

Beitrag	Seite
Survey on the events in the years of 2001 and 2002; Special Awards; Publications, Papers, Films, Articles	3
1 Conservation of the Polychromy	
Conservation treatment on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002, Work campaign in Lintong, September 4 to October 21, 2002	6
Tests to replace PU by acrylic dispersions	19
Investigation on consolidated Qi-lacquer using AFM / Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM	36
Changing the PLEX-Concentration – Water as Plasticizer	43
Reduction of the amount of consolidant brought into the fragments	49
Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1”	51
Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckleinterferometrie/ Depth-selective deformation measurements on paint layers of terracotta fragments by low-coherence speckle interferometry	66
Painting technique and painting material on the terracotta army	81
2 Investigations on the Terracotta	
Tests on the material and tests to reproduce the terracotta	94
Hygric and mechanic properties of Qin terracotta 2002 – Complementary investigations to the results presented in the annual report 1999/2000	97
3 Konservierung und Restaurierung der Kalksteinpanzer / Conservation and restoration of the Stone Armours	
PART 1 Untersuchung des Kalksteins / Examination of the limestone	105
PART 2 Arbeitstechnologie / Technology of Production	131
PART 3 German – Chinese Work Report Munich 2002	143
Report on the work carried out 15 th July until 1 st December	154
4 Bronze birds	
Identification of corrosion products and painting materials of the bronze birds	169

*The results about investigations on the conservation of the Soil Structure of the Pits are
presented in the dissertation thesis of Rupert Utz 2003*

5	Zwischenberichte	
Zwischenbericht 2001		175
Zwischenbericht 2002		181
6	Travel Reports and Work Visits	
2001		
8 th Meeting of the Steering Committee, Xi'an, March 2001		187
Work Campaign of Rupert Utz in Lintong, Sept. 2001		192
Work Campaign of S.Bucher, D.Bathelt and C.Blaensdorf in Lintong, Oct./Nov. 2001		196
International Congress „Tang Murals“ in Xi'an, Oct. 2001		204
Reisebericht Oldenburg, Aug. 2001		205
2002		
Summary on the Work Stay in Munich, Jan./ Mar. 2002		209
Schedule of Work Stay of Chinese colleagues in Munich, Jan./ Mar. 2002		212
Protocol of discussion with colleagues from Oldenburg/Bremen, Feb. 2002		214
Presentation of “Arbeitsheft 83”, March 6, 2002		217
Work Campaign of M. Weichert, D. Bathelt and C. Blaensdorf in Lintong, Oct./Nov. 2002		219
Work Visit of Prof. Langhals in Lintong Sept. 2002		231
Exhibiton in Beijing, and Visit of Mr. Scheel in Lintong. Oct. 2002		234
9 th Meeting of Steering Committee in Munich, Oct. 2002		236

Survey on events of the years of 2001 and 2002

2001

06. 03. 8th Steering Committee Meeting in Xi'an
28. 02. - 11. 03. Visit of the German Delegation in China (Dr. Herbert Meier, Prof. Snethlage, Chen Ganglin, Blaensdorf, Utz, Scheder visit Beijing and Xi'an)
24. 04. Siegfried Scheder stops to work in the project
01. 08. Sandra Bucher (stone conservator) starts to work, succeeding Mr. Scheder
15. 08. Daniela Bathelt (chemist) starts to work, succeeding Mr. Rogner
07. - 32. 09. Work Stay of Rupert Utz in Lintong
16. 10. - 05. 11. Work Stay of Bathelt, Bucher and Blaensdorf in Lintong
- *16. 10. - 05. 11. Magnetometer prospection of Fassbinder and Lichtenauer in Huxian
21. - 24. 10. Participation on the International Symposium in Xi'an "Tang Murals" (Organised by the Shaanxi History Museum Xi'an)

2002

20. 01. - 13. 03. Work Stay of Zhang Zhijun, Zhou Tie and Xia Yin in Munich
- *29. 04. - 28. 05. Work Stay of Mrs. Zhang Xiaorong, Mrs. Liu Linxi, Mrs. Dang, Mrs. Yang from the Technical Center Xi'an in Munich
15. 07. - 30. 11. Maja Weichert replaces Sandra Weichert during her "baby break"
04. 09. - 24. 10. Work Stay of Bathelt, Weichert and Blaensdorf in Lintong
- *02. 10. – 21. 10. (?) Fassbinder and Doris Ebner in Xi'an (Magnetometer prospection in Huxian)
06. 10. Presentation of the Project during the Event of "Window Germany – 30 Years With a Future" for the 30th anniversary of the Chinese-German Co-operation in Technique and Science;
13. 10. Visit of a German Delegation with Dr. Walter Scheel in Lintong, visit of the Museum of the Terracotta Army and the Workshop/Lab
18. 10. Hubertus von Morr, German Ambassador in Seoul visits the Museum of the Terracotta Army and the Workshop/Lab
28. 10. 9th Steering Committee Meeting in Munich
27. 10. - 04. 11. Visit of eleven members of the Chinese Delegation in Germany (Mainz (Schifffahrtsmuseum, Vulkanpark Eiffel), Leipzig (Old City, "Denkmal 2002"), Dresden (City and Castle Pillnitz))
1. 12. Sandra Bucher starts to work again in the project

Special Awards

- *2002 Award of the Ministry of Science and Technology of the Shaanxi Province to Mr. Fassbinder for his merits in the magnetometer prospection in China
18. 10. 2002 "International Scientific and Technological Cooperation Award of the PR China 2001" from the Chinese Federal Ministry of Science and Technology to Prof. Petzet for his merits on the preservation of the Terracotta Army of Qin Shihuang; ceremony in Berlin

Publications, Papers and Lectures

22. 06. 2001 Thomas Warscheid: "Mikrobiologische Untersuchungen und Schutzmaßnahmen bezüglich des Schimmelpilzbefalls an Objekten und Bodenproben aus der Ausgrabung der Terracotta-Armee in Xi'an (China)", Lecture on the Conference "Schimmel" – "Fungi – A threat for People and Cultural Heritage through Micro-Organisms, International Conference in Munich, June 20-24, 2001
06. 03. 2002 Presentation of the "Arbeitsheft No. 83": "Die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang"/"The Terracotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang"
Reviews in newspapers as "Süddeutsche Zeitung", "Frankfurter Allgemeine", "Neue Zürcher Zeitung"
- August 2002 "Arbeitsheft No. 111": "The Polychromy of Antique Sculpture and the Terracotta Army of the First Chinese Emperor" (Proceedings of the International Congress in Xi'an, March 1999; supported by ICOMOS Germany).
- September 2002 Rupert Utz: "Research on the protection of earthen structures in the museum of the Terracotta Army of the First Chinese Emperor"; lecture in the Getty Conservation Institute, Los Angeles
06. 10. 2002 Lectures of Blaendorf/Liu/Rong (Project with emphasis on Shui'an), Fassbinder/Qin (Magnetometer prospection); Chen Ganglin (Sino-European relations in the Baroque Period) and posters during the Event "Window Germany – 30 Years With a Future"; the posters are part of an exhibition about Germany that will be shown in China in 2002 to 2004

Films and Articles with focus on the research and conservation work of the project

- April 2002 The "Bayerische Rundfunk" presents the work of the project in two TV programs ("Abendschau" and "Capriccio")
- Sept./Oct. 2002 Shooting for a film on Qin Shihuang with detailed report on the conservation work by "Novi Productions", Paris (2 x 54 minutes; German version for BR is planned)
- Jan/Feb. 2001 "Farbfassung der Terrakottaarmee", *Restauro*, p. 12
- July 2001 "Das Puzzle des Jahrhunderts", *Geo*, No. 7/2001, p. 68ff.

- Oct. 2001 "Krieger aus dem Totenreich, Mythos Xi'an", p. 104 ff. / "Treasures of Ancient China", p. 48-67, *National Geographic* (German and American edition)
- 2001 "Rettung für den Kaiser" (focus on Kryo_REM investigation in Bremen), *Der Spiegel* No. 25/2001, p. 178
04. 02. 2002 "Overseas experts win awards", *China Dialy*, p.
07. 03. 2002 "Die Ton-Armee im Lazarett", *Süddeutsche Zeitung*, p. 49
14. 03. 2002 "Farben machen Leute: Die Tonsoldaten des chinesischen Gottkaisers", *Frankfurter Allgemeine Zeitung* No. 62, p. 43
15. 04. 2002 "China, Supermacht der Antike, *Spiegel*, p. 180ff.
- April 2002 "Sohn des Himmels und Beherrscher der Erde", in: "Das Alte China", *Geo Epoche* No. 8, p. 26ff.
03. 11. 2002 "Die Armee für die Ewigkeit zerfällt", *Neue Zürcher Zeitung*, p. 87
25. 11. 2002 "Die chinesischen Tonkrieger", *Österreichische Apothekenzeitung*, No. 24/2002, p. 1156ff.
- Dec. 2002 "Rettung chinesischer Tonkrieger", *Chemie Report*, No. 6/2002, p. 40f.
- Dec. 2002 "Die Krieger des Ersten Kaisers von China", *PM History*, p. 6ff.

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:

“PEG Method”
PEG 200 + consolidant dispersion

“Electron Beam Method”
methacrylic monomers; polymerisation by electron beam irradiation

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.

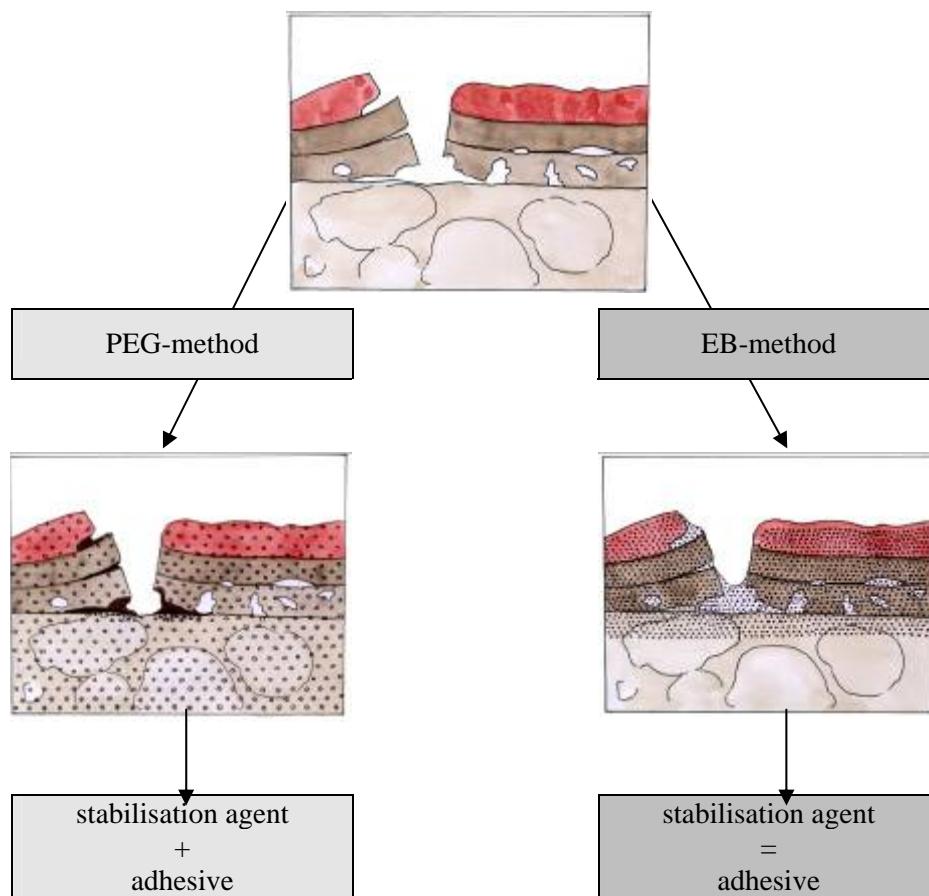


Fig. 1. Effect of the two conservation methods

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 "Plestol D 360" (Röhm company, acrylic acid butylester, 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

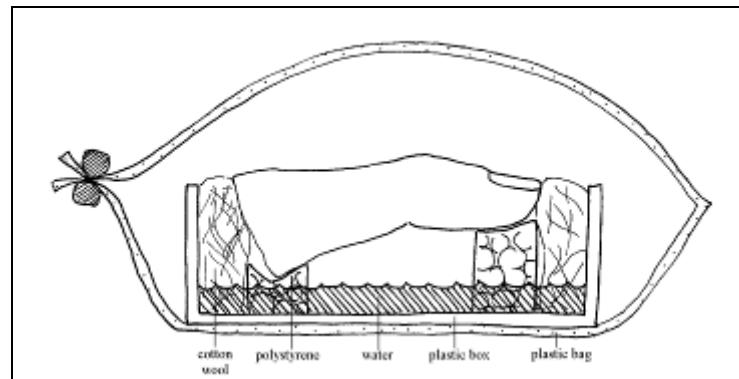
The thumb belongs to a standing archer in pit no. 2, T21G20. The statue was excavated in 2001, but the polychromy was not consolidated.

