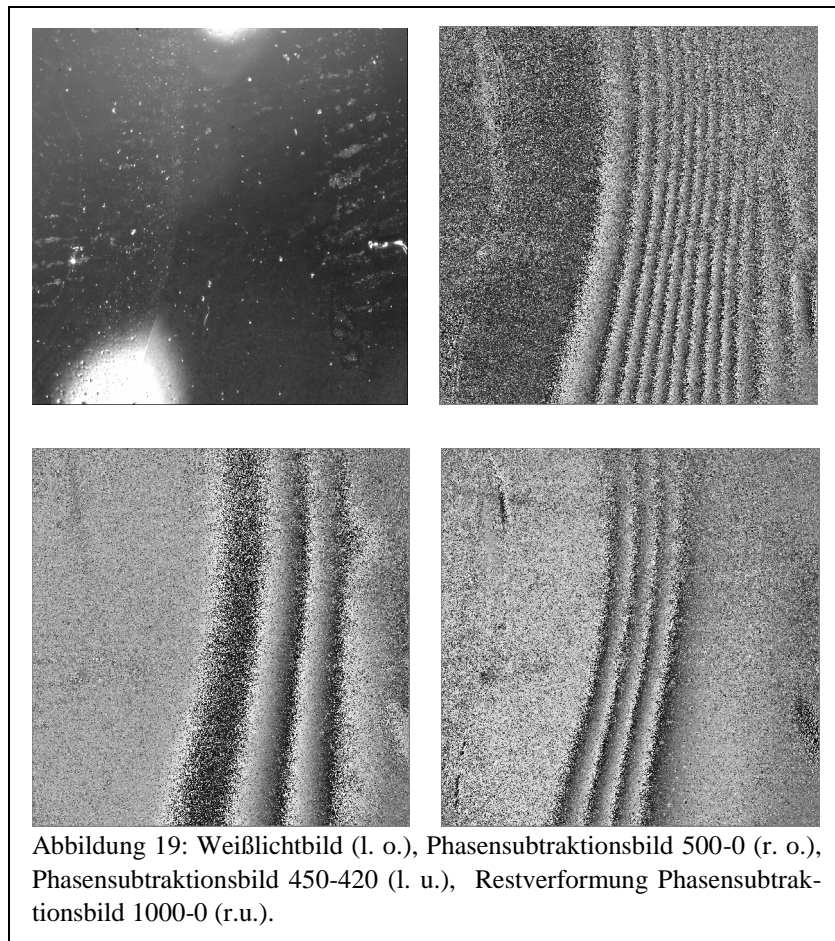


Abbildung 19: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 450-420 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

3.9 Messung an Probe 16

Festiger:

20% EG-DMA, 80% HEMA, 100% Festiger

Feuchtezyklus:

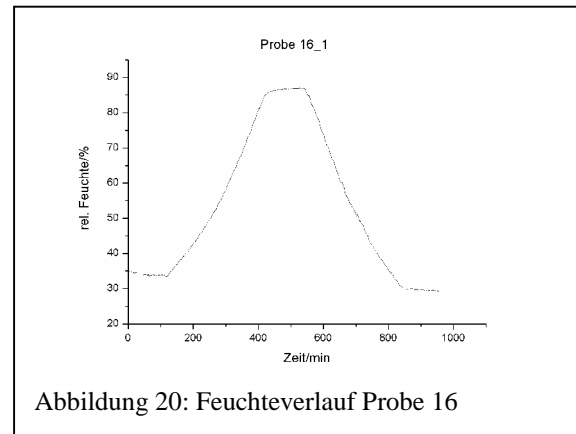
Feuchtezyklus zwischen ca. 28% und 85% r.F., wie in der Abbildung 20 dargestellt.

Bildbereich: Abb. 21 (l.o.); der Beobachtungsbereich unterteilt sich in drei Bereiche: ganz rechts

Glasträger, daran anschließend der Rand des Festigers und links eine dicke Schicht Festiger.

Verformungen:

Beginnend bei ca. 42% r. F. erreichen die Verformungen bei maximaler Feuchte nach ca. 500 Minuten ihre maximale Größe (Abb. 21 (r.o.)). Hauptsächlich im linken Bildbereich jenseits der Stufe finden Verformungen statt. Ähnlich wie in der Untersuchung an Probe 14 bleibt auch hier ein schmaler Streifen an Restverformung am Ende der Messung.



3.10 Messung an Probe 24

Festiger:

20% PEG-DMA, 80% HEMA, 100% Festiger

Feuchtezyklus:

Feuchtezyklus zwischen ca. 28% und 85% r.F., wie in der Abbildung 22 dargestellt.

Verformungen:

Erst spät bei ca. 80% r. F. beginnt der Festiger sich zu verformen. Die maximale Verformung wird bei maximaler Feuchte nach etwa 500 Minuten erreicht.

Die Verformungen beginnen am rechten Bildrand (siehe Abb.23). Der Streifenabstand ist schnell sehr eng. Im Verlaufe des Zyklus werden dann die Streifenabstände wieder größer und sind gleichmäßig über die Fläche verteilt. Beim Austrocknen kehrt sich die Verformung erst auf der rechten Seite um, während noch in der linken Seite eine Verformung in die andere Richtung stattfindet. Eine Betrachtung der Restverformung war aufgrund einer technischen Schwierigkeit bei dieser Messung nicht möglich.

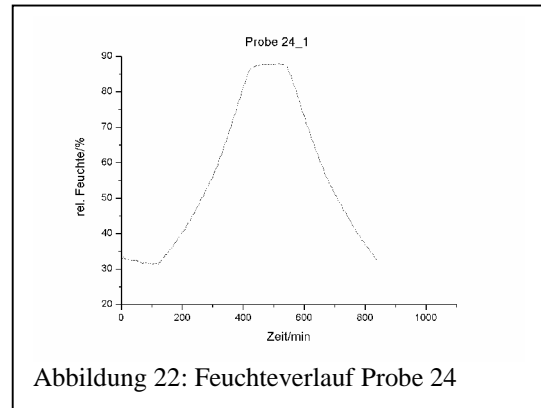


Abbildung 22: Feuchteverlauf Probe 24

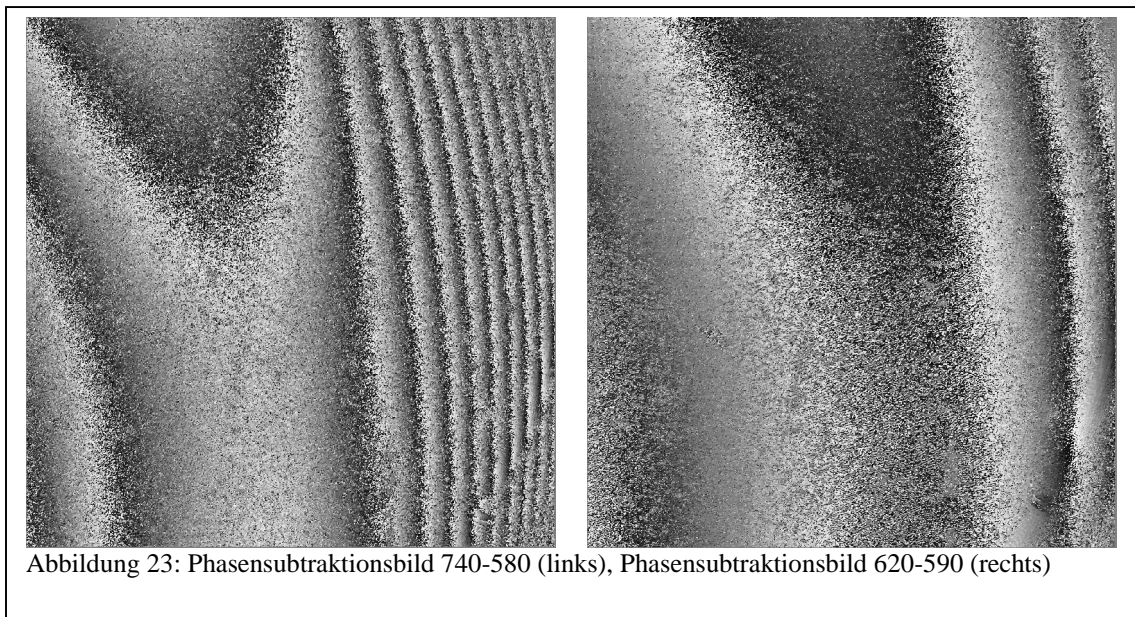


Abbildung 23: Phasensubtraktionsbild 740-580 (links), Phasensubtraktionsbild 620-590 (rechts)

4 ,Unnatürlicher' Feuchtewechsel

Lediglich die Probe 14 weist 2 Wochen nach der interferometrischen Messung ein Rissystem auf. Alle anderen Proben haben den Klimazyklus unbeschadet überstanden. Zum Abschluss der Untersuchungen werden alle Proben einem extremen und unnatürlichen Feuchtewechsel ausgesetzt, um eventuelle Belastbarkeitsgrenzen der Proben zu untersuchen. Hierfür werden die Proben ca. 24 Stunden bei einer sehr hoher Feuchte (ca. 95% r.F.) gelagert und anschließend bei einer Luftfeuchte von ca. 10% r.F. getrocknet. Es wird angenommen, dass gerade die hohe Feuchtigkeit eine hohe Belastung darstellt, da in diesen Feuchtebereich die Wasseraufnahme sehr groß ist und somit auch die Quellung. Durch die Inhomogenität der Festigerschichten kommt es dann zu Spannungen, die zu Rissen führen können.

4.1 Visueller Befund

Lediglich bei den Proben 1, 2, 5 und 13 bilden sich deutliche Rissysteme aus, bei den ersten beiden stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 24). Die restlichen Proben überstehen auch diesen Härtetest, ohne dass erkennbare Risse bzw. andere Schädigungen aufgetreten sind. Dadurch ergibt sich aber eine klar erkennbare Tendenz: Rissysteme treten in diesen Untersuchungen bei den Proben auf, die zu einem geringen Prozentsatz mit kurzen Quervernetzern (EG-DMA bzw. TEG-DMA) ausgestattet sind. Der Wasseranteil scheint diesen Schadensablauf zu fördern: Nur die wasserfreien EG-DMA Proben 15 und 16 reißen und das deutlich weniger stark ausgeprägt.

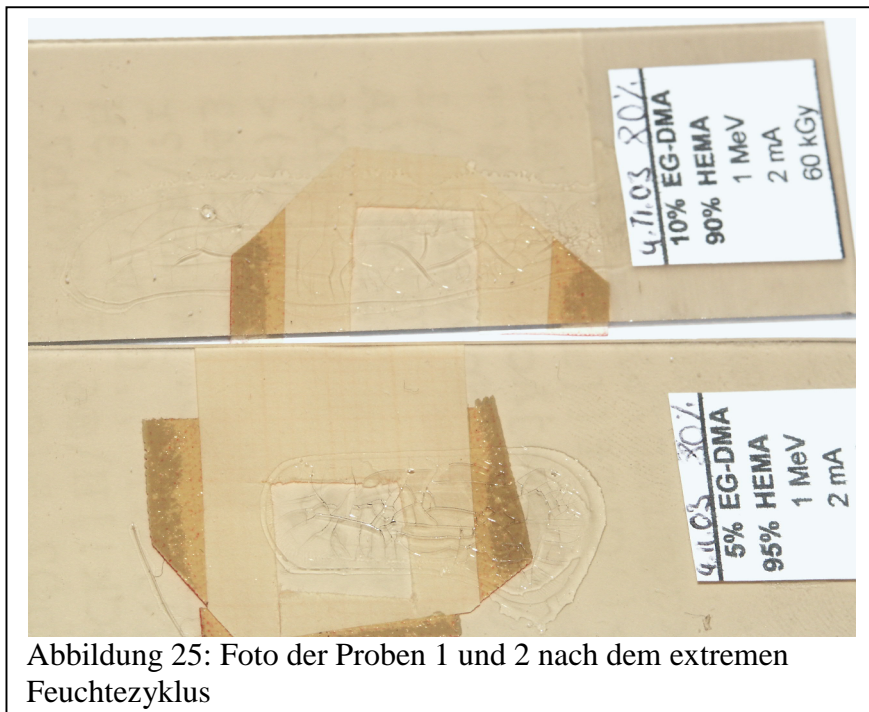


Abbildung 25: Foto der Proben 1 und 2 nach dem extremen Feuchtezyklus

4.2 Messung an Probe 2 bei hoher Feuchte

Um den Einfluss der Risssysteme auf das Verformungsverhalten des Festigers zu untersuchen, wird eine an den Härtetest anschließende, erneute interferometrische Messung an der Probe 2 durchgeführt worden.

Festiger:

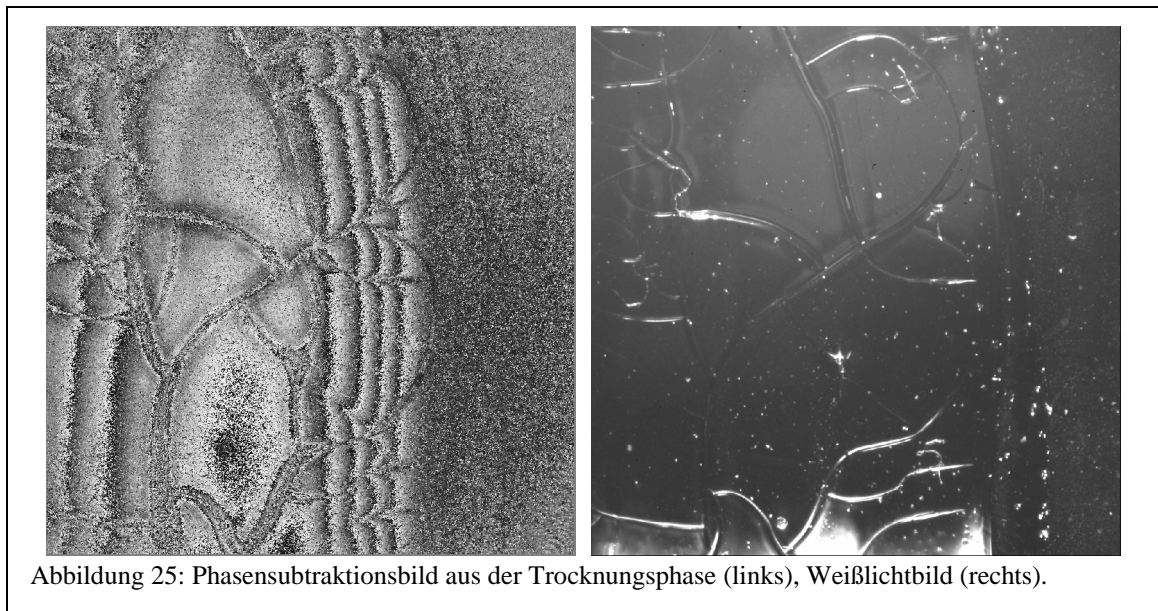
5% EG-DMA, 95% HEMA, 80%

Vorbehandlung:

Entsprechend des bereits oben erwähnten Härtetests wurde die Probe etwa 24 Stunden bei ca. 95% r. F. gelagert, danach erfolgte die Trocknung bei ca. 10% r. F. Dies hat, wie bereits geschildert, zu einem deutlich erkennbaren Risssystem geführt. Dies ist klar erkennbar in Abb. 25 rechts, wo der Bildbereich bzw. die Messfläche zu sehen ist, die im übrigen identisch ist mit der Messfläche aus der ersten Messung an Probe 2 (siehe Kap. 3.2).

Messablauf und Ergebnis:

Während eines weiterer Zyklus (3 Std. auf ca. 85% r.F., dann Reduktion auf 10% r.F.) werden die entstehenden Verformungen gemessen. Es zeigen sich erwartungsgemäß während der gesamten Befeuchtungs- und Trocknungsphase deutliche Verformungen, die insbesondere an den Rissen auftreten und sehr inhomogenes Verhalten aufweisen. Dies ist in Abbildung 25 links, dass die Verformung über einer kurzen Zeitspanne während der Trocknungsphase zeigt, gut erkennbar. Interessanterweise gehen von der in der ersten Messung an Probe 2 bemerkten Störung mehrere Risse aus. An dieser Stelle ist ein richtiges und nunmehr klar erkennbares Loch entstanden.



5 Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der rein visuellen Betrachtung konnten deutliche Unterschiede zwischen den Gruppen EG-DMA, TEG-DMA und PEG-DMA festgestellt werden. Diese unterscheiden sich zunächst in den darin enthaltenen Bläschen. Warum es zu dieser Bläschenbildung kommt und welchen Einfluss diese auf die Eigenschaften des Festigers haben, ist jedoch nicht bekannt. Weiterhin können hauptsächlich nach extremen Feuchteänderungen der Umgebungsluft Risse in einigen Proben festgestellt werden. In der Tendenz zeigt sich, dass kurze Quervernetzer, die nur zu einem geringen Prozentsatz beigegeben werden, und die Lösung in Wasser die Neigung zur Rissbildung erhöhen. Ungeklärt bleibt derzeit, ob sich dieses Schadensbild auch dann ausbildet, wenn die Proben für eine längere Zeit bei höherer Luftfeuchtigkeit, also z.B. 85% r.F., gelagert werden. Aus den Messungen kann deshalb nicht abschließend geschlossen werden, dass bei einem natürlichen Klima keine Risse auftreten können.

Bei den durchgeführten interferometrischen Messungen konnten deutliche Relativverformungen registriert werden. Diese resultieren aus Wasseraufnahme bzw. -abgabe des Festigers während eines Klimazyklus. Je nach Probe und Bereich auf der Probe ergeben sich bei einer Feuchteänderung von ca. 30% auf 85% r. F. relative Verformungen von bis zu ca. 15 μm . Diese finden jedoch in der Regel nur auf einem Teilbereich der Beobachtungsfläche statt. Die Beobachtungsflächen wurden so gewählt, dass meist ein Rand des Festigers und zusätzlich ein Sprung in der Dicke des Festigers zu sehen ist. Diese Sprünge legen meist eine Grenze zwischen den Verformungsbereichen fest. Grund für die starken Relativverformungen ist eine ungleichmäßige Wasseraufnahme über der Fläche. Dies kann mit der großen Variation der Dicke des Festigers zusammenhängen (dickere Schichten nehmen mehr Wasser auf als dünnere), aber auch aus einer zeitlich verzögerten Wasseraufnahme über der Probenoberfläche (Trägheit bei der Wasseraufnahme) resultieren.

Die Verformungsunterschiede zwischen den unterschiedlichen Festigerkombinationen sind recht gering. Zudem sind innerhalb der Beobachtungsflächen größere Verformungsunterschiede zu erkennen. Die Verformung scheint deshalb eher von der Dicke der Schicht und den Rändern dieser Bereiche abhängig zu sein, als von der Zusammensetzung der jeweiligen Festigerkombination. Aufgrund der großen Unterschiedlichkeit der Proben und der starken Variation innerhalb einer Probe ist die Beurteilung der unterschiedlichen Festigerkombinationen mit der verwendeten Messmethode und der Auswertemethode äußerst schwierig. Eine Aussage über die Tauglichkeit aus den gemachten Messungen wäre daher sehr spekulativ.

Ein Ausweg könnte in einer aufwändigeren Vorgehensweise liegen: Für die weitere Untersuchung der Prozesse der Feuchtigkeitsaufnahme der Festiger wäre eine Betrachtung der Absolutverformung hilfreich. Diese könnte aus den vorliegenden Daten berechnet werden. Würde man dann zusätzlich die Schichtdicken des Festigers orts aufgelöst bestimmen und dann die Daten miteinander vergleichen, so könnte man die Verformungen der verschiedenen Festigerkombinationen unabhängig von ihrer Dickenstruktur vergleichen und zusätzliche Erkenntnisse über die Prozesse gewinnen.

Weiterhin sollte in zukünftigen Untersuchungen der mögliche Klimatisierungsbereich ausgeweitet werden, um zu klären, ob bei einem ortstypischen Klima Risse entstehen können. Eine Ausweitung der Temperaturvariation wäre dafür notwendig.