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



Improvised “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 brittleness 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

F001a/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/1996after 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)



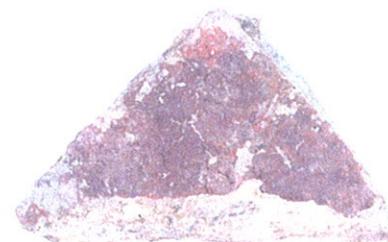
after removal of soil (Oct. 16, 2002)



after treatment (Oct. 22, 2002)

Fragments treated in 1999- before and after the consolidation of the polychromy

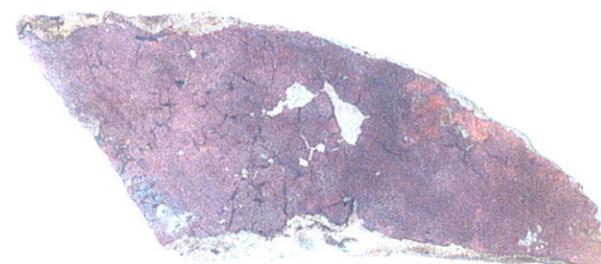
F-001/99 before conservation (May 7, 1999)



F-001/99 after consolidation treatment (May 29, 1999)



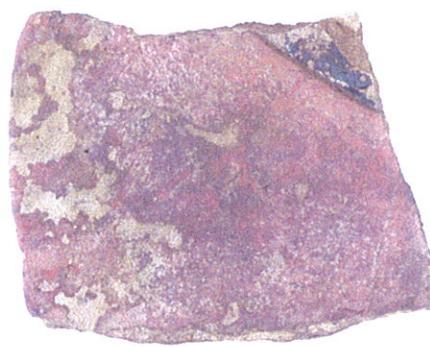
F-002/99 before conservation (May 7, 1999)



F-002/99 after consolidation treatment (May 21, 1999)



F-003/99 before conservation (May 7, 1999)



F-003/99 after consolidation treatment (June 5, 1999)



F-004/99 before conservation (May 7, 1999)



F-004/99 after consolidation treatment (May 29, 1999)

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, which gave 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 material

1.1 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 Tangeberg uses Acronal D 300 since ca. 1970 in Sweden, especially in churches with problematic climate conditions.

Tab. 1. Survey on tested adhesives

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	Luhydran 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.

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.

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.

Tab. 2. Survey on test series

Test series no.	support	adhesives	conc. (solid content)	application	PEG conc. /	duration	conditions
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

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

Experimental arrangement:

For this 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.

2 Evaluation and results

Test series 1.1

All lacquer flakes deformed during moistening with the adhesive. After drying many cracks occurred. 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:

brittleness / elasticity	thick adhesive film of
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.

(Structure of films: see fig. 3).

Test series 2.1

The adhesion of the lacquer flakes to the terracotta reached by this treatment without PEG and poultices mainly was very poor. All lacquer flakes show numerous cracks after drying. Probably the lacquer flakes have to be preconditioned to avoid strong movements (fig. 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 hole 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.

Fig. 6 shows the test slabs of the series 2.1 – 2.5.

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 5).

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).

Tab. 3: Weight gain caused by consolidation treatment

Type of treatment	content of water (+ consolidant) at ca. 47 % rh [w%]
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%

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 a 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.

3 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.

Luhydran 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 %.

Appendix: Tab. 4. Protocol on tests and weight changes

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	7	12.5 % a 17.318 g 6.73 g b 17.323 g	Acronal A508 (28. 3., 15:40)	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	water content &	adhesive &	weight after treatment in	weight after drying in room climate	remarks

	slab no.	weight before treatment	used amount (date)	glove box (date)		
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%	Acronal 300 D a) 0.639 g b) 6.681 g 16.220 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 treatemt						
d poultice after treatment (dry poultice before test: 0.674 g)						
e weight loss of poultice during treatment						

Tab. 5. Weight changes caused by conservation treatment

Type of terracotta	weight	weight after water	weight after	content of	weight	water	+
--------------------	--------	--------------------	--------------	------------	--------	-------	---

treatment	slab no.	at 0 % rh [g]	precondi- tioning [g]	content after preconditio- ning [w %]	test drying room climate*[g]	and in water and consolidants [w%]	on 2002-7-24** [g]	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
	13	15.351	17.940	14.43	15.771	2.66	15.794	2.8
5 % adhesive, 30 % PEG, water- saturated	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
	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
2 % adhesive 30 % PEG, water- saturated	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
	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

Figures

Fig. 1. Experimental set-up



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

A micrograph of a film sample labeled Acronal A 508. The surface shows a dense, wavy, and somewhat irregular texture.	A micrograph of a film sample labeled Acronal S 600. The surface appears smoother than the first one, with more distinct concentric circular patterns.	A micrograph of a film sample labeled PU-dispersion. The surface has prominent, well-defined concentric circular ridges and grooves.	A micrograph of a film sample labeled L5006. The surface shows a complex, multi-layered or heavily textured appearance with various ridges and depressions.
Acronal A 508	Acronal S 600	PU-dispersion	L5006
A micrograph of a film sample labeled Luhydran A 848 S. The surface shows a radial texture similar to Fig. 2, with a central point and radiating fibers.	A micrograph of a film sample labeled L 7034 G. The surface is relatively smooth with some minor texture.	A micrograph of a film sample labeled Acronal D 300. The surface shows a prominent, well-defined concentric circular pattern.	Fig. 3. Test series 1.2, films on glass slide: thick films on white background, 2.1 x magnified
Luhydran A 848 S	L 7034 G	Acronal D 300	



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 %

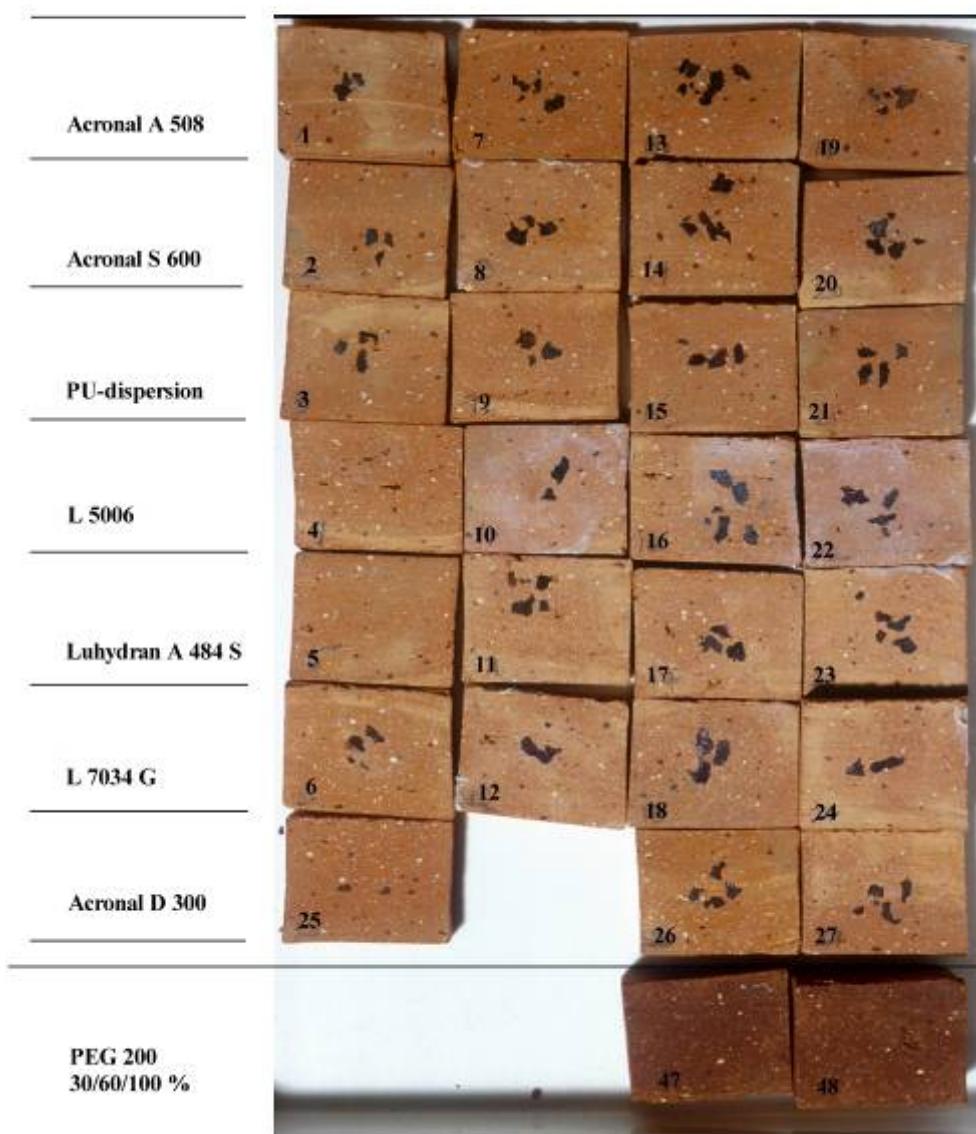


Fig. 6.

Test series
2.1 to 2.5

Tab. 6: Evaluation of tests (6. I)

Series 1.1 (adhesive only, original lacquer flakes on glass and terracotta, room ambience (ca. 40 %), 7. 3. 2002; evaluation: 26. 3. 2002)

test slab no.	Product	Gloss (<i>glossy margins around lacquer flakes</i>)		fixation of lacquer to support		evaluation
		Glass	Terracotta	Glass	Terracotta	
1	Acronal A 508	very glossy, transparent, thick, one lacquer flake is highly glossy*	silk gloss, darkened	strong, not hard, but elastic	strong, but easy to flake off (not penetrated below lacquer flake ?)	? to -
2	Acronal S 600	very glossy, transparent, thick	silk gloss, darkened	strong and hard	(very) strong	?
3	PU-dispersion (for comparsion)	very glossy, transparent, thick	slight silk gloss, margins darkened	strong and hard	(very) strong	(old dispersion)
4	L 5006	milky, matt, thin	almost no gloss	not so strong, not so hard	strong	+ ?
5	Luhydran	glossy, thin	almost no gloss	fallen off, "spider web"-shaped crack system around lacquer flake, brittle	fallen off	--
6	L 7034 G	glossy, thin	almost no gloss, slightly darkened, margins of adhesive visible	very strong	strong, also below lacquer flake	+ ?

* except for this one lacquer flake, all lacquer flakes have a matt surface

Evaluation of tests (6. II)

Series 1.2 (Adhesives (5 %) on glass slide, 28. 3. 2002, evaluation: 29. 3. 2002)

Product	thin Film			dicker Film			remarks	overall evaluation
	gloss	hardness	inner tensions	gloss	hardness (scratch test with needle)	inner tensions, cracks		
Acronal A 508	very glossy	sticky, elastic, soft, dust adhering to surface	low	very glossy	slightly sticky, elastic, soft, dust adhering to surface	„ripples“ ?		too elastic and too sticky ?
Acronal S 600	very glossy rather thick film ?	rather elastic, surface smooth soft	not visible	very glossy, around the centre matt	elastic, rather soft	“circles” and „ripples“ in the centre	product very high-viscous (= high molecular ?)	
PU-dispersion (for comparison)	very glossy	rather elastic, surface smooth good adhesion	“spider web” at several points	very glossy	as elastic as L 5006, good adhesion	slight “spider web”, “circles”		
L 5006	milky-matt; glossy if applied thicker	rather elastic, surface smooth	low, Form ??	mainly matt, whitish	elastic, but less than L 7034 G	“ripples” in the centre, except for that: matt with whitish “wave” pattern		matt-whitish film ?
Luhydran	very glossy	surface smooth brittle, splinters off	strongly developed “spider web” cracks in centre	very glossy	brittle, breaks off in splinters	radiate “spider web” around the point which dried the latest and dust particle		too brittle
L 7034 G	very glossy	rather elastic, surface smooth	medium, “spider web”	very glossy	elastic	wave-shaped “ripples”	contains ammonia	
Acronal 300 D	very glossy	smooth, hard, well adhering	not visible	very glossy	hard, difficult to scratch	no structure visible		+

Evaluation of tests (6. III a)

Series 2.1 and 2.2 (adhesive (5 %), original lacquer flakes on humid terracotta (12 % water), 28. 3. 2002; evaluation: 8. 4. 2002)

Product	test series 2.1 (5 % adhesive)				test series 2.2 (5 % adhesive + PEG 200, 30 %)			
	test slab no.	behaviour during treatment	Gloss (glossy margins around lacquer flakes)	fixation of lacquer flakes to terracotta	test slab no.	behaviour during treatment	Gloss (glossy margins around lacquer flakes)	fixation of lacquer flakes to terracotta
Acronal A 508	1		---	ca. 10 % (1 flake) adhering	7		hardly any film on the terracotta, slightly darkened	rather weak
Acronal S 600	2		---	ca. 50 % adhering	8	whitish liquid film on surface after removal of compress, Japanese paper sticks to surface	glossy	good
PU-dispersion	3	fixed again during treatment	shiny	adhering	9		---	good
L 5006	4		---	ca. 5 % adhering	10	Japanese paper sticks to surface	whitish, thick Film on surface	good
Luhydran	5		---	ca. 80 % adhering	11		---- Film cracks and flakes off in splinters	good
L 7034 G	6		slight gloss	mainly adhering (90 %)	12	Japanese paper sticks to surface	----	good
Acronal 300 D	25		---	poor adhesion				

Evaluation of tests (6. III b)

Series 2.3 and 2.4 (Adhesive (5 and 2 %) + 30 % PEG 200, original lacquer flakes on water saturated terracotta, 3.4. / 12.4. 2002; evaluation: 15.4. 2002)

Product	test series 2.3 (5 % adhesive)				test series 2.4 (2 % adhesive)				overall evaluation
	test slab no.	behaviour during treatment	Gloss (glossy margins around lacquer flakes)	fixation of lacquer flakes to terracotta	test slab no.	behaviour during treatment	Gloss (glossy margins around lacquer flakes)	fixation of lacquer flakes to terracotta	
Acronal A 508	13		hardly any film on the terracotta, slightly darkened	not very well fixed	19		hardly any film on the terracotta, slightly darkened	too weak ?	? - too weak adhesion ? too soft ? dust adhering ?
Acronal S 600	14	whitish liquid film on surface after removal of compress	shiny	good	20	whitish liquid film on surface after removal of compress	glossy spots (>> max. concentration: 2 % !)	good	? too glossy ? too much film on the surface ?
PU-disp.	15		---	good	21		partially glossy spots	good	+ good
L 5006	16	Japanese paper sticks to surface during removal of compress	whitish "cloudiness", thick Film on surface	good	22	Japanese paper sticks to surface	whitish "cloudiness", thick Film on surface	good	- whitish "cloudiness" of film
Luhydran	17		slight gloss, Film cracks and flakes off in splinters	good	23		slight gloss, crack formation less strong than in series 2.3	good	-- too brittle, too many cracks
L 7034 G	18	Japanese paper sticks to surface during removal of compress	slight glossy spots, film on terracotta shows cracks, splinters off	good	24	Japanese paper sticks to surface	lacquer matt, some glossy spots on terracotta	good	-- Japanese paper glued to surface, ammonia content
Acronal D 300	26		very glossy film on the entire surface	good	27	Japanese paper sticks to surface	shiny spots	good	-- too glossy

Investigation on consolidated Qi-Laquer 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-laquer, stabilised with different consolidants were investigated using AFM. The method and results are discussed.

Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM

Daniela Bathelt

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

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 Atomic Force Microscopy bzw. Rasterkraftmikroskopie. Hierbei handelt es sich um einen Mikroskopotyp 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 und somit auch vorher nicht aufwendig bedampft werden
- 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 Si₃N₄) auf einem weichen Federhebel (cantilever)
- einem Piezoscaner 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 Probentopographie ändert sich dabei die auf die Spitze wirksame 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 Piezoscaners in z-Richtung in ein Bild umgesetzt. Diese Betriebsweise eignet sich vor allem für großflächige Aufnahmen und rauhe 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 Schwingvorgangs 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 verzerrn
- 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 geeigneten 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.

Versuche:

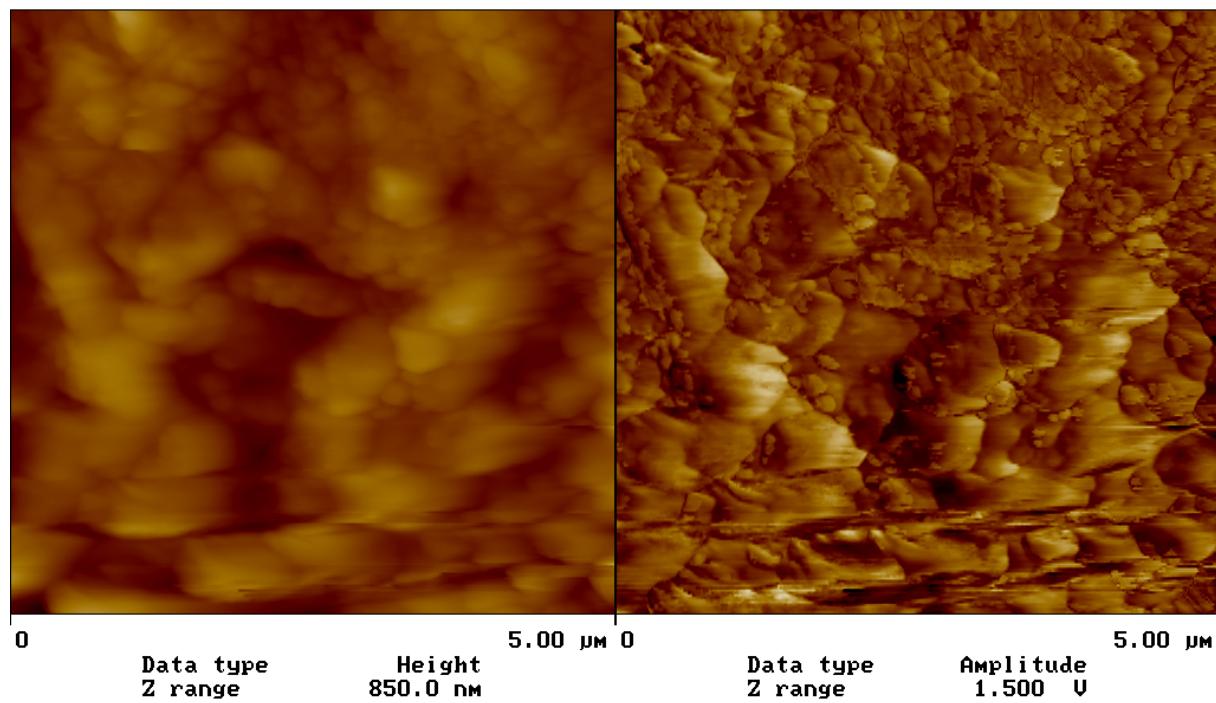
Versuchsnummer	Festiger	Härtungsbedingungen
plex11	PLEX63-01	10% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex12	PLEX63-01	20% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex13	PLEX63-01	30% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex14	PLEX63-01	40% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex15	PLEX63-01	50% PLEX, 1,0 MeV, 4 mA, 60 kGy
plex16	PLEX63-01	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.)

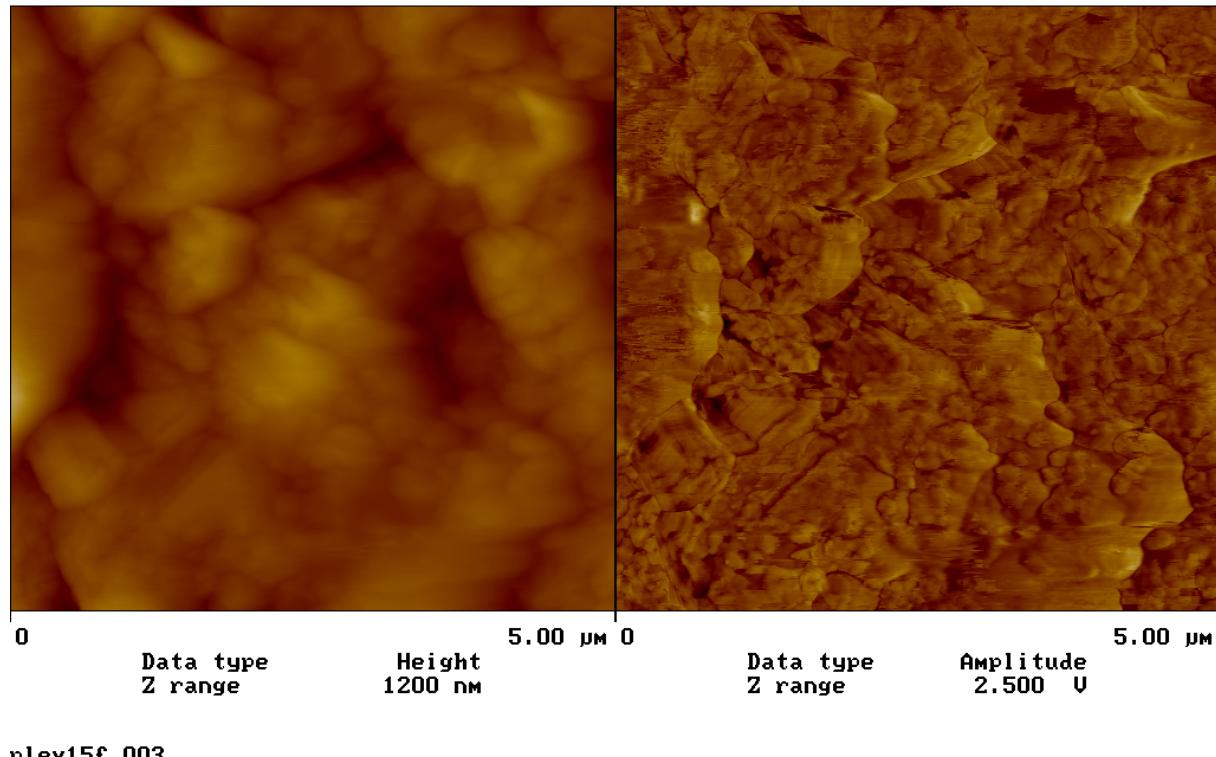
4 Ergebnisse

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.



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.



Die geeignete 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, Römpf 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. Binning, 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.

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.

Änderung der PLEX-Konzentration – Wasser als Weichmacher

Daniela Bathelt

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.

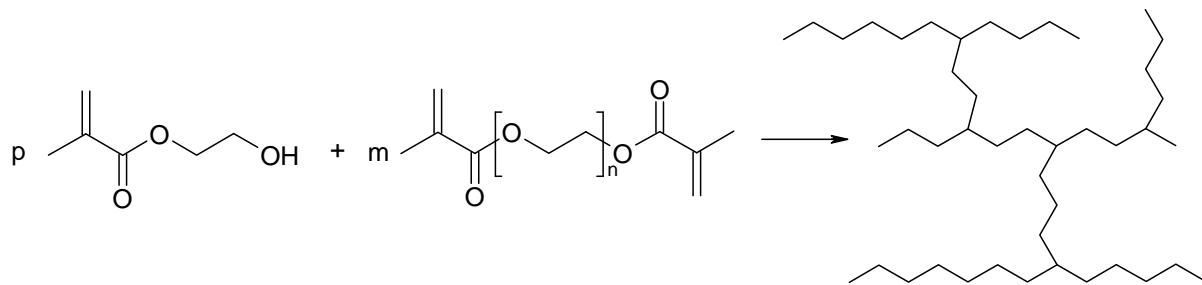


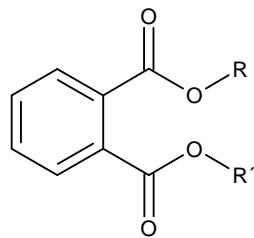
Abb.1: Reaktion von Acrylat mit Diacrylat zum quervernetztem Polymer (hierbei ist aus Übersichtsgründen nur ein schematisches Grundgerüst dargestellt)

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:

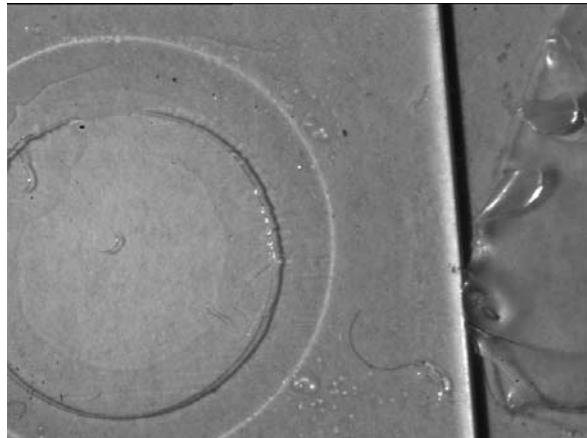
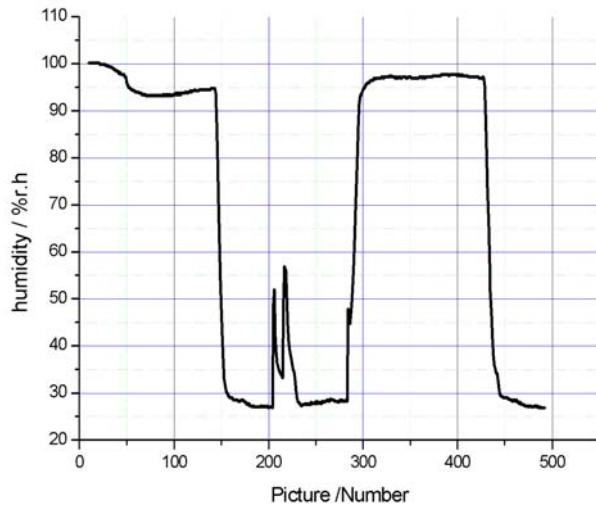
Probennr.	Direkt nach Festigung (17.5.2002)	Beobachtung am 17.12.2002
51	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
52	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
53	keine Filmbildung	sehr hart, klebt nicht mehr, aber kein Film
54	uneinheitlicher Film	sehr hart, klebt 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, Schrumpfungserscheinungen zu erkennen
60	guter Film, der sich aber scheinbar zusammengezogen hatte „Leinwürmer“	Sehr harter Film, Schrumpfungserscheinungen 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 und den Eigenschaften des Festigers direkt nach Aushärtung und 6 Monate später

4.2 Beständigkeit gegenüber Klimaschwankungen

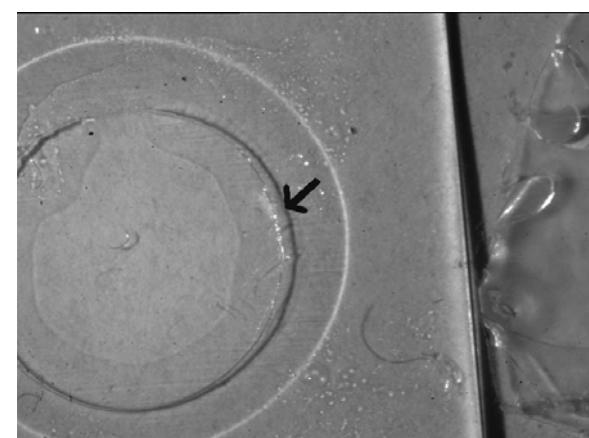
Zur Ermittlung der Klimabeständigkeit der erzielten Filme wurden die Proben, die einen guten Film aufwiesen mittels Videoholographie in der Arbeitsgruppe „Angewandte Optik“, Fakultät Physik der Universität Oldenburg von Arne Kraft untersucht.