Anhang A: Variation des Festigers

Festiger 80 % in Wasser:

Nr.			Risssystem
1	5% EG-DMA	95%	fein, stark ausgeprägt
2	10% EG-DMA	90%	fein, stark ausgeprägt
3	15% EG-DMA	85%	Nein
4	20% EG-DMA	80%	Nein
5	5% TEG-DMA	95%	grob, stark ausgeprägt
6	10% TEG-DMA	90%	Nein
7	15% TEG-DMA	85%	Nein
8	20% TEG-DMA	80%	Nein
9	5% PEG-DMA	95%	Nein
10	10% PEG-DMA	90%	Nein
11	15% PEG-DMA	85%	Nein
12	20% PEG-DMA	80%	Nein

Reiner Festiger:

Nr.			
13	5% EG-DMA	95%	grob, wenig ausgeprägt
14	10% EG-DMA	90%	nur partiell, ausgehend von „Löchern“
15	15% EG-DMA	85%	Nein
16	20% EG-DMA	80%	Nein
17	5% TEG-DMA	95%	Nein
18	10% TEG-DMA	90%	Nein
19	15% TEG-DMA	85%	Nein
20	20% TEG-DMA	80%	Nein
21	5% PEG-DMA	95%	Nein
22	10% PEG-DMA	90%	Nein
23	15% PEG-DMA	85%	Nein
24	20% PEG-DMA	80%	Nein

alle Proben sind unter den gleichen Bedingungen gefestigt worden (1 MeV, 2 mA, 60 kGy)

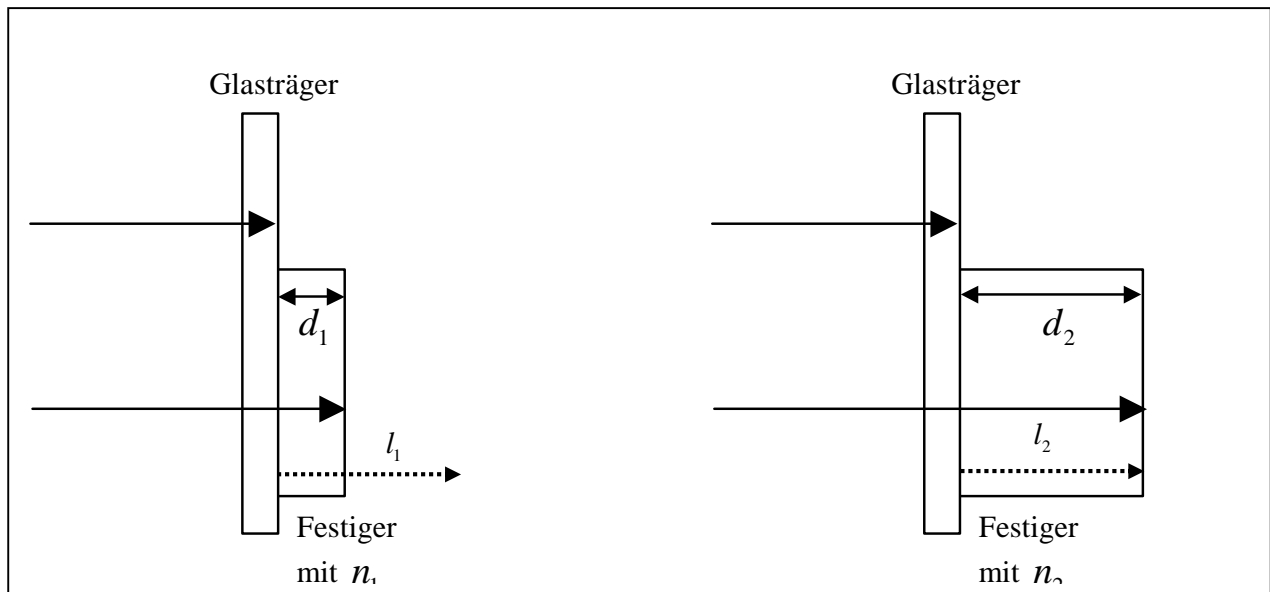
EG-DMA: Ethylenglycoldimethacrylat

TEG-DMA: Triethylenglycoldimethacrylat

PEG-DMA: Polyethylenglycoldimethacrylat (M~550)

HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

Anhang B: Bestimmung der Weglängenänderung bei ESPI in Durchlicht



Bei der Bestimmung der Weglängenänderung bei einer Durchlichtanordnung von ESPI spielt neben der Dickenänderung des durchleuchteten Bereichs auch die Brechungsindexänderung eine entscheidende Rolle. In der obigen Abbildung ist ein dem Untersuchungsobjekt ähnliches System dargestellt. Das Licht passiert zuerst den Glasträger und dann den Festiger. Da sich lediglich der Festiger in seiner Dicke und seinen Brechungsindex ändert, muss auch nur diese Änderung betrachtet werden. Der optische Weg l_2 im rechten Teil der Abbildung ergibt sich aus der Dicke des Festigers multipliziert mit dem Brechungsindex n_2 . Um den Weglängenunterschied zu berechnen, ist im linken Teil der Abbildung der Weg durch die Luft mit dem Brechungsindex n_{Luft} zu berücksichtigen.

Es ergibt sich daher folgender optischer Weglängenunterschied:

$$\Delta l = l_2 - l_1 = d_2 n_2 - d_1 n_1 - (d_2 - d_1) n_{Luft} = d_2 (n_2 - 1) - d_1 (n_1 - 1) \quad l_2$$

Nimmt man nun in einer einfachen Näherung einen konstanten und identischen Brechungsindex n_1 und n_2 im Bereich d_1 und d_2 an, so ergibt sich:

$$\Delta l = (d_2 - d_1)(n - 1) \quad \text{mit } n_2 = n_1 = n$$

Für $n \approx 1,5$ ergibt sich:

$$\Delta l = (d_2 - d_1)/2$$

Somit ergibt eine Quellung des Festigers um z.B. 2λ eine optische Weglängenänderung von λ , wobei $\lambda = 0,53 \mu\text{m}$ die Wellenlänge des Lasers darstellt. Der Verformungsabstand, der in den ESPI-Ergebnisbildern von zwei benachbarten Sägezahnstreifen repräsentiert wird, beträgt daher etwa $1 \mu\text{m}$.

Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA (Glycerolmethacrylat) im Festigungsmittel

Beata Oginski

Zusammenfassung

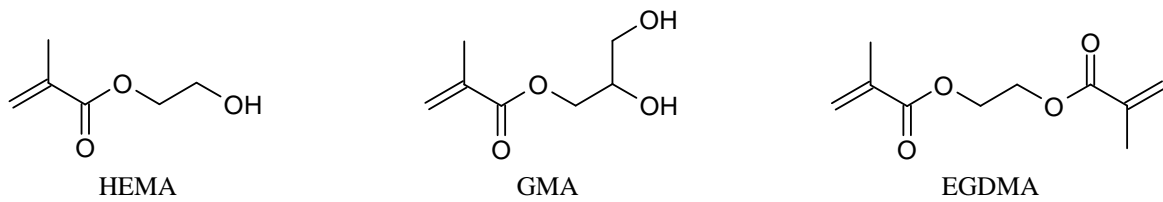
Das bisher bei der „Elektronenstrahlmethode“ verwendete Festigungsmittel mit HEMA als Monomer ist mit einigen Problemen verbunden¹. Daher wurde im Jahr 2006 das Monomer GMA auf seine Eignung als möglicher Ersatzstoff untersucht. Verschiedene Testreihen haben ergeben, dass sich eine 50/50-Mischung aus HEMA und GMA (80%ig in Wasser, 6% Quervernetzer) am besten als Festigungsmittel zu eignen scheint. Durch den teilweisen Ersatz von HEMA konnte sowohl die zur Aushärtung benötigte Energiedosis als auch die Quervernetzermenge gesenkt werden.

Einleitung

Die Tränkung der farbgefassten Terrakottastücke mit einem polymerisierbaren Festigungsmittel und die anschließende Bestrahlung mit Elektronen haben sich als eine viel versprechende Methode zur Konservierung der Farbfassung erwiesen. Sie wurde bereits an zahlreichen Originalstücken angewendet und lieferte zunächst sehr gute Resultate². Nach Langzeitstudien der behandelten Fragmente wurden jedoch einige Probleme der Methode sichtbar. So kann nach einiger Zeit unpolymerisiertes Festigungsmittel aus tieferen Schichten an die Oberfläche diffundieren und dort aushärten. Die Folge ist die Entstehung von Glanzflecken, die eine optische Beeinträchtigung der gefestigten Stücke darstellen³. Ein weiteres Problem ist die Bildung von Rissen im gefestigten Lack. Da eine angemessene Klimatisierung während der Aufbewahrung der Fragmente in China nicht standardmäßig durchgeführt wird, kann der gefestigte Lack nach einiger Zeit infolge von zu starker Austrocknung verspröden und Risse bilden. Zudem ist die zur Aushärtung des bisher verwendeten Festigers erforderliche Energiedosis mit 60 kGy relativ hoch und stellt damit eine hohe thermische Belastung für die behandelten Fragmente dar.

Durchführung und Ergebnisse

GMA (Glycerolmethacrylat) wurde als mögliche Alternative für HEMA ausgewählt, da es aufgrund seiner zusätzlichen OH-Gruppe um ein Vielfaches hydrophiler ist und somit wesentlich stärker an Terrakotta haften und auch besser Wasser speichern sollte. Dadurch könnten Austrocknungserscheinungen der gefestigten Proben minimiert werden. Hinzu kommt der große Vorteil, dass zum Aushärten von GMA wesentlich weniger Energie benötigt wird als es bei HEMA der Fall ist.



Erste Vorversuche bestanden darin, verschiedene Mischungen aus HEMA, GMA, dem Quervernetzer EGDMA und Wasser auf Objektträger aufzutragen und mit Elektronen zu bestrahlen. Dazu wurde, wie auch für alle weiteren Bestrahlungsexperimente, die Elektronenstrahlanlage am Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden in Anspruch genommen. In **Tab. 1** sind die Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche aufgeführt.

Bez. Probe	HEMA/ μ l	GMA/ μ l	EGDMA/ μ l	Wasser/ μ l	Dosis/kGy	Ergebnis
BO18.1	200	0	0	50	60	etwas weich
BO18.2	0	200	0	50	60	fest
BO18.3	200(dest.)	0	0	50	60	weich
BO18.4	150	50	0	50	60	klebrig-fest
BO18.5	100	100	0	50	60	fest-klebrig
BO18.6	100	100	20	50	60	fest
BO18.7	50	150	0	50	60	fest-klebrig
BO18.8	0	200	0	0	60	sehr fest
BO18.9	200	0	0	0	60	klebrig-fest
BO18.10	200(dest.)	0	0	0	60	klebrig-fest
BO18.11	0	100	0	100	60	fest,uneben
BO18.12	100	0	0	100	60	etwas weich
BO18.13	0	200	20	50	60	fest
BO18.14	0	150	0	50	60	fest,uneben
BO19.1	0	200	0	50	50	fest
BO19.2	0	200	0	22	50	fest
BO19.3	200	0	0	22	50	weich
BO20.1	0	200	20	0	40	fest
BO20.2	0	200	20	22	40	fest
BO20.3	0	200	0	0	40	fest
BO20.4	0	200	0	22	40	fest
BO21.1	0	200	0	22	30	fest
BO21.2	0	200	20	22	30	fest
BO21.3	0	200	0	50	30	fest
BO21.4	100	100	20	50	30	fest
BO22.1	200	0	0	50	25	flüssig
BO22.2	0	200	0	50	25	fest
BO22.3	50	150	0	50	25	fest
BO22.4	0	200	0	22	25	fest
BO22.5	0	200	20	22	25	fest
BO23.1	0	200	20	25	20	fest
BO23.2	0	200	0	25	20	fest
BO23.3	100	100	0	50	20	viskos
BO24.1	0	200	0	25	15	hochviskos
BO24.2	0	200	20	25	15	fest
BO24.3	50	150	0	50	15	hochviskos
BO25.1	0	200	20	25	10	gelartig

Tab. 1: Bestrahlungsversuche vom 7.6.06 in Dresden

Die entscheidende Aussage dieser Vorversuche ist, dass die Aushärtung von GMA eine wesentlich niedrigere Energiedosis erfordert als die von HEMA. Eine 80% wässrige Lösung von GMA kann bei 20 kGy ausgehärtet werden, in Anwesenheit von 8% Quervernetzer kann diese Dosis sogar auf 15 kGy gesenkt werden. 30 kGy reichen aus, um eine 50/50-Mischung von GMA und HEMA (mit Quervernetzer) auszuhärten. Der genaue Zusammenhang zwischen GMA-Anteil und Aushärtedosis lässt sich aus dieser ersten Versuchsreihe jedoch nicht ablesen. Hierzu wurde eine weitere Testreihe durchgeführt, bei der potentielle Festigermischungen mit systematisch variierendem HEMA/GMA-Verhältnis auf Objektträger aufgetragen und mit verschiedenen Energiedosen bestrahlt wurden. Alle Proben waren 80% wässrige Lösungen mit 6% EGDMA als Quervernetzer. Die Ergebnisse sind in **Tab.2** zusammengefasst.