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



Picture 134:

Luftfeuchtigkeit,
Glasobjektträger niedrige Luftfeuchtigkeit intakter Film (Ausgangssituation)
beginnt sich zusammenzuziehen



Probe 66.1 auf Glasobjektträger Hohe

Picture 187: Probe 66.1 auf
Film

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 Makromoleküs 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 kurzkettigeren Quervernetzer.

Reduction of the amount of consolidant brought into the fragments

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.

Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger

Zhang Zhijun, Zhou Tie, Daniela Bathelt

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 Sperrsicht 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 Sperrsicht wurde mittels flüchtiger Bindemittel wie Menthol, Tricyclen-Camphen und Cyclododekan oder aber auch Wasser aufgebaut.

2.1 Sperrsicht durch Wasser

Der Versuch, eine Sperrsicht 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 oben 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 Tränkungsdauern von mindestens 3 Tagen benötigt, zudem ist eine bestimmte Mindestkonzentration an Festiger notwendig, um die Farbfassung zu festigen. Bei einer so langen Tränkungsdauer kann die durch Wasser aufgebaute Sperrsicht 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 Sperrsicht durch hydrophobe flüchtige Bindemittel

Nach dieser Erfahrung mit Wasser wurden hydrophobe flüchtige Bindemittel verwendet, um eine Sperrsicht 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 Sperrsicht ist auf diesem Weg nicht möglich. Dennoch ist es unbedingt nötig, die Menge an eingebrachtem Festiger zu reduzieren.

In weiteren Versuchen soll versucht werden, durch Auswaschen mit Wasser überschüssigen Festiger nach der Bestrahlung zu entfernen.

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 “exude” 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, loosing 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.

4.1.2 Tests to simulate the climate conditions

Fragment F-004/2000

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.

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 capillary 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.

3.3.3 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.

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

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 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 ($Cu_3[OH/CO_3]_2$), the violet is Han Purple ($BaCuSi_2O_6$) mixed with azurite ($Cu_2[OH_2/CO_3]$), 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.

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

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

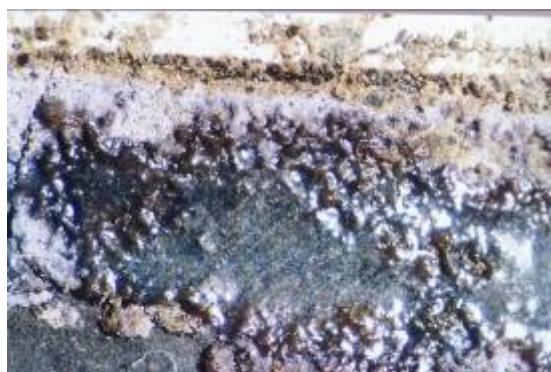


Fig. 9. F-009/98: "ripples" (Oct. 2001)



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)

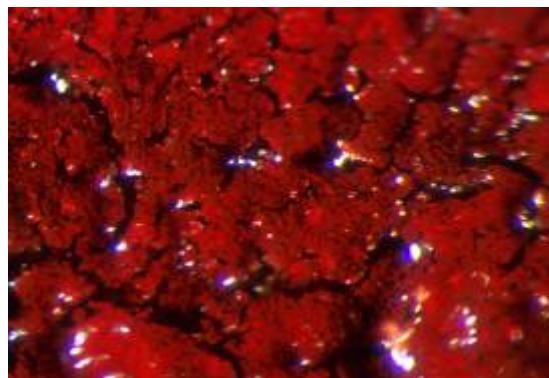


Fig. 12. F-005/00: Glossy material lifting the edges of lacquer flakes (longer side of picture = 3 mm; Oct. 2002)

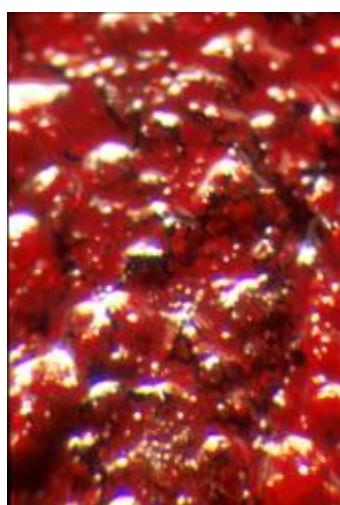


Fig. 13. F-005/00: Glossy material pressing upwards through cracks in the lacquer layer (longer side of picture = 3.4mm; Oct. 2002)

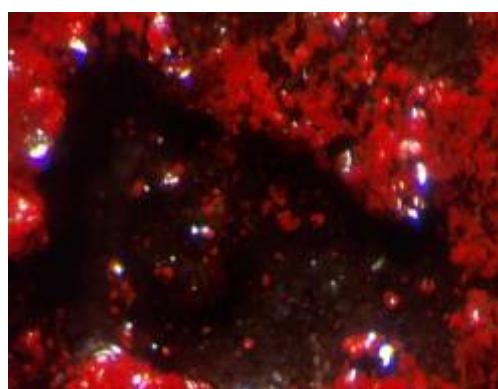


Fig. 14. F-005/00: Loose pigment particles imbedded in glossy material and "floating" into missing parts of the polychromy (longer side of picture = 1.5 mm; Oct. 2002)

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 be 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 devepolment 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.

5 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	edges, back: no changes	edges, back: no changes
003/99	5/1999	7/00 – 3/02 (?) since 3/02	Oldenburg Lintong	medium	L		---	---	8/2001: ----	back: tiny spots	no changes	no changes
004/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	S		---	---	two edges: spots	edges: spots more	no changes	no changes
005/99	5/1999	since treatment	Lintong	medium	L		edges***, back: spots	no changes	edges, back: more spots	edges, back: more spots	edges, back: no changes	edges, back: 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	edges, back: no changes	edges, back: 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	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	---- ---- edge no. 3: small spots ---- ---- ----	front: 3 spots, dark zone	no changes	no changes	no changes	no changes	
002/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium	L		back: 2 spots	no changes	no changes	no changes	no changes	no changes
003/2000	11/2000	1/ 02 –3/02 since 03/02	Munich Oldenburg	thick	L		edge no. 3: large 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	edges, front: many small	no changes	no changes	no changes	no changes
005/2000	11/2000	since treatment	Lintong	X thick	XL		edges, front: large spots**	edges, front: large spots**	edges, front: new spots	edges, front: new spots	no changes	no changes
006/2000	11/2000	since treatment	Lintong	medium - thick	XL		front, edges: many, tiny sp.	front, edges: many, tiny sp.	front, edges: more spots.	front, edges: more spots.	no changes	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

Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckleinterferometrie

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

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

Summary

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 samples 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 Glasträgern 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

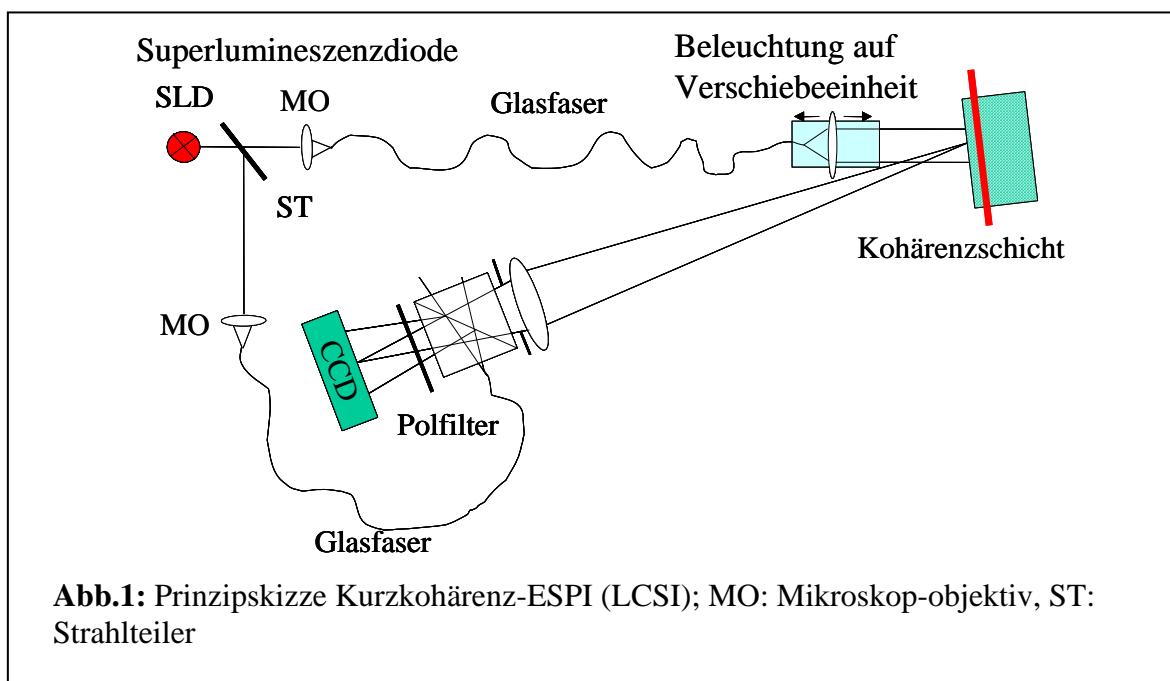


Abb.1: Prinzipskizze Kurzkohärenz-ESPI (LCSI); MO: Mikroskop-objektiv, ST: Strahlteiler

einer Prinzipskizze gezeigt. Das Untersuchungsobjekt wird dabei mit dem Licht einer kurzko-härenten Superlumineszensdiode (SLD), das durch eine Lichtleitfaser geführt wird, beleuchtet. Die Kohärenzlänge der SLD beträgt in etwa 30 µm. Das Streulicht des Untersuchungsobjektes wird von einem Fotoobjektiv auf das Target einer CCD-Kamera abgebildet. Gleichzeiti-g 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, dass direkt an der Oberfläche bzw. aus einer Schicht von ca. 30 µm gestreut wird, eben aus der ‚Kohärenzschicht‘, mit der Referenzwelle interferieren. Möchte man nun einen Be-reich untersuchen, der weiter unterhalb der Objektoberfläche liegt, so kann der Weg des Ob-jektlichtes 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 durchgefahren 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 zurückstreu-en. 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 we-sentliche 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 Re-ferenzlicht können wie bei Standard-ESPI-Systemen genutzt werden, um die Mikro-verformung der jeweiligen Objektbereiche bzw. der jeweiligen Schichten vor und nach einer Belastung zu vermessen, auch hier wieder berührungslos und zerstörungsfrei.

Auf die Details zu diesem neuartigen Verfahren, insbesondere zur speziellen Art der Daten-aufnahme 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 geeigne-ten Tiefen mit z.B. stark reflektierenden Strukturen interferometrische Verformungsmessun-gen durchzuführen.

3 LCSI-Verformungsmessungen an Testobjekt

In einer ersten Messung an einem bekannten und definiert verformbaren Testobjekt soll die Eignung des LCSI-Verfahrens für die schichtenselektive Verformungsmessung demonstriert werden. In der Abb.2 ist das Testobjekt schematisch dargestellt: es besteht aus einer oberen Schicht aus Papier und in einem ungefähr 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.

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. Beim genauer Betrachtung erkennt man, dass sogar die Ergebnisbilder der vorderen Papierschicht wird besser, wenn das von der dahinterliegenden, geweißten Metallplatte reflektierte Licht unterdrückt wird.

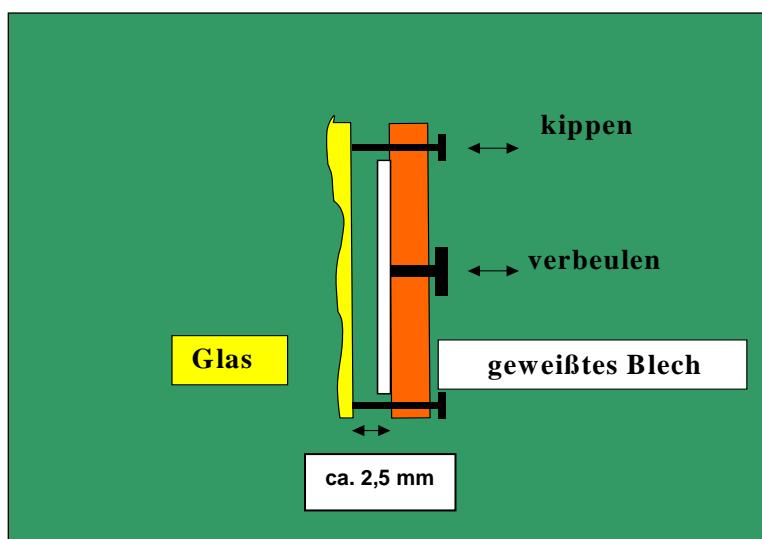


Abb. 2: Skizze des Testobjekts.

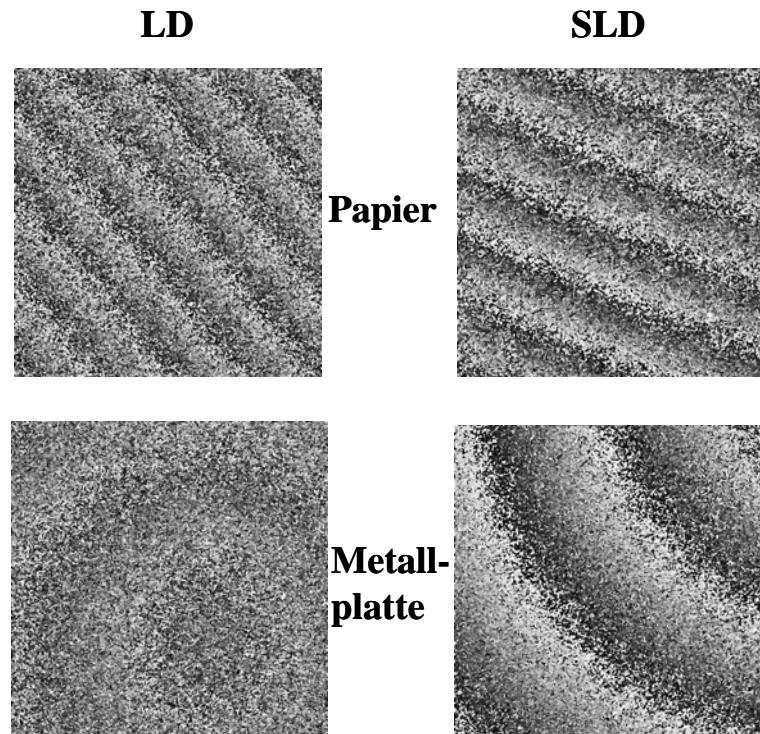
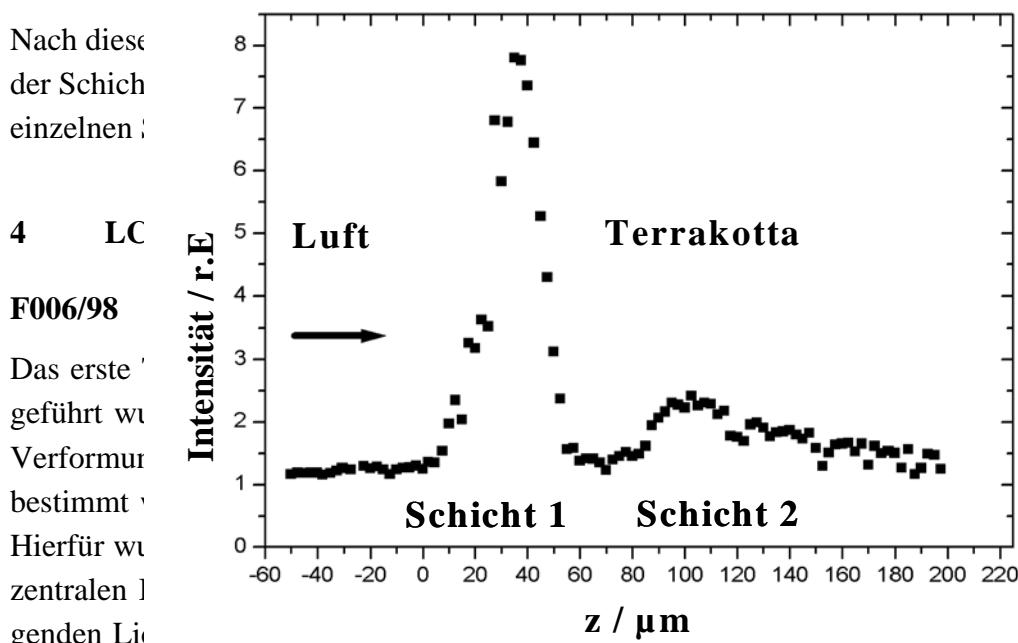


Abb. 3: Vergleich von ESPI-Messungen mit einer LD und einer SLD. Das Papier liegt vor der Metallplatte. Bei der Messung mit der SLD wird die Wegdifferenz zwischen Objekt- und Referenzstrahl entsprechend der Position des Papiers und der Metallschicht abgeglichen.



Nach dieser
der Schich
einzelnen :

4 LC

F006/98

Das erste
geföhrt w
Verformu
bestimmt
Hierfür w
zentralen l
genden Li

lich zu erkennen. Ca. 70 μm unter diesem Reflex ist ein kleinerer aber gut detektierbarer weiterer Reflex von einer zweiten Schicht zu sehen. Für eine schichtenselektive Messung bietet 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,

nmung
ung der
hgeführt.

ing durch-
nselektive
bschichten
largestellt.
d in einem
ing beitra-
e ist deut-

Abb. 4: Tiefenprofil durch Fragment F006/98. Die Null an der z-Achse ist zufällig gewählt.

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.

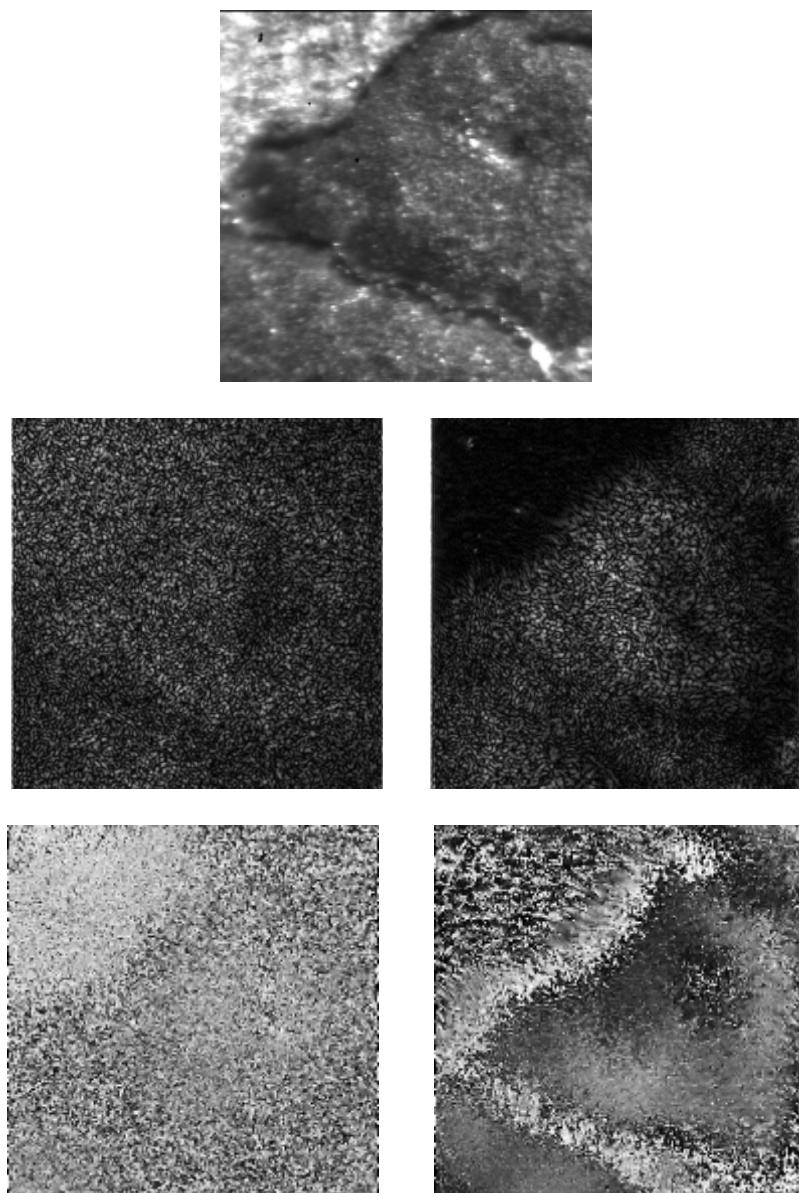


Abb. 5: Schichtenselektive Messung an F006/99. Oben: S/W-Bild des Messbereichs. Mitte links : Intensität der tieferen Schicht. Mitte rechts: Rekonstruierte Intensität der Oberfläche. Unten links: Verformungen der tieferen Schicht bei einer Feuchteänderung von 60 auf 70 %r.F. Unten rechts: Verformungen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

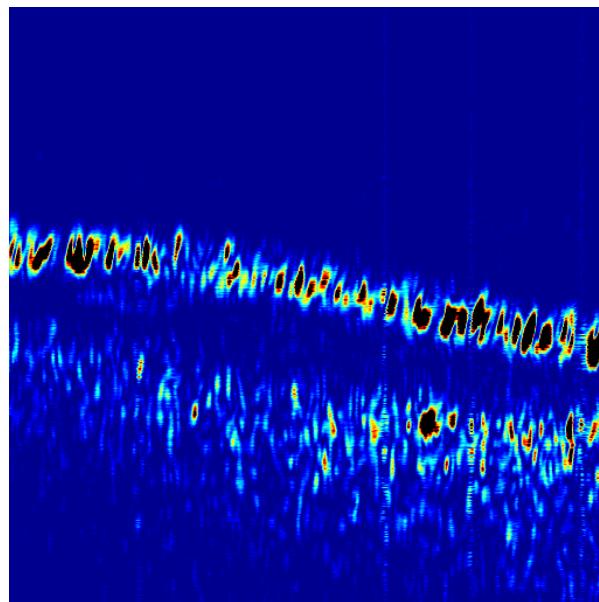


Abb. 6: 2-D-Tiefenprofil gemessen an F011/98. Länge des Profils ca. 1 mm, Tiefe ca. 512 µm.

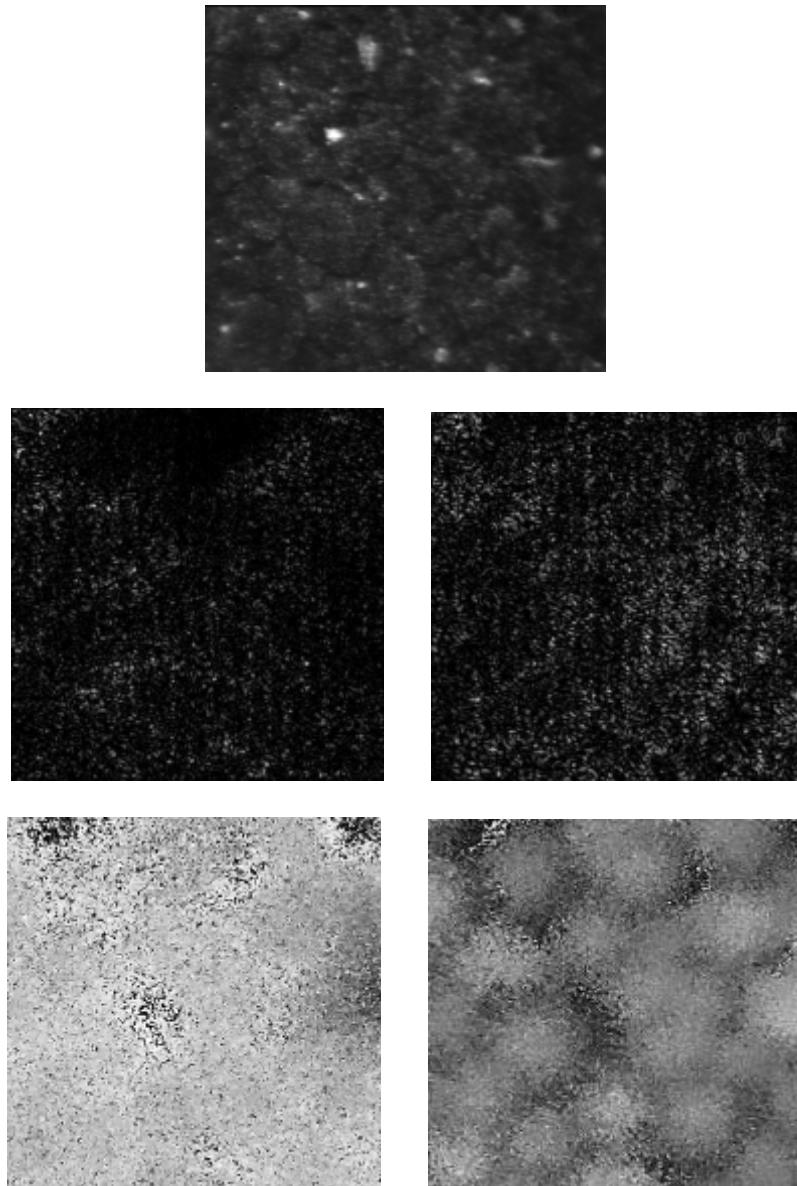


Abb. 7: Schichtenselektiven Verformungsmessung an F011/98. Oben: S/W-Bild des Messbereichs. Mitte: rekonstruierte Intensitäten, links in 100 µm Tiefe, rechts an der Oberfläche. Unten: Dazugehörige Sägezahnbilder bei einer Feuchtigkeitsänderung in der Klimakammer von 68 auf 73 % r.F.

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

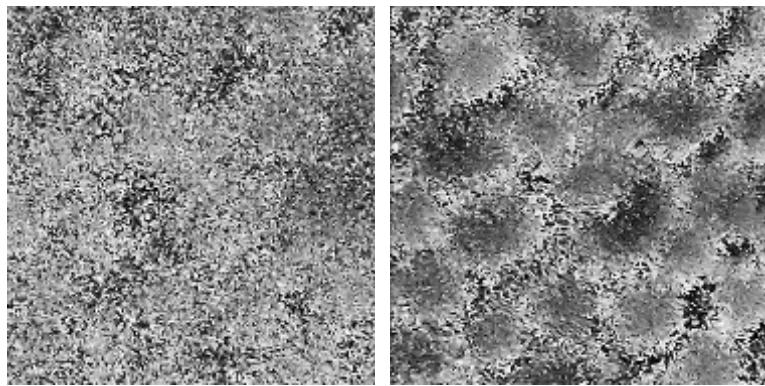


Abb. 8: Sägezahnbilder aus der gleichen Messung wie Abb. 7, jedoch bei Feuchtigkeitsänderung von 90 auf 80 % r.F. Links: In 100 µm Tiefe. Rechts: An der Oberfläche.