Probe	HEMA/ μ l (%)	GMA/ μ l (%)	EGDMA/ μ l	Wasser/ μ l	20kGy	30kGy	40kGy	50kGy	60kGy
BO58	185 (100)	0	15	50	1	1	2	4	5
BO59	166,5 (90)	18,5 (10)	15	50	1	1	2	5	6
BO60	148 (80)	37 (20)	15	50	1	1	4	6	7
BO61	129,5 (70)	55,5 (30)	15	50	1	3	4	6	8
BO62	111 (60)	74 (40)	15	50	1	3	5	7	8
BO63	92,5 (50)	92,5 (50)	15	50	2	4	6	8	8
BO64	74 (40)	111 (60)	15	50	2	4	6	7	8
BO65	55,5 (30)	129,5 (70)	15	50	4	6	8	8	8
BO66	37 (20)	148 (80)	15	50	4	6	8	8	8
BO67	18,5 (10)	166,5 (90)	15	50	4	7	8	8	8
BO68	0	185 (100)	15	50	5	8	8	8	8

1-flüssig, 2-viskos, 3-hochviskos, 4-gallertartig, 5-gallert- bis gummiartig, 6-gummiartig,
7-gummiartig bis fest, 8-fest

Tab.2: Bestrahlungsversuche vom 17.11.06 in Dresden

Trägt man den GMA-Anteil gegen diejenige Energiedosis auf, bei der die Probe gummiartig wird, erhält man einen exponentiellen Zusammenhang. Dies bedeutet, dass die prozentual höchste Energieersparnis schon mit geringen GMA-Mengen erreicht wird. Proben mit 20-30% GMA (bezogen auf die Gesamtmenge GMA+HEMA) konnten bei 45 kGy, diejenigen mit 50-60% GMA bereits bei 35 kGy gehärtet werden. GMA-Anteile von mehr als 70% brachten keine große Energieersparnis mehr ein. Die Menge an Quervernetzer wurde bei dieser Versuchsreihe stets bei 6% belassen, also etwas niedriger als in Experimenten der letzten Jahre⁴.

Im nächsten Schritt wurden drei potentielle Festiger-Lösungen auf Terrakotta-Probestücken mit aufgelegten originalen Lackschollen getestet. Die Lackschollen wurden zunächst 24 h in einer Klimakammer konditioniert, mit Wasser gewaschen und anschließend auf die wassergesättigten Terrakottastücke gelegt. Es folgten drei mit Kompressen durchgeführte Tränkungs-schritte (30%, 60%, 80% Festiger in Wasser), die jeweils 2-3 Tage dauerten. Kurz vor der Bestrahlung mit Elektronen wurden die Proben nochmals mit Festiger eingesprüht, um ein Austrocknen der Lackschollen im Kühlungsstrom der Anlage zu verhindern. Diese Aktion stellte sich jedoch als negativ heraus, da die große Menge an Festiger nicht schnell genug verdunsten konnte und daraus Glanzstellen auf der Oberfläche der Proben resultierten.

Aus diesem Grund wurde die Testreihe wiederholt, wobei diesmal auf das Besprühen der Terrakottastücke vor der Bestrahlung verzichtet wurde. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in **Tab. 3** aufgeführt.

Probe	Komponenten	g	gew%	Dosis/kGy	Ergebnis	nach 1 Tag
BO34.1	HEMA	11,1	37	30	Lackschollen fest, Oberfläche hell,matt	1 von 2 Schollen fest, andere abgelöst, Oberfläche hell, matt
	GMA	11,1	37			
	EGDMA	1,85	6			
	Wasser	6	20			
BO34.2	HEMA	22,2	74	60	Lackschollen fest, Festiger teilweise noch viskos	1 von 3 Schollen fest, andere abgelöst, etwas Glanz
	EGDMA	1,86	6			
	Wasser	6	20			
BO34.3	GMA	24	80	20+15	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, glänzend	etwas weniger Glanz, sonst unverändert
	Wasser	6	20			
BO34.4	GMA	22,2	74	15+15	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, glänzend	gummiartige Film löst sich samt Lack ab, am Rand fest
	EGDMA	1,81	6			
	Wasser	6	20			
BO46	HEMA	7,4	74	60	Lackschollen fest, Oberfläche hell, matt	unverändert
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			
BO47	GMA	7,4	74	30	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, etwas Glanz	unverändert
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			
BO48	GMA	8	80	30	Lackschollen fest, Oberfläche dunkler, etwas Glanz	Schollen abgelöst, Oberfl. dunkler, matt Glanz verschwunden
	Wasser	2	20			
BO49	HEMA	3,7	37	45	Lackschollen fest, Oberfläche hell, matt	unverändert
	GMA	3,7	37			
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			

Tab. 3: Bestrahlungsversuche vom 27.7.06 (BO34.1-4) und vom 16.10.06 (BO46-49) in Dresden

Die Anwendung von HEMA/GMA 50:50 mit 6% Quervernetzer lieferte das bisher beste Ergebnis. Die Lackschollen haften nach einer Bestrahlung mit 45 kGy fest an der Terrakotta, deren Oberfläche unverändert hell und matt erscheint. Die Proben, die nur mit GMA (mit und ohne Quervernetzer) behandelt wurden, erscheinen etwas dunkler und zeigen stellenweise Glanzflecken auf der Oberfläche, was wahrscheinlich auf die hohe Viskosität des Monomers zurückzuführen ist, welches sich in Unebenheiten der Terrakotta sammeln und dort aushärten kann. Andererseits erfordert HEMA (ohne GMA, mit Quervernetzer) größere Energien zum Aushärten, wobei die Haftung der Lackschollen nicht stärker ist.

Man beobachtet demnach zwei gegenläufige Trends: Je höher der GMA-Anteil, desto viskoser ist der Festiger und desto mehr Glanz und „Verdunkelung“ tritt auf; Gleichzeitig sinkt jedoch mit steigendem GMA-Anteil die zur Festigung erforderliche Energie. Um die optimale Festigerzusammensetzung zu finden, muss der Anteil an GMA also möglichst hoch gewählt werden, jedoch gerade niedrig genug, um aufgrund seiner Viskosität keine Glanzstellen auf der Terrakotta zu bilden. Zu diesem Zweck wurde zunächst mit Hilfe eines Kapillar-Viskosimeters die Abhängigkeit der Viskosität von der Festigerzusammensetzung bestimmt. Hierzu wurden 80%ige wässrige Lösungen mit verschiedenen Anteilen von HEMA

und GMA hergestellt und indirekt (über die Durchlaufzeit der Lösungen durch eine Kapillare) ihre Viskositäten gemessen. Das Ergebnis ist ein exponentieller Zusammenhang, d.h. die Viskosität der Lösung nimmt mit steigendem GMA-Anteil exponentiell zu (**Abb.4**). Interessant ist dabei, dass auch die Aushärtedosis der Lösungen mit steigendem GMA-Anteil exponentiell zunimmt (s.o.). Ob hier ein Zusammenhang besteht, ist bisher nicht bekannt.

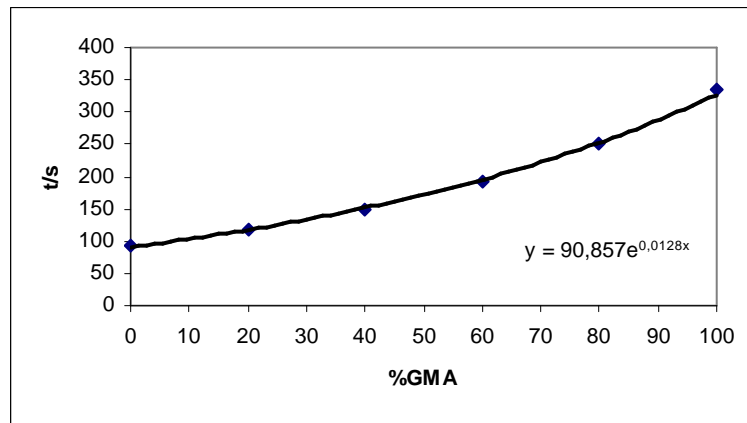


Abb.4: Abhängigkeit der Viskosität vom GMA-Anteil im Festiger

Um den Grenzanteil von GMA zu bestimmen, bei dem der Festiger nach einer Elektronenbestrahlung gerade keine Glanzstellen auf der Terrakotta hinterlässt, wurden für die nächste Versuchsreihe Festigerlösungen mit steigendem GMA/HEMA-Verhältnis (50/50, 60/40, 70/30 und 80/20) gewählt. Vier Terrakottaproben wurden mit den Lösungen auf die bereits beschriebene Weise getränkt, mit 40 kGy bestrahlt und auf Änderungen in Farbton und Glanz untersucht. **Tab.5** fasst die Ergebnisse zusammen.

Probe	Komponenten	ml	vol%	Dosis/kGy	Ergebnis	nach 3 Tagen
BO56.1	HEMA	3,7	37	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkler, matt	Lackscholle fest, Oberfläche aufgehellte, matt
	GMA	3,7	37			
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			
BO56.2	HEMA	3	30	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkler, um die Scholle Glanz	Lackscholle fest, Oberfläche etwas aufgehellte, um die Scholle Glanz
	GMA	4,4	44			
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			
BO56.3	HEMA	2,2	22	40	Lackscholle fest, Oberfläche dunkel, um die Scholle etwas Glanz	Scholle beweglich, Oberfläche minimal aufgehellte, um die Scholle etwas Glanz
	GMA	5,2	52			
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			
BO56.4	HEMA	1,5	15	40	Lackschollen fest, Oberfläche dunkel, um die Scholle etwas Glanz	Lackschollen fest, Oberfläche minimal aufgehellte, um die Scholle etwas Glanz
	GMA	5,9	59			
	EGDMA	0,6	6			
	Wasser	2	20			

Tab.5: Bestrahlungsversuche vom 17.11.06 in Dresden

Das beste Ergebnis lieferte auch diesmal die Festigermischung mit HEMA/GMA 50/50, BO56.1. Sowohl die Haftung der Lackscholle als auch das Erscheinungsbild der Terrakottaoberfläche sind sehr gut. Ein Anteil von 60% GMA (bezogen auf HEMA+GMA) ist bereits zu hoch, die Proben bleiben dunkel und/oder weisen Glanzstellen auf.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in diesem Jahr eine neue Festigerzusammensetzung erarbeitet wurde, die aus 37% GMA, 37% HEMA, 20% Wasser und 6% EGDMA besteht. Diese Mischung kann bereits bei 40 kGy gehärtet werden, ist wesentlich hydrophiler als die bisherige und enthält weniger Quervernetzer.

Ausblick

In weiterer Arbeit soll die Anwendung der neuen Monomermischung an Originalfragmenten deren Eignung als Festiger bestätigen. Hierzu müssen neben der kurzfristigen Beurteilung Langzeitbeobachtungen der behandelten Fragmente durchgeführt werden, um eventuelle Änderungen im Erscheinungsbild zu dokumentieren. Durch den relativ hohen Anteil an GMA in der Formulierung wird erwartet, dass Austrocknung, Rissbildung oder teilweises Ablösen des Lacks nicht auftreten.

Ein weiterer Punkt ist die Untersuchung von CopolyGMA/HEMA auf Langzeitstabilität und der Vergleich mit PolyHEMA. Hierbei ist die Beständigkeit gegen UV-Strahlung, Mikroorganismen, Temperatur- und Luftfeuchteschwankungen von besonderem Interesse.

Ebenfalls interessant ist die Fragestellung, ob die Viskosität der Monomermischung in direktem Zusammenhang mit der zu ihrer Aushärtung benötigten Energiedosis steht.

¹ D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Comparison of the two methods used for the conservation of the polychromy and latest conservation treatments on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002*, Jahresbericht **2001-02**.

² a) I. Rogner, H. Langhals, 'Fixation of Qi-lacquer on silicate surfaces by polymethacrylates formed by electron beam induced polymerization', *Ger. Offen.* DE 19859549.2 (Dez 22, **1998**); *Chem. Abstr.* **2000**, 133, 75374y.

b) I. Rogner, *Dissertation*, **2000**.

³ a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Formation of glossy spots on fragments treated with Plex-6803-1 and electron beam irradiation*, Jahresbericht **2001-02**. b) D. Bathelt, C. Blänsdorf, Zhang Shangxin, *Glossy spots-what causes them and how it is possible to avoid them*, Jahresbericht **2003**.

⁴ D. Bathelt, *Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung*, Jahresbericht **2004**.

ZWISCHENBERICHT FÜR DEN ZEITRAUM: 01.01.06 BIS 31.12.06

Förderkennzeichen: 01GWS038

Abgabetermin: 30. 04. 2007

Vorhaben:

Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi / VR China

Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ereignisse und anderer für das Vorhaben wesentlicher Ereignisse (z.B. personelle Veränderungen)

1. Personelle Veränderungen

Frau Sandra Bucher hat am 15.11.06 ihren Mutterschaftsurlaub angetreten.

2. Arbeitsaufenthalte, Delegationen2.1. Nov./Dez. 2006 – Arbeitsaufenthalt chinesischer Kollegen vom Museum der Terrakottaarmee in München

Die Schwerpunkte des Arbeitsaufenthalts vom 3. bis 29. November der chinesischen Kollegen Herrn Rong Bo und Herrn Zhang Zhijun im Jahr 2006 waren die folgenden Themen: Klimamessungen in der Krypta St. Seebald in Nürnberg sowie Messung und Auswertung der Salzgehalte im Mauerwerk eines Bauernhauses in Schupf bezüglich der Höhen- und Tiefenverteilung.

Bei einer Exkursion nach Bamberg besuchten die chinesischen Kollegen zusammen mit Hr. Prof. Snethlage und Hr. Horn am 20. 11. 2006 Prof. Dr. Rainer Drewello. Am Lehrstuhl für Konservierungswissenschaft und Denkmalpflege der Otto-Friedrich-Universität Bamberg wurde der Einsatz von modernsten 3D-Technologien wie 3D-Scannern, 3D-Software und Texturierungsprogrammen in der Denkmalpflege und die virtuelle Rekonstruktion von Kulturgütern vorgestellt.

Herr Wang Dongfeng, der bereits in den vergangenen Jahren mit Frau Bucher zusammen an der Bergung und Konservierung der Steinpanzer gearbeitet hat, setzte in der Zeit vom 3. November bis 15. Dezember die Arbeiten zur Entfernung der Korrosionsschicht von den Drähten fort und bereitete die bereits konservierten Fragmente vor, in dem einen neue Transportsicherung aufgebracht wurde.

Fast alle in München gelagerten Fragmente, insgesamt 29 Terrakottafragmente sowie ein großes und ein kleines Steinpanzerfragment wurden von den chinesischen Kollegen nach China zurücktransportiert. In München verblieben sind einige bereits beprobte Fragmente für die Untersuchung der Terrakottaeigenschaften sowie bemalte Terrakottafragmente mit noch ungesicherter Farbfassung. Weiterhin sind Einzelplatten, Steinbruchstücke und Einzeldrähte der Steinpanzer für weiterführende Versuche in München verblieben.

Von deutscher Seite fanden 2006 keine Arbeitsaufenthalte in China statt.

2.2. Lenkungsausschusstreffen

Das Lenkungsausschusstreffen fand am 20/21. Februar 2006 in Xi'an im Tanghua Hotel statt. Die Arbeiten in den einzelnen Teilprojekten wurden vorgetragen, diskutiert und das weitere Vorgehen geplant. Es wurde im Besonderen auf die Planung der Ausstellung in der Bundeskunsthalle in Bonn eingegangen. Für die Übersetzung wurde von der Münchner Seite Herr Chen beauftragt.

2.3. Aufenthalt in China zum Zweck der Besichtigung und Planung

Vom 23. – 30.7. hielten sich Herr Emmerling, Frau Blänsdorf und Herr Kocher in China auf. Die Reise diente der Besichtigung des Museum der Terrakottaarmee in Lintong und der Steingrotten in Anyue sowie der Planung weiterer Arbeiten in den Teilprojekten. Besucht wurden das Museum der Terrakottaarmee, das Zentrum für die Konservierung und Restaurierung von Kulturgütern der Provinz Shaanxi und das Archäologische Institut der Provinz Shaanxi in Xi'an. Während des Besuchs in Anyue, Sichuan, konnten die für die Zusammenarbeit geplanten Grotten, Huayan-Grotte bei Shiyangshi und Yuanjue-grotte bei Anyue, eingehend besichtigt werden. Bei dem anschließenden Treffen im National Institute for Cultural Property (NICP) wurden neben den Arbeiten in Anyue auch weitere mögliche Projekte einer Zusammenarbeit vorgestellt und abgestimmt.

2.4. Besuch einer chinesischen Delegation

Die Delegationsmitglieder Prof. Dr. Zhao Rong, Fan Yanping, Wu Yongqi, Yin Shenping, Han Jinke und Han Wei waren vom 24. – 28. April in München. Die Herren Wang Dongfeng und Wang Liang kamen bereits am 18. April in München an und flogen ebenfalls am 28.4. zurück. Im Rahmen des Besuchs wurden Besichtigungen des Schlosses Neuschwanstein, der Wieskirche, der Porzellanmanufaktur und des Schlosses Nymphenburg, des

Schlusses Herrenchiemsee, der Fraueninsel sowie der Münchner Innenstadt unternommen. Da die Herren Zhao Rong und Wu Yongqi auf Einladung der KAH Bonn den 24. und 25.4. in Salzburg verbrachten, nahmen sie an den ersten drei Ausflügen (Neuschwanstein, Wieskirche, Nymphenburg) nicht teil. Als Übersetzer wurden Herr Chen Ganglin bzw. Frau Ma Yimin beauftragt.

3. Kongresse, Tagungen

3.1. Symposium „Unter der Gelben Erde“ in Bonn

Zum Auftakt der Ausstellung „Xi'an – Kaiserliche Macht im Jenseits“ in Bonn fand vom 21. bis 23. 4. 2006 ein Fachkongress mit internationalen Teilnehmern statt. Unter dem Titel ‚Unter der gelben Erde‘ wurden die wissenschaftlichen Ergebnisse vorgestellt, auf denen die Ausstellung beruht. Die Beiträge werden in einem Kongressband veröffentlicht, im Januar 2007 erschienen ist.

3.2. IIC – Kongress in München

Vom 28.8 bis 1.9. 2006 fand der Kongress ‚Objects in context: Crossing conservation boundaries‘, organisiert vom International Institute for Conservation (IIC) in London und dem Doerner-Institut, in München statt. Frau Bucher und Frau Blänsdorf präsentierten in Vorträgen ihre Arbeiten innerhalb des Projektes: ‚Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China‘ bzw. ‚A colourful world for the Emperor's soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang's burial complex‘. Herr Horn stellte anhand eines Posters mit dem Thema „3D Models of Terracotta Warriors – Virtual colour reconstruction of the polychromy“ seine Arbeiten zu virtuellen Farbrekonstruktionen an Figuren der Tonkriegerarmee vor.

4. Ausstellungen

4.1. Ausstellung in Bonn

Vom 21.4 – 23.7. fand in der Kunst- und Ausstellungshalle in Bonn die Ausstellung ‚Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits‘ statt. Die Ausstellung zeigte chronologisch geordnet, Stücke der Qin- bis Tang-Dynastie. Die Auswahl der Einzelstücke basierte auf dem chinesisch-deutschen Forschungsprojekt. Insbesondere konnten Stücke gezeigt werden, die normalerweise China nicht verlassen dürfen, jedoch ausnahmsweise gezeigt werden konnten, weil sie im Rahmen des Projektes konserviert worden sind. Die Forschungen zu Technik und die Konservierungsmethoden und –erfolge wurden in gesonderten Vitrinen, Wandtafeln und Computeranimationen vorgestellt. Zwei Animationsfilme der TU Darmstadt gaben einen tiefen Einblick in das historische und geographische Umfeld der beiden großen Grabanlagen Qin Shihuangling und Zhaoling. In drei Monaten besuchten 110 000 Besucher die Ausstellung.

Während der Ausstellung fanden Themenführungen zu bestimmten Aspekten statt, die auch von Mitarbeitern des Forschungsprojektes gehalten wurden. Frau Blänsdorf stellte die Farbfassung der Terrakottafiguren vor (21. 6.), Frau Zorn aus dem Römisch-Germanischen Zentralmuseum die daoistische und buddhistische Symbolik ausgewählter Ausstellungsstücke (14. 6.).