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.

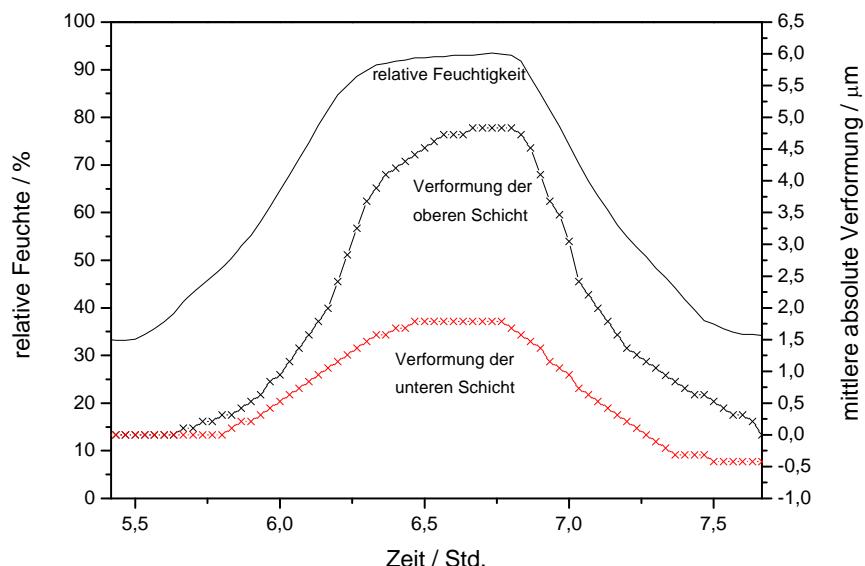


Abb. 9: Gemittelte Verformung der beiden Schichten an F011/98 über der Zeit, und in Abhängigkeit der Feuchtigkeitsänderung in der Klimakammer.

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 Vergleichmessungen 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 craqueleartige 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 gering 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).

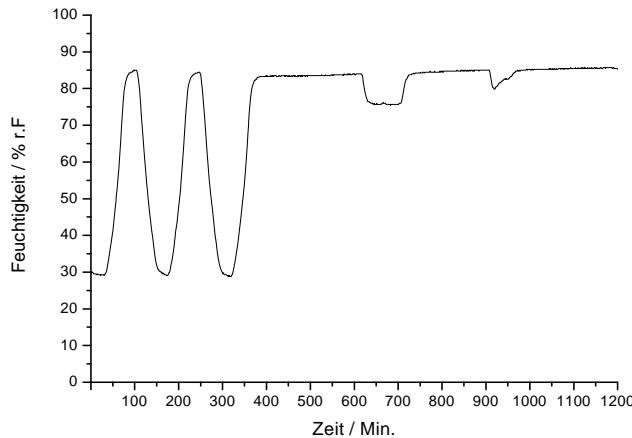


Abb.11: Erster Klimazyklus an F-005/98

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.

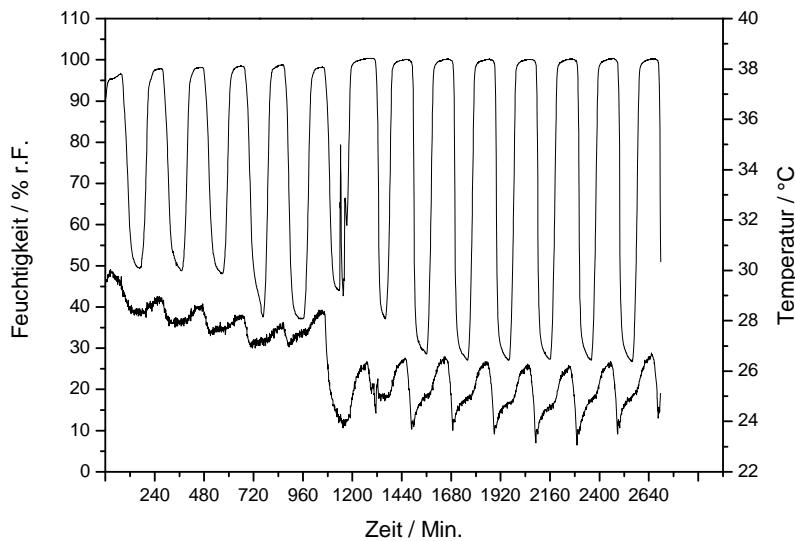


Abb.12: Klimazyklus zur extremen Beanspruchung von F-005/98

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.

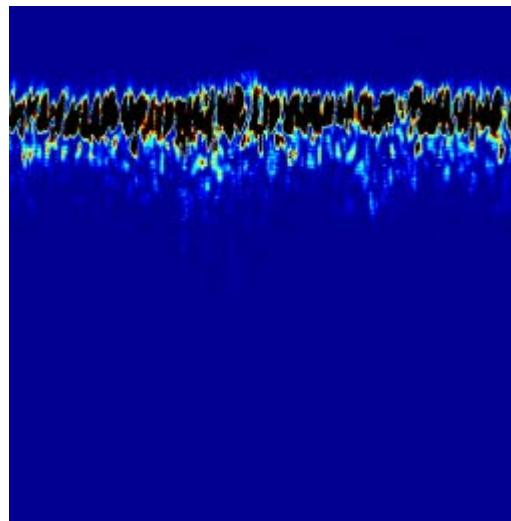


Abb.13: Querschnitt durch Fragment F-005/98 ca. 1 mm breit und 0,5 mm tief, zeigt keinen geschichteten Aufbau der Lackschicht

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.

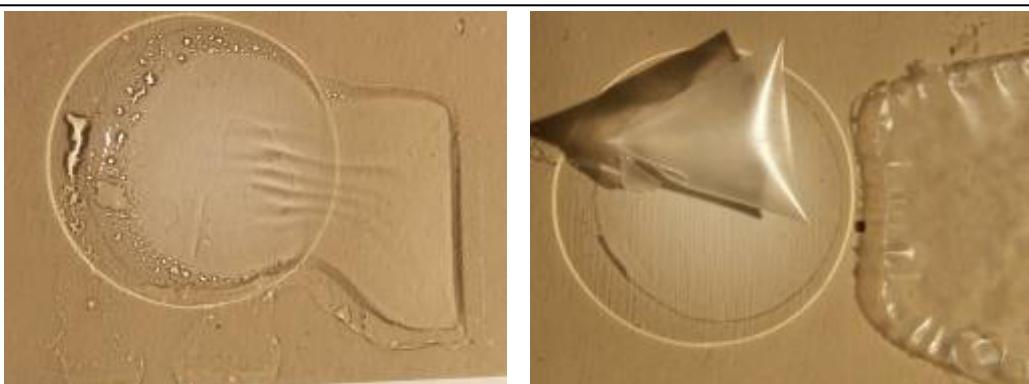


Abb. 14: Plexschichten auf Glas. Links: relativ intakter Zustand zu Beginn; rechts: Zustand nach einigen Feuchtezyklen mit zeitweiliger hoher Luftfeuchte.

4 Zusammenfassung

Die Messungen mit dem neu entwickelten 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 hygrischer 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 einrissen. Diese Beobachtungen sollten unbedingt unter Variation von Konzentration und Härtungsgrad 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

Painting technique and painting material of the terracotta army of Qin Shihuang – latest investigations

C. Blaensdorf

Conserving the polychromy has been a main aspect since the begin of the China-Project. During treatment of the polychrome fragments, also information about the painting technique and the used materials have been complied. Since 1999, also samples from the new findings form the burial complex are included into the investigations, as the acrobats, civil servants and bronze birds.

The aims of the investigation are to set up a survey of colorants used for the polychromy and to complete the knowledge about the painting technique. As investigations on the polychromy have been always carried out on the margin of conservation work, data just slowly compiles. The following text gives the latest state of the investigations.

1 Colours and colorants of the terracotta army and terracotta figures from the burial complex of Qin Shihuang

Eight different colours have been found so far on terracotta figures from the Terracotta Army and the burial complex of Qin Shihuang: Blue, green, violet, red, pink, white, yellow and black.

Blue, green, red, violet, pink and white are the most frequent colours. There are used in different shades, as dark and light or with reddish or bluish tinges. Yellow is very rare. Black was only seldom used as colour for a whole area. The Qi-lacquer replaces dark brown or black. Table 1 gives a survey of the colours and their shades.

colours	nuances, shades	predominantly used for
blue	<u>light blue</u> (sky blue) darker blue	robes, trousers, leg guards
green	<u>light green</u> dark green	trousers, <u>robes</u> , buttons, leg guards
red	orange orange-red <u>bright red</u> cherry red brownish red	buttons straps on armour and caps, laces <u>straps</u> , <u>hair ribbons</u> , <u>caps/headscarves</u> , <u>robes</u> trousers robes
violet	reddish violet bluish violet light violet	robes collars trousers, laces, leg guards
pink	almost white to reddish pink orange-pink	robes, i. e. buttons
	many different tones from very pale (almost white) to reddish-brown; mostly bright pink	incarnations
white	different shades ?	clothes, some caps, trousers
yellow	ochre bright yellow	decoration of sleeve (?), caps of cavalrymen ? B-0107, origin unknown (clothes ?)
black	--	decorations, eyes, some caps; black part of skirt of acrobat no. 3
brown/black	lacquer: medium to almost black	hair, shoe soles, armour plates

Tab 1. Survey on colours of the terracotta figures

The shades of colours have used intentionally for artistic reasons; they are not a result of unstable quality of colorant materials. This can be observed, for example, on a fragment of a

hemline decoration preserved in the soil with two reds (dark and light) next to each other (F-014/98; fig. 1) or on a figure with several red nuances next to each other: Bright red was used for the straps of the armour, a paler orange-red for the small button-shaped stitches and a reddish-brown red for the robe (see. fig. 2).

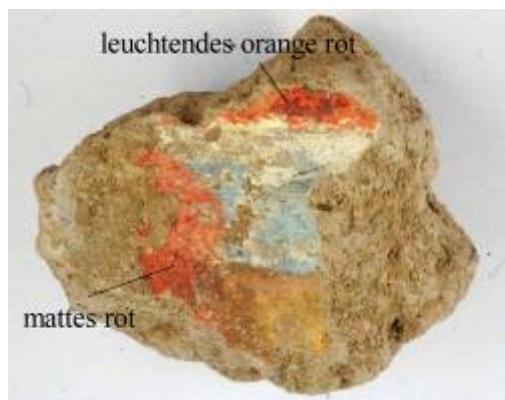


Fig. 1. F-014/98: Polychromy of a hem decoration (?), preserved in soil, showing two different shades of red (matt and bright orange-red)



Fig. 2. Reconstruction of the polychromy of a warrior from pit no. 2 with reddish-brown robe, bright red armour straps and orange red stitches

There are more than 15 different nuances of colours. A detailed investigation on the use and distribution of the single colour shades was not carried out, maybe because of the problem of conserving the colours. As the conservation of whole polychrome figures just started in 1999, investigations in comparing the arrangement of colours is not very far yet.

Colorants of the polychromy

Since several years, not many new colorants or mixtures have been detected in samples from the terracotta army. This could mean that the palette and the most common mixtures have been identified now. One exception is the use of Chinese Blue (Han Blue) which was confirmed for the first time in 2000.

Thirteen different pigments have been identified so far: Lead white, bone white, kaolin; yellow ochre, a lead and vanadium containing yellow; cinnabar, red iron oxide, minium; Chinese Purple, Chinese Blue, azurite, malachite, carbon black. The pigments have been used pure or in mixtures. Table 2 gives an overall view of the pigments identified so far.

Calcium carbonate, dolomite, aluminium silicates, quartz, barium sulfate, a low amount of iron oxides and kaolinite are found in most of the samples and can be identified as parts of the surrounding soil which is always present in pigment samples. Lead thiocyanate was not found in analyses carried out within the project. The colourless, unhealthy material is not known as a pigment. A Chinese article from Qu, Cheng and Wu 1991 also lists up ultramarine which is clearly a mistake: There are no Lapislazuli (ultramarine) deposits in China; ultramarine was “imported” together with Buddhism from Central Asia¹; there is no evidence that it had ever used before.

1 The use of ultramarine in China is very much linked to Buddhism. The Chinese word for ultramarine, *fo qing* (佛青), means Buddha's Blue, being derived from the blue-painted hair of Buddha statues.