4.2. Ausstellung im Rahmen des Wissensspeichers

Als Rahmenprogramm des IIC-Kongresses in München fand eine Reihe von Studio-Ausstellungen statt, bei denen die einzelnen Institutionen besondere Projekte der Forschung und Konservierung vorstellten. Das Bayerische Landesamt erstellte zwei Ausstellungen, von denen eine das Forschungsprojekt mit China präsentierte. Dieses war mit zwei Vorträgen auch auf dem Kongress vertreten. Die Ausstellung zeigte die verschiedenen Aspekte des Projektes mit Postertafeln, welche die Konservierung der Erdarchitektur, die Forschung zu Technologie und Konservierung der Farbfassung, Untersuchungen zur Terrakotta und deren Klebung sowie die Bergung und Erhaltung der Steinpanzer vorstellte. Fünf Vitrinen enthielten originale Bruchstücke sowie die Materialien und Werkzeuge, die zur Herstellung der Steinpanzer und zur Bemalung der Terrakottafiguren dienten. Die zwei in Bonn gezeigten großen Kopien von Kriegerfiguren mit rekonstruierter Bemalung bildeten den Mittelpunkt der Ausstellung.

Auf zwei Monitoren wurden Arbeiten zum Einsatz der Virtuellen Realität am Beispiel des Grabkomplexes des Ersten Kaisers vorgestellt: Am Computer bearbeiteten 3D-Modellen gezeigten werden, welche farbenprächtige Erscheinung die Tonkrieger ursprünglich besessen haben. Ein Video visualisierte die Farbrekonstruktion eines Generals der Terrakottaarmee. Durch eine virtuelle „Szene“, die aus mehreren Panorama-Filmen zusammengesetzt war, konnte man sich durch die Gruben der Tonkrieger bewegen.

Weiterhin wurde ein Modell eines Ganges aus Grube 2 ausgestellt, das zu diesem Anlass gebaut worden war. Einführende Texttafeln und der erste Teil des Animationsfilmes aus Darmstadt konnten aus der Bonner Ausstellung nach München übernommen werden.

Ausstellungseröffnung war 31. 8. Wegen großen Interesses wurde die zunächst für 10 Tage konzipierte Ausstellung verlängert. Sie war auch am Tag des offenen Denkmals (9. 9.) und bis zur ‚Langen Nacht der Museen‘ (21. 10.) zu sehen. In dieser letzten Nacht benutzten 200 Besucher die Möglichkeit, die Ausstellung zu besuchen.

5. Arbeiten zu kunsthistorischen und kunsttechnologischen Fragestellungen

5.1. Farbfassungen der Terrakottafiguren: Kleidung, Muster und Materialillusionen

Die Rekonstruktion der Farbfassung ganzer Figuren muss sich mit der Farbverteilung und der Schließung fehlender Bereiche beschäftigen, da keine Figur und kein Muster ohne Fehlstellen erhalten sind. Um korrekte Rekonstruktionen anfertigen zu können, ist es erforderlich zu verstehen, was diese Farbfassungen darstellen sollten, besonders den Schnitt der Kleidung und die Art ihrer Verzierungen. In derselben Weise können auch Skulpturen von Tieren wie Wasservögel oder Pferde und Gegenstände wie die Bronzekutschen untersucht werden.

Beispiele erhaltener Textilien aus der Zeit der Streitenden Reiche (*zhanguo*) bis Han Dynastie sowie gemalte oder modellierte Darstellungen von Bekleidungen und Mustern wurden mit den Terrakottafiguren verglichen. Diese Arbeit wird dadurch erschwert, dass es fast keine Publikationen in westlichen Sprachen gibt und auch in Chinesisch wenig grundlegende Arbeiten. Die Untersuchungen sind deshalb erst begonnen, konnten jedoch bereits einige Fragen klären. Die Terrakottakrieger tragen Jacken und haben dicke bauschige Ärmelaufschläge und Kragen. Die Untersuchungen der Farbigkeit und die Vergleiche konnten zeigen, dass die Jacken selbst mit glatten Kanten enden, Ärmelaufschläge und Kragen also zu einem Untergewand gehören. Die Generäle tragen doppelte Jacken, wobei die Kanten der Außenjacke mit schmalen Borten eingefasst sind. Zumindest in zwei Fällen ließ sich darauf eine feine Musterung nachweisen. An der Außenjacke enden die Borten in der Taille, während sie an der Innenjacke, wenn vorhanden, um alle Kanten herumlaufen. Dieselbe Art der Jacken konnte auch an den knienden Tierpflegern nachgewiesen werden. Dort sind allerdings nur die Halsausschnitte, nicht die Ärmelkanten mit Borten besetzt. Ärmelaufschläge und Kragen zeigen dieselbe Farbabfolge und sind ein- bis zweifarbig. Als dritte Farbe ist manchmal noch das Futter zu sehen, das meist hell gestaltet ist. Das Vorkommen von rosa Futterstoffen ist insofern erstaunlich, als an historischen Textilien der Zeit nur ungefärbte Futterstoffe nachgewiesen wurden.

Die an Gipskopien im Maßstab 1:1 realisierten Rekonstruktionen von Fassungen zeigten nicht nur, wie erstaunlich kräftig die Farbtöne sind, wenn sie ohne Fehlstellen und Verschmutzungen zur Wirkung kommen, und wie viele Farben zum Einsatz kamen. Die extrem farbenfrohe, aber harmonische Farbwirkung war ein überraschender Effekt dieser Rekonstruktionen, da trotz Beschreibungen dieser „Farbigkeit“ in grafischen Rekonstruktionen immer sehr viel gedecktere Farben dargestellt wurden. Die Farbigkeit der Kopien ist jedoch durch zahlreiche Pigmentanalysen zuverlässig nachgewiesen. Die Bemalung der Inkarnate klärte nicht nur technische Fragen, sondern zeigte auch, dass die Maler bis in die Details der Augenbrauen realistische Darstellungen schufen.

Die Muster auf den Panzerborten herausgehobener Offiziere wurden bereits 2004 und 2005 untersucht. 2006 wurden die Muster auf den Rücken der Akrobaten untersucht, die sich technisch insofern von den Soldaten unterscheiden, als sie einfarbig und plastisch gestaltet sind. Die verwendeten geometrischen Formen sind teilweise ähnlich, z.B. die gebrochenen Rauten, gewinkelte Ornamente und achtzackige Himmelskörper (meist als „Sonne“ interpretiert), teilweise aber auch ganz anders, mit geschwungenen Formen oder rosettenartigen Applikationen. Ähnlichkeiten lassen sich vor allem zu Textilien aus Mawangdui bei Changsha nachweisen. Dort wurden Stoffe gefunden, die fast identische Muster aus gebrochenen Rauten in versetzt angeordneten Reihen zeigen. Es handelt sich um Seidengazen und einen Damast. Stoffe mit rosettenartigen Dekorationen könnten Stickereien, Damaste oder auch samtartige Textilien darstellen. Die Interpretation der Muster ist auch in diesem Fall nicht einfach. Vor allem die rosettenartigen Dekorationen, die an Streublüten erinnern, sind ungeklärt, da es noch keine floralen Ornamente in dieser Zeit in China gibt. Die Erklärung als „Kreuz“- oder „Punkt“- und „Kreis“- Ornamente erscheint jedoch auch unbefriedigend. Die Herkunft dieser Formen ist auch noch unklar.

Neben Textilien sind auch andere Materialien fasstechnisch nachgeahmt worden: Am Wagenlenker der Bronzekutsche Nr. 1 stellt eine weiße, mit Pünktchen besetzte Scheibe eine *bi* Scheibe aus Jade mit dem typischen Kornmuster dar. Der Wagenlenker zeigt somit auch, dass die rituellen *bi* Scheiben als Gürtelanhänger getragen wurden. Ähnlich strukturierte weiße Flächen am Schild dieses Wagenlenkers erinnern an Einlegearbeiten, z.B. die Silber- und Goldtauschierungen an qinzeitlichen Bronzeobjekten. Dass Silber- und Beinobjekte mit weißer Farbe dargestellt wurden, zeigen die Gürtelschnallen (im Original Bronze oder Silber) und die Haarspangen und Knebelknöpfe (im Original aus Knochen) an den Terrakottakriegern.

Technisch faszinierend und einzigartig sind die Gestaltungen der Bronzenvögel mit einem lebensechten Gefieder. Verschieden gestaltete Federarten, wie Flaum, Dauen und Schwungfedern und ihre Anordnung auf dem Körper können als Nachweis gelten, dass die Handwerker-Künstler der Zeit lebende Vögel genau studierten.

5.2. Aufnahme und Auswertung der Inschriften in der Jinchuanwan-Grotte

Unter der finanziellen Unterstützung der BLFD habe ich in der zweiten Hälfte des Jahres 2006 die folgenden wissenschaftlichen Arbeiten erfolgreich durchgeführt:

1. Englische Übersetzung der Texte. Die vier Texte von dem Mönch Xinxing (540-593), dem Begründer der Drei Stufen Lehre, wurde zusammen mit anderen orthodoxen buddhistischen Texten in einer Grotte in Jinchuanwan in der Provinz Shaanxi, eingemeißelt und dadurch überliefert. Drei von den Texten Xinxings sind besonders wertvoll, weil sie anderwärtig nicht überliefert sind und neue historische Materialien für die Forschung der einst populären

buddhistischen Lehre bringen. Die übersetzten Texte sind:

- 1) Clarifying the Methods in the Scriptures about Arousing the Mind to Enlightenment in Accord with One's Depth of Capacity 明諸經中對根淺深發菩提心法
- 2) Clarifying the Methods in the Scriptures of the Great Vehicle about the Difference of the Mundane and Transmundane two Stages Persons Arousing the Mind to Enlightenment 明諸大乘修多羅中世間出世間兩階人發菩提心同異法
- 3) The Abridged Excerpts from the "Chapter of Moon Store" of the *Great Collection Sutra* 《大集月藏分經》略抄出
- 4) Sutra of Buddha Names of Seven Rosters 七階佛名經

2. Fotodokumentation der Grotte. Die eingemeißelten Texte und die Grotte mit ihrer Umgebung sind systematischen digital mit der Auflösung 3456x2304 Pixels dokumentiert. Von den zahlreichen Dokumentationsfotos sind 83 Bilder exemplarisch wie vereinbart mit dem A4 (210x297mm) Format entwickelt. Diese sollen der Restaurierung sowie der weiteren Forschung der Grotte dienen.