Name (English, German, Chinese)		formula	analysis method	listed up in	
<i>white 白</i>					
lead white (cerrussite and hydrocerussite)	Bleiweiß (Cerrussit)	白 铅 矿	PbCO ₃ Pb ₂ CO ₃ Pb(OH) ₂	PLM, XRD	1
bone white (apatite)	Knochenweiß (Apatit)	磷酸 钙 磷 灰 石	Ca(PO ₄) ₃ OH Ca ₃ (PO ₄) ₂ Ca ₅ [(F,Cl)/[PO ₄] ₃] Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	PLM, XRD	3 (IR) 3 (XRD)
(calcium carbonate)	(Calciumcarbonat)	(碳酸 钙)	CaCO ₃	XRD	
bariumsulfate (baryte)	Bariumsulfat (Baryt)	重 晶 石	BaSO ₄		1 (XRD ?)
kaolin (China clay)	Kaolin (Porzellanerde)	高 岭 石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (kaolinite)	PLM, XRD	
<i>yellow 黄</i>					
yellow ochre	gelber Ocker	黄 赭 石	Fe ₂ O ₃	PLM, XRD	1
?	?	铅 黄	PbO (with Vanadium)	PLM, XRD	
<i>red 红</i>					
natural cinnabar	natürlicher Zinnober	朱 砂	HgS	PLM, XRD	
red iron oxide (hematite)	rotes Eisenoxid (Hämatit)	赤 铁 矿	Fe ₂ O ₃	PLM, XRD	1
red lead	Mennige	黄 丹	Pb ₃ O ₄	PLM	3 (in pink)
<i>purple 紫</i>					
Han Purple	Chin. Violett	汉 紫	BaCuSi ₂ O ₆	XRD, EDX, PLM, Raman	
<i>blue 蓝</i>					
azurite	Azurit	石 蓝	2 Cu ₂ CO ₃ x Cu(OH) ₂	PLM, XRD	
Han Blue	chin. Blau (Han Blau)	汉 蓝	BaCuSi ₄ O ₁₀	XRD, EDX, PLM, Raman	
<i>green 绿</i>					
malachite	Malachit	石 绿	Cu ₂ [(OH) ₂ /CO ₃] Cu ₂ (OH) ₂ x CuCO ₃	PLM, XRD	1,2
<i>black 黑</i>					
carbon black	Pflanzenschwarz (schwarze Tusche)	黑 墨	C		2
<i>others</i>					
dolomite	Magnesiumcarbonat, Dolomit	碳 酸 镁	MgCO ₃		1, 3 (in pink)
	Bleithiocyanat	硫 氯 酸 铅	Pb(SCN) ₂		1, 3 (in pink)
aluminium oxide	Aluminiumoxid	氧 化 铝	Al ₂ O ₃		1
	Mg-Al-silikat	硅 酸 镁 铝	SiO ₂ x Al ₂ O ₃ x MgO		1, 3 (in pink)
	Umbra	棕 土	contains Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂		2
ultramarine	Ultramarin	佛 青			2

1 Qin Shihuangling bingmayong keng. Yiaoh keng fajue baogao (Excavation report pit no. 1, 1988), appendix 2, p. 330-340 (Results in table 4 do not correlate to XRD-graphs in table 1. Not clearly able to identify: baryte, Bleithiocyanat).

2 Qu/Cheng/Wu 1991

3 Jang Xuanyi, Zhongguo kuina cailiao shi (History of pigments in the Chinese Art of Painting, Shanghai 1984), p. 119-120

Table 2. Pigments determined in the polychromy of terracotta warriors, 1991- 2002

1.1 Use of the pigments

White

Larger white areas are not very often on the terracotta army. White button-shaped stitches on armours have been found, white caps and some white jackets.² There are white areas in decoration of hemlines. An acrobat from pit K9901, fig. no. 3, wears a skirt with black and white areas with fine geometrical decorations, always in the opposite colour: the same pattern appears black on white and white on black.

For most of the investigated white areas ***bone white*** was identified. Only few white samples from whites from the terracotta analysed so far. Bone white was found in the white skirt of acrobat no. 1³ and a sample from a crane's feather⁴ from pit no. 7. Bone white was also found in (almost ?) white flesh tones, i.e., incarnation flakes from some of the acrobats.

The white part of the decoration of a hem in F-014/98, however, contains pure ***kaolin***. Smaller decorations as the white geometric patterns on the black part of the skirt of acrobat no. 3, are not analyses yet.

Maybe bone white was the general material for larger areas that should be painted white, while for smaller white areas and white patterns also other colorants could be used. If the slight differences in tint were also used on purpose could not be determined yet.

Lead white was not found in a purely white areas, but only as component in pink shades.

Yellow and ochre

It is remarkable how little yellow or yellowish tones have been used. There is only one fragment of unknown origin exhibiting a yellow pigment layer below a pink one (B-0107, see: *Annual report 1999*). The yellow pigment could not be determined yet. Its main component is lead, but its optical properties do not correspond to massicot (PbO , yellow lead oxide). It is also strange that it had been overpainted again or only served as underlaying for a pink, what probably means that it was invisible. Further interpretation is impossible as the origin of the sample is not known. As lead white and minium have been found, it seems reasonable that also the production of massicot was known in the Qin period. Another well-known and often used pigment was orpiment. The absence of yellow must have artistic or iconographic reasons.

There also are only few ochre-coloured areas: One example can be found on the soil lump 014/98, shown in fig. 1, where a light ***yellow ochre*** ("gold ochre") had been used. The iron oxide is very pure, homogenous in size, fine-grained and amorphous. The reddish-brown iron oxide added to the colour of some robes, has a similar quality. This means that the earth pigments had been prepared very carefully. The lack of ochre and brown is surprising as these colours of course were most available and the cheapest pigments: The loess soil is yellow ochre with reddish-brown varieties in some regions of the hills south of Lintong. In some early texts of 1980's, gilded areas are reported. This could not be confirmed.

² The meaning of white as colour of death and mourning as nowadays was not common in Ancient China.

³ analysed by XRD in China; see Research report from the Museum of the Terracotta Army 1999, p. 202, 214.

⁴ analysed in Munich with PLM.

Red

Red is one of the most frequent colours on the terracotta army: There are bright red caps, straps and stitches on armours, ribbons and laces, reddish robes, trousers and shin protection, as well as red decorations of all kind. All red areas contain **cinnabar**. There are at least three shades of cinnabar, a matt looking rather dark variety, a bright red and an almost orange one.

In the reddish-brown of the robes of several warriors in pit no. 2, a fine, homogenous **bright red and brown iron oxide** was added. The colour partly has a brownish-violet tinge.

Minium was only found in very small quantities and only in pink mixtures of incarnations.

Blue

Blue is also a very wide spread colour, used for jackets, trousers, shin protections and decorations. There is dark blue and light blue. All investigated blue areas contain only **azurite**. Some green, brown, black and white particles can be regarded as impurities. The dark blue and light blue colour might be due to quality and preparation of the azurite.

Chinese Blue was only found in violet mixtures (see below).

Green

Green is as frequent as blue and used in the same areas. Green was the most frequent colour on all parts of clothes on the more than 1000 warriors examined in pit no.1 in 1984. For green always **malachite** has been used. The particles appear rather coarse. Single particles with another colour probably are impurities.

Pink

Pink can be found as colour for clothes and as flesh tone. There are at least two or three different pink shades for clothes. Various shades of pink have been used for the incarnations. They depict different types of complexion, from pale to sun-tanned, maybe also indicating age, region of origin, ethnic groups or moods.

All pink mixtures consist of white and red. The small amounts of ochre, brown or black in the samples probably are no deliberate addition, but part of the soil.

The pigment layer of the **pink clothes** contain **bone white** and **cinnabar**. There are also mixtures containing another white pigment: One sample contains **quartz** or **kaolin** (samples from fragments 001/2000 and 003/2000) instead of bone white. A pink pigment layer on top of a blue layer, contains **lead white**. As the origin of the polychromy preserved in the soil cannot be reconstructed, the pink could have been part of a hem decoration or belong to the incarnation (sample 008.2.1/92, PP L 7).

The pink layers of the **incarnation** varies in composition and is different from the pink of the clothes. Often the incarnation has a double pigment layer with a considerable difference in colour of these two layers. Mostly the pigments are ground very fine, especially the cinnabar. As pigments mixtures mostly **bone white** and **cinnabar** was found in varying proportions so the colour ranges from pink to almost white. Quite often there also mixtures containing **lead white** additionally to bone white have been used (fragments 003/91, 005/91; pink top layer of 006/91 and of 005/92). The strange grey colour of the white top layer of sample 1/2002 might be causes by discoloration of the comprised lead white. In two cases minium has been found in lower pigment layer. There can be also small quantities of other colours added as **malachite**

(sample 6/2000) or ***Chinese Purple*** (pink top layer of 005/92), maybe giving variations of shade (list of determination results on incarnation samples: see table in appendix 2).

Violets

Violet is also a popular colour for clothes. There are several shades; all of them are mixtures of pigments. They always contain ***Chinese Purple (Han Purple)*** and varying quantities of ***azurite***, ***cinnabar*** and ***bone white*** or ***lead white***. Depending on their proportion, the colour varies from almost blue (more azurite) to almost pink (more cinnabar). All examined samples from the terracotta army contained a larger quantity of lead white and were of light colour. A dark violet was not observed during the investigations. On the skirts of the acrobats no. 2 and 3, bone white was detected instead of lead white.⁵

Recently also ***Chinese Blue*** has found in some violet samples (see table 3). The proportion of Chinese Blue is always much lower than the one of Chinese Purple. Probably Chinese Blue is found in the darker violet samples. The examined samples come from the violet sleeve of warrior no. 6 in pit no. 2, T21G18 and from acrobat no. 3.

Comparable violet mixtures have been found in samples from burial objects of Han Jingdi's grave (died 141 v. Chr.) Yangling. Two blue samples examined in 2001 contain azurite, some Chinese Purple and some phosphorite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) or apatite. Main colorant is azurite. The violet sample contains Chinese Blue besides Chinese violet, as well as some cinnabar and lead carbonate. The identification was made by PLM (Munich), XRD (Xi'an) and XRD / Raman (Zurich, *see: Appendix to this text*).

preparation no.	from sample no.	description	method	result
PPL 108	5/2002	pit no. 2, T21G18, warrior no. 6, sleeve, violet partly a thin white layer underneath the thick violet layer lower layer, yellowish white	PLM	- lead white - cinnabar - (Chinese Blue and Purple, black) - (soil, lacquer flakes) - (iron oxide (from soil ?))
PPL 109	5/2002	pit no. 2, T21G18, warrior no. 6, sleeve, violet top layer, violet	PLM	- Chinese Purple - Chinese Blue (less than purple; 3-7.5 μm) - 1 particle azurite - cinnabar, coarse (15-20 μm) - lead white
PPL 110	7/2002	pit no. 2, T21G18, warrior no. 6, sleeve, violet 1 layer: at 40 x magnification violet and red particles visible lower violet layer	PLM	- Chinese Purple - Chinese Blue (2 particles) - cinnabar, coarse (15-20 μm) - lead white
	PS-006/99	acrobat no. 3 (skirt ?) from pit K9901	XRD	Research Report of the Museum 1999, p. 214
Y1 PP 2	Y1 PP 2	Yangling, pits of burial gifts. loose flake from an object, details of origin are unknown	XRD Raman ¹ PLM	- Chinese Purple ¹ - Chinese Blue ¹ - lead carbonate (PbCO_3) or basic lead carbonate ($\text{PbCO}_3 \bullet 2\text{Pb(OH)}_2$) - some cinnabar ¹

Table 3: Determination of Chinese Blue in samples from QinShihuangling and Yangling

⁵ Samples from the acrobats have been analysed by XRD in China. The samples from the terracotta army in Munich.

Black

Black is rather found in small areas and fine lines than in larger areas: There are decorations with black geometrical designs on the borders of armours and on belts. In the faces moustache, eye brows, pupils and hairline are painted with fine lines. One of the few pieces of clothes with black ground is the skirt of acrobat no. 3, that is partly white and partly black and totally covered with fine geometrical patterns. Analyses indicate **carbon black**, which was also used for making black ink.

2 Painting technique

2.1 Application of the polychrome layers

The binding media of the pigment layer could not be determined, probably because it had been an aqueous binding media that has decomposed in the humid environment or migrated into the soil. Some information about the painting process can be drawn from the structure and thickness of the pigment layers:

The colours have been applied in rather thick layers and with paint brushes. Often the fine relief of brush strokes are still visible. On fragments from a reddish brown robe also on larger areas no beginning of strokes could be found: On F-002/99 the brush strokes are very well visible (fig. 3 and 4). They show long parallel strokes. As there is no edge visible or a change of direction, the paint brush must have been more than 10 cm in width. On the faces the direction of the brush strokes follows the modelling of the terracotta surface. This can be observed for example on the ears (fig. 10) or around the eyes.

The visible brush strokes are part of the surface structure and the artistic impression. For example, they seem to support the impression of textiles in the clothes. The use of broad paint brushes also refer to a mass production where large quantities of figures had to be painted. The observations on the pigment layer allow to draw some conclusion on the painting process: The paint was applied in a single quite thick layer. There are traces of broad paint brushes used for the robes and other large areas. Smaller ones were used for the connecting straps and stitches of the armour: the rows of red straps have been painted with one single brush stroke each, each little stitches with one single dot of paint. The consistency of the paint must have been rather viscous and fast-drying without loosing much volume.

It is noticeable that the thickness of the pigment layers varies in the different pits. While the thickness seems more or less uniform in the pits of the terracotta army, it is thicker on the acrobats, but thinner on the robes of the civil servants in pit no. 6. On the latter the polychromy appears to be also less careful and detailed, while the heads have a thick double layer of incarnation and are carefully painted.

On some objects white paint has been used to influence the surface structure: On the shield of the bronze chariot no. 1, the white is applied in little dots. On the bronze cranes the thick white polychromy is modelled to show feathers, depicting the quill with a ridge and the feather structure with fine brush strokes departing from it. This kind of surface structure with a painting material reminds of the use of pastiglia in Europe. Pastiglia normally consists of animal glue and chalk or gypsum.

The colour seems to have been always matt, what also an indication for the binding media, because it excludes the use of lacquer, drying oils and resins.

In 2002 an attempt was made to reconstruct the polychromy schematically on a lacquered terracotta tile.⁶ As models for the reconstruction served a fragment of an armour (F-004/00) that was stored in Munich during that time (fig. 5 and 6) and a colour picture of a richly decorated border of a general armour (fig. 7 and 8). Peach gum was used as a classical Chinese binding media for paintings. Already a thin pigment layer covered the lacquer sufficiently and gave a bright impression, but the peach gum does not allow to apply thick layers. To reach a thickness that is still much below the original one, at least three layers had to be applied on top of each other. A thicker application was difficult without dissolving the first layers again. Brush strokes are not visible. Pastiglia-like structuring of paint is not possible with tree gums which is more suited as a binding media for water-colours.

2.2 Painting technique of the incarnation

The conservation work on a head in autumn 2002 gave the opportunity to study the painting techniques closely. The course of the work can be reconstructed as follows:

- the head was coated with lacquer together with the body of the figure
- the thick pink incarnation was applied
- details as the hair line, moustache, eyebrows and eyes were carried out in black and the hair tie was painted red.

The face shows only one pigment layer of rather light pink. More often, especially the faces and sometimes also the hands have two pigment layers of different colour. The investigated incarnation sample do not allow to notice a clear system for the choice of thickness and colour of the layers: The second layer often seems to have a lighter pink or almost white tint, but there are also rather many examples where a white layer is below a darker pink one.

There were several attempts to explain the double pigment layers of different shade: One idea was, that because of the dark lacquer underneath a thicker application was necessary for the light colours obviously. This is surely wrong because light pink colours in the robe have a "normal" thickness and also the reconstruction showed that it is not necessary to apply light colours much thicker than dark ones. Another idea was, that heads and hands might have been painted separately in kind of a mass production using a ground shade that than had to be differentiated to match hands and faces. This could also be proven to be wrong, because the have been painted together with the bodies: The lacquer shows a priming barb at the throat where it touched the collar. This can be observed clearly on the head treated in 2002 (fig.9).

The paint layer is applied rather thick with visible brush strokes (see fig. 10). The pink flesh tone followed the hair line roughly and also covers the beginning of the parting on the hair in the centre of the forehead. The centre of the eyes might have been omitted as it was supposed to be black. The thick layer covered fine details of the terracotta as the fine, incised lines indicating the moustache which was painted again on top of the paint layer (fig. 13).

Moustache and hairline have been painted with very fine black lines. It looks as if a rather hard, flat and almost dry paint brush had been used (fig. 11). Iris and pupil are not differentiated in colour. This is very frequent on the terracotta army, though there seem to be figures were the iris is not as dark as the pupil. The black of the eye is clearly painted on top of the pink around the margins of the iris, but there seems to be no pink in the centre of the eye (fig. 12).

On the face of the head/2002 the surface is darkened by adhering soil and flakes of polychromy that belonged to another part of a figure, as the greenish blue spot above the right eye (see fig. 12) and the bright red spot on the left cheek. However, the cheeks and ears seem slightly redder than forehead, sides and neck. A realistic differentiation of shades in the faces

was assumed on other figures before as the civil servants and some figures from pit no. 2. The damages of the surface caused by the adhering soil and by cleaning make it hard to imagine the original impression. The double layer would give an opportunity to make a modelling of the flesh tone. However, this kind of technique which is very common in Europe seems not to be known in China so far: Sculptures as well as painted figures on murals or scrolls do not show a natural flesh tone produced by overlying half-transparent layers: Usually the whole face is painted with pink; eyes, eyebrows and maybe moustache or nostrils are painted black; lips and cheeks are applied with red.

Eyebrows and moustache are dark grey today, this might be a discolouration. But it is remarkable that no traces of red could be found on the lips. On other figures the lips are red, but the moustache is not painted. It looks as if they had just been forgotten by accident. The white of the eyes is just painted pink – not very disturbing on a face with a light pink incarnation. On other faces the eyes are painted white. Comparably on light pink hands the fingernails sometimes are not painted white.

This kind of execution of the incarnations seems to reflect the manner of a very efficient, time-saving work, carried out by well-trained artisans, combined with care about little details.

3 Conclusion

The palette of the pigments used for the polychromy of the terracotta army and other statues from the burial complex of Qin Shihuang is mainly complete. New investigations still reveal divergent mixtures and new findings concerning the painting technique. These differences might be one hand explained by an artistic intention which is only partly understood so far. To interpret the system for the double layered incarnations a screening on much more figures would be necessary that has not been carried out systematically so far.

On the other hand the influence of mass production have to be concerned. There might have been a larger number of workshops and artisans involved which favoured different materials and techniques. Some differences might be also explained by economic reasons: Maybe cheaper pigments or mixtures with cheap materials have been used for large areas, reserving the expensive pigments for small areas and decorations.

Overall, the use of pigments and the technique seems so homogenous that there must have been a close organised plan for the polychromy. Probably there was a model for the technique that had to be copied. Pigments and painting materials might have been bought in large quantities and supplying the artisans according to their actual need.

Also the recognisable course of the painting process seems to reflect a mass production and a rationalised strategy carried out by well-trained artisans: There were paint brushes exactly of the right size, making it possible to apply paint with only strike. There are hardly any mistakes visible and no corrections were made. On the same time, many details are carried out carefully and with a feeling for the small accents that give the statues a vivid expression, as the finely painted hairline or the accuracy in painted decorations.

The binding media is still not determined by scientific analyses. However, conclusions are possible from the type of ageing and the way of application: It must have been an aqueous medium, resulting in matt surfaced pigment layers. The binding media allowed to apply thick layers and dried fast, so the brush strokes remained visible and there are no drops of run-down colour.

Reconstruction tests showed that peach gum seems not suited. Another possibility would be glutin glue made from bones, skins or fish bladders. Animal glue is also a traditional binding media in China. It is in use to paint sculptures until today. A reconstruction using animal glue is planned.

Figures



Fig. 3. F-002/99, detail of visible brush strokes, h. ca. 3 cm

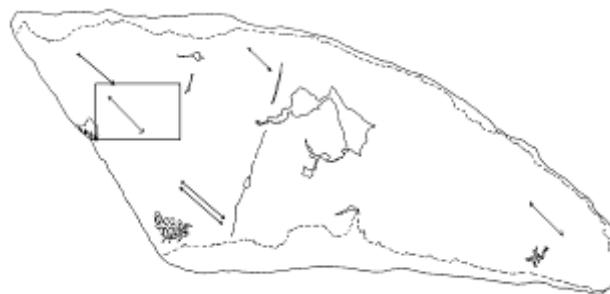


Fig. 4. F-002/99, max. size: 23.5 x 9.5 cm. The arrows indicate the direction of the brush strokes; the square indicates the area shown in fig. 3.



Fig. 5. F-004/00 after conservation of the polychromy. Most of the lacquer is already missing.



Fig. 6. Reconstruction of the polychromy of F-004/00 on a flat terracotta tile



Fig. 7. Picture of a border of a general's armour decorated with a rhomb pattern on red ground. The polychromy is preserved in the soil and is seen from the backside.



Fig. 8. Reconstruction of a rhomb pattern, based on colour plates as fig. 8.



Fig. 10: Head/2002 – priming barb at the throat following the line of the collar



Fig. 5. Visible brush strokes following the modelling of the ear



Fig. 12. Head /2002: Hairline at the back of the head:
1 (upper line) shows the hair incised in the terracotta;
2 (lower line): hair line painted on the pink



Fig. 13: Head/2002, right eye: The white of the eye is simply painted in the pink flesh tone, iris and pupil are not differentiated. The black is painted on top of the pink, giving the eye the perfect round shape.



Fig. 11. Head/2002: The moustache shows a fine structure of crossing lines incised into the terracotta. This structure is completely covered by the thick incarnation layer. The in painted moustache the hairs show in another direction than the incised ones.

Appendix 1: Auszug aus dem Bericht von Prof. Heinz Berke zu Proben aus Yangling

Yangling Probe 3 (von Y 1 PP 2), violette Scholle, aufgesammelt in der Grabung

Elektronenmikroskopie - EDX

Dominierend sind die Elemente der Pigmente Chinesisch Blau und Purpur (Ba, Cu, Si) einschliesslich dem Begleitelement dieser Pigmente Blei. Ausserdem findet man geringfűgige Anteile von Aluminium, Calcium, Eisen und Kalium.

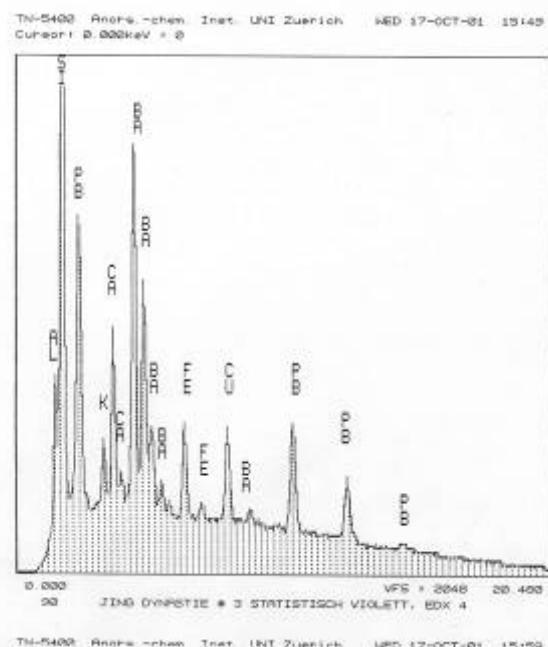
Raman

Hauptkomponenten sind Chinesisch Blau ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$) und Chinesisch Purpur ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$). Die Spektren zeigen außerdem in geringen Mengen die Anwesenheit von Bleicarbonat (PbCO_3) oder basischem Bleicarbonat ($\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$).

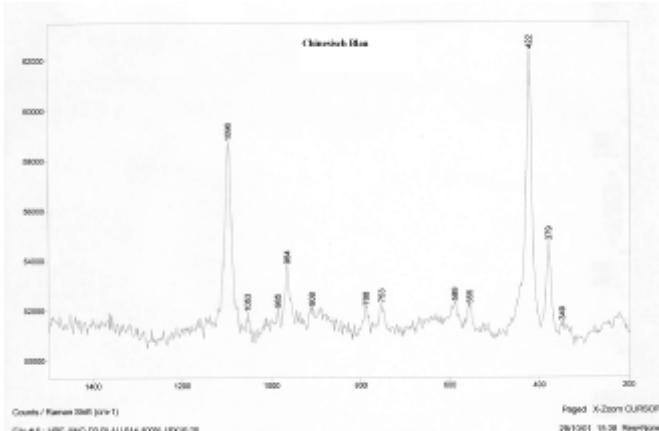
Schlussfolgerung

Probe 1 und 2 sind Blauproben, die auf Azurit basieren. Darin enthaltene Weissanteile sind bei Probe 1 wahrscheinlich Feldspäte und bei Probe 2 möglicherweise auch etwas Feldspäte, in grösserem Umfang aber Phosphorit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) oder Apatit.

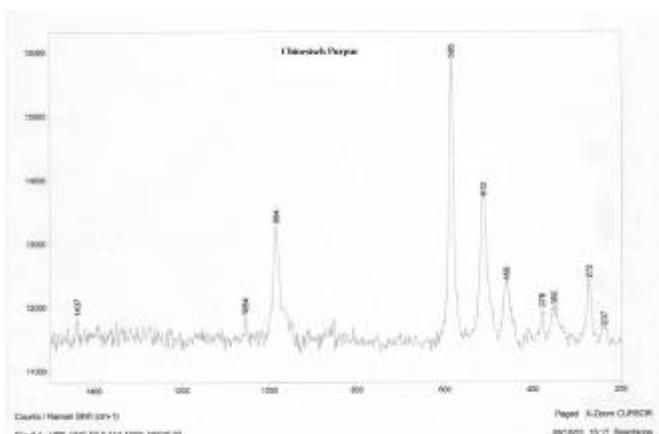
Probe 3 unterscheidet sich von Probe 1 und 2. Sie zeigt nach Ramananalyse eindeutig Chinesisch Blau und Chinesisch Purpur und kein Azurit. Wie bei allen antiken Chinesisch Bau- und Purpurproben findet man stets Bleigehalt, welcher in Form von Resten von Bleicarbonaten Raman-spektroskopisch sichtbar ist.



EDX-Analyse von Probe 3



Ramanspektroskopie: Chinesisch Blau



Ramanspektroskopie: Chinesisch Violett

Appendix 2: Samples of incarnations examined 1991-2002

fragment no.	area	description of pigment layer(s)	analysed pigments	sample	Cross section
B1 (1991)	incarnation	2 light pink 1 dark pink	2 apa, cin		
B2 (1991)	incarnation	2 light pink 1 dark pink			
B5	hand or thumb	? white			
003/91	thumb, detached flake	single layer	<u>apa</u> , <u>cin</u> , cer	003-2	003a
005/91	finger	double layer	<u>apa</u> , <u>cin</u> , cer	005-1	CS 005-1
006/91	left hand	2 thick, pink 1 thin, white	<u>2 apa</u> , <u>cin</u> , cer 1 <u>apa</u> , cer, (min ?)	006-2, 006-1	006b, 006c, 006d
002/92	hand finger nails	2 finger nails: white 1 pink	1 apa, cin		002.1-4
005/92	thumb	2 thick, pink 1 thin, orange	2 <u>apa</u> , <u>cin</u> , Pb carb., Han 1 min ?		005.1-2
004ab/95	finger / 2 fingers	2 pink 1 white			
008/95	hand without fingers	2 pink 1 white			
F-005/98	fingers	2 thin, white 1 thick, orange- pink	2 apa, cin 1 <u>apa</u> , cin, brown Fe ₂ O ₃ , (azu)	2: PP L 30 1: PP L 28, 29	CS 4
F-005/98	fingers	white top layer ??	- kaolin - bone white - cinnabar (very few)	PP L 32