6. Untersuchung zur Maltechnik und Rekonstruktionen von Farbfassungen

Der Schwerpunkt der Arbeiten im Jahr 2006 war die Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse über die Farbfassung in Form von Rekonstruktionen, die auf Abgüssen, kleinen Kopien oder Musterplatten ausgeführt wurden. Zwei Abgüsse im Maßstab 1:1, eine General und ein kniender Bogenschütze, waren Ende 2005 in China vorbereitet und lackiert worden. Die Bemalung erfolgte in München und wurde Anfang April fertig gestellt. Die beiden Figuren waren in der Ausstellung in Bonn zu sehen. Die Bemalung der Kopien erbrachte über die bereits erfolgte Dokumentation der Farbfassungen weitere wichtige Erkenntnisse, welche die Wirkung der Figuren und die technische Realisierung solcher Farbfassungen betreffen.

Die Pigmente wurden den nachgewiesenen Farbmitteln entsprechend ausgewählt und zum größeren Teil in einer Beijinger Fabrik für mineralische Pigmente gekauft. Das heute nicht mehr erhältliche Chinesisch Violett wurde extra zu dem Zweck der Bemalung von Prof. H. Berke an der Universität Zürich hergestellt (insgesamt 1 kg), so dass auch hier mit dem nachgewiesenen Material gearbeitet werden konnte. Als Bindemittel wurde experimentell eine Mischung aus Hühnerlei und Hasenhautleim als das Material ermittelt, das den Originalen am ähnlichste Schichten ermöglichte. Durch die Analysen an der Universität Pisa durch Prof. Maria Perla Colombini und Ilaria Bonaduce wurde Ei als Bindemittel in der Fassung der Terrakottaarmee und den Bronzevögeln zur gleichen Zeit nachgewiesen. Die Bemalung wurde durch die Dipl. Restauratorin Carolin Roth ausgeführt. Für Fragestellungen, die sich während der Arbeit ergaben, wurden von Frau Blänsdorf weitere Untersuchungen durchgeführt, wie z.B. zur Partikelgröße von Zinnober in rosafarbenen Farbschichten, sowie Farbmuster erarbeitet. Alle Flächen wurden farbig geschlossen, auch wenn für einzelne Flächen das Wissen über die Farbigkeit fehlte. Für die Schließung dieser Flächen wurden andere Figuren als Vergleich herangezogen und auch Muster der Generäle der Bronzekutschen einbezogen. Somit ergab sich ein Gesamteindruck, der zwar in Details diskutiert und korrigiert werden kann, aber eine realistische Möglichkeit für die Bemalung darstellt. Anhand der Bemalung konnten auch Fragen nach dem Pigmentverbrauch, der Art der zu verwendenden Pinsel und Werkzeuge, Auftragsstärken und Empfindlichkeit der Farbschichten geklärt werden.

Anschließend an die zeitlich auf den Ausstellungsbeginn in Bonn ausgerichteten Arbeiten wurden weitere Rekonstruktionsversuche unternommen. Elf farbig gefasste kleine Kopien von knienden Bogenschützen wurden in einer Kiste aufgestellt, die im Inneren als Modell des Ganges G18 aus Grube 2 gestaltet ist, aus dem zumindest neun der Bogenschützen stammen. Die Farbfassung zweier Tierpfleger in halber Lebensgröße wurden an kleinen Kopien ausgeführt, welche die sehr unterschiedlichen Farbigkeiten und die Art der Kleidung mit aufgesetzten Borten deutlich zeigen.

Die plastisch gestalteten Muster auf den Rücken der Akrobaten, einem Gürtelanhänger des Generals der Bronzekutsche Nr. 1 und der Bronzевogel wurde auf Musterplatten nachgestellt. Es zeigte sich, dass die gewählte Bindemittelmischung auch hier zu sehr guten Resultaten führte. Für die aufwendige Gestaltung des Federkleides der Bronzевogel konnte ein Arbeitsablauf und eine Auftragstechnik gefunden werden, die möglicherweise der ursprünglichen Technik entspricht.

Die Analysen an der Universität Pisa waren die erste erfolgreiche Bindemittelbestimmung an Proben der Terrakottaarmee. Dies wurde durch ein spezielles Verfahren erzielt, bei dem das Probenmaterial gereinigt, durch mikrowellenunterstützte saure Hydrolyse aufbereitet und mit GC-MS analysiert wurde. Die Kombination von molekularbiologischen Verfahren und analytischer Chemie ermöglichte, auch aus den sehr geringen Probenmengen trotz Verunreinigungen und Abbau des Bindemittels noch eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Da ein solches Verfahren bislang nicht zur Verfügung stand, waren alle bisherigen Versuche ohne positives Ergebnis geblieben.

7. Untersuchungsschwerpunkt Farbfassungskonservierung

Die Versuche im Jahr 2006 konzentrierten sich auf die Optimierung der Festigerzusammensetzung für die Elektronenstrahlmethode (EB-Methode). Die bisher verwendete Formulierung erfordert eine hohe Energiedosis zum Aushärten und der resultierende Film ist nicht flexibel genug. Polymerisationsversuche mit einem neuen, in hohem Maße hydrophilen Monomer (Glycerolmethacrylat, GMA) ergaben viel versprechende Ergebnisse. Die Zugabe dieses neuartigen Monomers zur Festigermischung hat drei große Vorteile gegenüber dem herkömmlichen HEMA (Hydroxyethylmethacrylat): Zum einen ist die zur Aushärtung erforderliche Energie deutlich herabgesetzt, der resultierende Film weist eine stärkere Haftung zur Terrakotta auf und ist zudem hydrophiler, kann also besser Wasser speichern. Im Laufe des Jahres wurde zunächst die Eignung von GMA für Elektronenstrahlhärtung untersucht, danach der optimale Anteil der Substanz in der Festigerformulierung ermittelt. Alle Tests wurden auf Objektträgern sowie auf standardisierten Terrakottaprobe mit aufgelegten originalen Lackschollen durchgeführt.

Parallel wurde eine effektive Synthesemethode für das Monomer GMA im Labormaßstab entwickelt. Da GMA relativ neu auf dem Markt ist und zur Zeit noch teuer, ist eine günstige Synthesemöglichkeit von Vorteil.

Ein weiterer Punkt 2006 war die Suche nach einer geeigneten Analyseverfahren zur Charakterisierung der Polymere, aus denen die gefestigten Filme in der EB-Methode bestehen (v. a. PolyHEMA, PolyGMA,). Ein großes Problem ist, dass es sich um unlösliche Polymere handelt, was die meisten gängigen Analysemethoden zur Bestimmung von Molmasse und Vernetzungsgrad ausschließt. Eine spezielle Anwendung der Feststoff-NMR-Spektroskopie könnte hilfreich sein, dies muss jedoch noch weiter erprobt werden.

8. Virtuellen Farbrekonstruktionen von Figuren der Terrakottaarmee. Entwicklung und Ausführung von virtuellen Objekt- und Panoramavideos.

Farbrekonstruktion an 3D-Modellen von Krieger der Terrakottaarmee

Der Schwerpunkt der Arbeiten für das Jahr 2006 lag auf der Vorbereitung und Ausführung der Präsentation der 3D-Modelle für die Ausstellung „Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits“ in der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland (KAH) in Bonn. Ziel der virtuellen Bearbeitung war es zu zeigen, welche Farbigkeit die Figuren der Tonkriegerarmee ursprünglich besessen haben. Mit Hilfe von am Computer bearbeiteten 3D-Modellen sollte das ungefähre ursprüngliche Erscheinungsbild der Tonkrieger visualisiert werden. Das heutige Erscheinungsbild diente dabei als Ausgangspunkt für die Ergänzung der gealterten Farbigkeit sowie für die Rekonstruktion der ursprünglichen Farbigkeit.

Für die Bearbeitung am Computer wurde die Oberfläche mehrerer Tonkrieger mit 3D-Scannern digitalisiert. Die dabei entstandenen Gitter-Modelle bilden die Grundlage für die Gestaltung der Oberfläche mit Texturen. Als Texturen wurden Digitalfotos verwendet, die den heute sichtbaren Zustand der Krieger zeigen. Auf diesen Texturen aufbauend, erfolgte die virtuelle Bearbeitung der 3D-Modelle mit einer 3D-Paintsoftware.

Anhand von zwei unterschiedlichen Ansätzen sollten die Möglichkeiten der virtuellen Realität aufgezeigt werden. Beim der ersten Variante wurde am Beispiel des knienden Armbrustschützen T21G18-01 mit dem „grünem Gesicht“ eine virtuelle Ergänzung der Farbigkeit durch Retuschen anhand gealterter Farbwerte ausgeführt. Die zweite Variante erfolgte am Beispiel des hochrangigen Generals T9:1 mit einer virtuellen Rekonstruktion der annähernd ursprünglichen Farbigkeit.

Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise für beide Varianten wurden 3D-Animation erstellt, welche in chronologischer Abfolge die einzelnen Arbeitsschritte zeigen. Abgespeichert auf zwei DVD's konnten beide Animationen in Form einer Endlosschleife mit DVD-Abspielgeräten kontinuierlich auf Monitoren in der Ausstellung vorgeführt werden.

Entwicklung und Ausführung von virtuellen Objekt- und Panoramavideos

Da dem Besucher der Terrakottaarmee in China der Zutritt zu den Gruben der Krieger und Pferde verwehrt ist, verbleibt ihm nur der Blick vom Grubenrand. Durch eine in der Grube angefertigte virtuelle Rundumsicht können die Tonkrieger aus unmittelbarer Nähe studiert werden. Mit Hilfe der Panorama-Videos ist es möglich, sich virtuell in die Gruben zu begeben.

Für die Ausstellung in Bonn im Jahr 2006 wurde ein Entwurf für die Präsentation von Panoramavideos erstellt; im Anschluss daran erfolgte die Ausführung und Umsetzung dieses Konzepts. Für die Präsentation auf einem Monitor in der Ausstellung wurden mehrere Panorama-Movies aus dem Grabkomplex des Ersten Kaisers zu einer „virtuellen „Szene“ zusammengefasst. Ausgehend von einer Startseite konnte hier zu drei unterschiedlichen Panoramen navigiert werden, welche den „Blick in die Grube“ von besonders eindrucksvollen Plätzen aus den Gruben 1 und 3 ermöglichte.

9. Konservierung der Steinpanzer

Die Arbeit im Jahr 2006 konzentrierte sich auf die praktische Umsetzung des Restaurierungskonzepts. Dafür wurden verschienen Partien von Steinpanzern für die museale Präsentation fertig gestellt. Mit Hilfe der Lasertechnologie konnte die bisherige Präparation des Objekts optimiert werden: Man entschloss man sich, das

Objekt auf einer durchsichtigen Plexiglasplatte zu präsentieren. Sie sollte es für den Betrachter ermöglichen, auch die Objektunterseite und somit das komplizierte Verknüpfungssystem der Drähte, sichtbar zu machen. Um eine sichere Auflage zu ermöglichen, musste eine passgenaue Auflage hergestellt werden. Dafür wurde die Auflagefläche mit einem Laserscanner vermessen. Mit Hilfe dieser Daten konnte eine Vakuumentziehform gefräst werden. Diese ermöglichte das Tiefziehen einer Acrylglasplatte mit einer Stärke von nur 2 mm. Die Platte mit eingebettetem Fragment wurde auf 4 Tragesäulen über einem Spiegel positioniert und konnte so beidseitig betrachtet werden.

Die Restaurierung erfolgte in München in Zusammenarbeit mit chinesischen Kollegen. Zunächst wurde eine exemplarische Dokumentation des Fragments erstellt. Erfasst wurden Bestand, Zustand und Restaurierungsmaßnahmen. Steinplättchen und Bronzedrähte wurden mechanisch mit Blaseballen und Pinseln gereinigt. Die Reinigung der Erdkrusten erfolgte mittels Ultraschallmeißel und Mikroschleifgerät, wobei sich besonders das Schleifgerät bewährte. Aufgrund der kleinen Schleifscheiben war ein sehr detailliertes Abarbeiten der Auflagen möglich. Da bei dem Schleifvorgang kaum oberflächlicher Druck ausgeübt wurde, bleiben auch extrem fragile Steinpartien unbeschadet. Die Festigung der stark pulverisierten Steinpartien erfolgte mit einem elastifizierten Steinfestiger auf der Basis von Kieselsäureester (Remmers 300E) behandelt. Das Festigungsmittel wurde mit einer Pipette so lange aufgetropft, bis das mürbe Material keine Flüssigkeit mehr aufnahm. Zum Kleben formschlüssiger Bruchkanten wurde Mowital H15-B30 in Ethanol (30%) benutzt. Bei abgeriebenen Bruchkanten wurde der Lösung 60% Glasplättchen (Größe 15 µm) als Füllstoff zugegeben und mit Pigmenten grau eingefärbt. Zur Vorisolierung wurde die Klebefläche drei Mal mit einer 1% Lösung, nass in nass bestrichen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Literaturrecherche zum Thema Steinbearbeitung am Beispiel von Jade. Nachdem die Herstellungstechnologie der Steinpanzer weitgehend untersucht wurde, blieben Fragen offen. Die Oberfläche der einzelnen Plättchen zeigen keinerlei Bearbeitungsspuren von Sägeblättern oder Rotationsscheiben, die dazu dienten, den Stein aufzuspalten. Auch die Entdeckung der antiken Werkstätten für Steinpanzer, in welchen verschiedenste Werkzeuge und unfertigen Plättchen gefunden wurden, konnte diesbezüglich keinen Aufschluss geben. Zudem blieb die Literaturrecherche zur Bearbeitung von Kalkstein im Alten China erfolglos. Aus diesem Grund wurden Literaturangaben zur Bearbeitung von Jade konsultiert und ausgewertet. Jadebearbeitung hat in China eine jahrtausendlange Tradition. Es konnte davon ausgegangen werden, dass die Bearbeitungstechnik des äußerst zähen Gesteins durchaus auch auf den um ein vielfaches weicheren Kalkstein übertragen wurde.

Stand der Arbeiten im Vergleich zum geltenden Arbeits-, Zeit- und Finanzierungsplan, Gründe für eventuelle Änderungen

Arbeits- und Zeitplan

Der Stand der Arbeiten entspricht den Vorgaben der Vorhabensbeschreibung.

Finanzierungsplan

Die Finanzierung der Forschungsarbeiten im Jahr 2006 erfolgte nach den Vorgaben des Finanzierungsplans. Einzelheiten sind der Jahresabrechnung aufgelistet.

Haben sich die Aussichten für das Erreichen der Vorhabensziele geändert?

Wenn ja, welche Probleme sind entstanden?

Die Vorhabensziele konnten erreicht werden.

Haben sich die Vorhabensziele geändert? Wenn ja, warum?

Die Ziele des Vorhabens haben sich nicht geändert. Die Forschungen in den Bereichen Terrakottarestaurierung, Polychromie der Tonkrieger, Steinpanzer und virtuelle Rekonstruktion wurden planmäßig fortgesetzt. Die Vorhabensbeschreibung ist im Antrag für die Projektphase 2004 bis 2006 enthalten.

Sind inzwischen Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen bekannt geworden, die für das Vorhaben von Bedeutung sind? Wenn ja, welche?

Trifft nicht zu

Sind für Vorhabensergebnisse

- Patente angemeldet worden?
- Erfindungen in Anspruch genommen worden?
- Neuerungen und / oder Verbesserungen bereits gemachter Erfindungen angefallen?

Wenn ja, bitte spezifizieren.

Trifft nicht zu

Liste eigener Publikationen von Vorhabensergebnissen
(bitte Sonderdruck gemäß Zuwendungsbescheid beifügen)

Publikationen

Die Publikationen befinden sich im Ausstellungskatalog und in der Publikation des BMBF „Der Vergangenheit eine Zukunft geben“. Die Publikation des IIC Kongresses kann auf Wunsch in Kopie angefordert werden.

‘Xi’an – Kaiserliche Macht im Jenseits. Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt’. Ausstellungskatalog der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland in Bonn. Philipp von Zabern, Mainz 2006. 5 Essays:

Yuan Zhongyi, Rolf Snethlage, Die Herstellung und Zerstörung der Tonkrieger des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi, p. 165-168

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Die Terrakottaarmee – Befunde und Analysen für eine originalgetreue Rekonstruktion der Farbigkeit, p. 169-173

Sandra Bucher, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Ein Puzzlespiel aus Stein – Herstellung, Bergung und Restaurierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, p. 174-176

Alexander Schmid, Daniela Bathelt, Ingo Rogner, Christoph Herm, Ulrike Ring, Zhou Tie, Zhang Zhijun, Die Erhaltung wassergesättigter Lack- und Farbschichten auf den Terrakottafiguren – Eine große Herausforderung für die Chemie, p. 177-179

Felix Horn, Die virtuelle Retusche – Rekonstruktion verlorener Farbschichten am 3D-Modell, p. 180-184

Objektbeschreibungen von C. Blänsdorf, Xia Yin und S. Bucher. Panoramafotos von F. Horn.

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China. In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 170-176

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor’s soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang’s burial complex, In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 177-183

Bundesministerium für Bildung und Forschung (ed.), ‘Der Vergangenheit eine Zukunft geben. 15 Jahre deutsch-chinesische Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Erhaltung von Kulturgut.’ Berlin 2006. 17 Essays zu den Projekten der „Münchner Seite“

Rolf Snethlage, Hou Weidong, Die Zusammenarbeit zwischen dem Zentrum für die Erhaltung der und Restaurierung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 32-35

Rolf Snethlage, Wu Yongqi, Die Zusammenarbeit zwischen dem Museum der Terrakottaarmee und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 36-43

Catharina Blänsdorf, Qin Shihuangling, die Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers, S. 44-49

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Rong Bo, Die Farbfassungen der Terrakottafiguren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 50-63

Daniela Bathelt, Catharina Blänsdorf, Zhou Tie, Rong Bo, Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesen Kaisers Qin Shihuangdi, S. 64-69

Akram El Jarad, Gerd Gülker, Arne Kraft, Videoholografische Mikroskopie zur Detektion feuchtebedingter Verformungen an gefestigten Farbschichten auf den Terrakottafiguren des Qin Shihuangdi, S. 70-73

Herbert Juling, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Lackschichten, S. 74-77

Felix Horn, Meng Zhongyuan, Virtuelle Realität – Panorama- und Objektmovies von Skulpturen der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 78-85

Catharina Blänsdorf, Rupert Utz, Untersuchungen zur Terrakotta und zum Kleben der zerbrochenen Figuren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 86-97

Rupert Utz, Rolf Snethlage, Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi, S. 98-109

Rong Bo, Cao Junji, Catharina Blänsdorf, Innenraummessung an Aerosolen in den Ausstellungshallen der Terrakottaarmee, S. 110-113

Thomas Warscheid, Untersuchungen zum mikrobiellen Befall in den Gruben der Terrakottaarmee und während der Konservierung der Farbfassungen, S. 114-126

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, Neue Ausgrabungen in der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers: die Steinpanzergrube, S. 118-127

Catharina Blänsdorf, Rong Bo, Xia Yin, Materialanalysen der Metallkörper und der Farbschichten der Bronzевögel, S. 128-135

Hou Weidong, Rolf Snethlage, Die Tempelanlage Dafosi in Binxian, S. 136-149

Catharina Blänsdorf, Ma Tao, Zhang Xiaorong, Siegfried Scheder, Die Tempelanlage Shuilu'an – Buddhistische Lehmplastik der Ming-Zeit, S. 150-161

Jörg E.W. Fassbinder, Doris Ebner, Magnetometerprospektion in der Provinz Shaanxi, S. 162-171

Rolf Snethlage, Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Ma Tao, Blick in die Werkstätten, S. 172-179

Rong Bo, Lan Desheng, Catharina Blänsdorf, 秦陵7号坑严重锈蚀青铜水禽分析研究 (Analyse der schwer erodierten bronzenen Wasservögel aus der Grube 7 am Mausoleum des Qin Shihuang). In: 青铜文化研究 *Qintong wenhua, yanjiu* 2006, vol. 4, S. 126-131

Rong Bo, Nie Li, Catharina Blänsdorf, 秦俑彩绘两种加固方法之比较 (Vergleich von den zwei Methoden zur Festigung der Polychromie der Terrakottasoldaten des Qin Shihuang). In: 博物馆学论文集 *bowuguan xuelunwenji*, November 2006, S. 292-301

Vorträge und mündliche Vorstellungen des Projektes

„Unter der Gelben Erde“, Internationales Symposium zur Deutsch-chinesischen Zusammenarbeit im Kulturgüterschutz in der Provinz Shaanxi, 21.-22. April 2006, KAH Bonn, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, 3 Beiträge:

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, „Ein Puzzle aus Stein“ - Herstellungstechnik, Bergung und Konservierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers

Catharina Blänsdorf, Felix Horn, „Eine farbige Armee, Eindruck des Lebendigen. ;Maltechnik, Rekonstruktion und 3D-Modelle der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi

Jörg Fassbinder, „Magnetometerprospektion zur Erforschung kaiserlicher Grabanlagen und Paläste der chinesischen Antike“

“The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries”, Kongress organisiert vom IIC (International Institute for Conservation in London), 28. 8. bis 1. 9. 2006 in München. Vorträge:

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor's soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang's burial complex

Poster: Felix Horn, '3D Models of Terracotta Warriors – Virtual colour reconstruction of the polychromy'

21. 6. Themenführung „Restauration und farbliche Rekonstruktion der Terrakottafiguren“ in der Ausstellung in Bonn durch Frau Blänsdorf, sowie drei weitere Führungen auf Anfrage am 21. und 22. 6.

1. 9. – 21. 10. Verschiedene Führungen durch Mitarbeiter des China-Projektes in der Ausstellung „Chinas Terrakottaarmee“ im Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege München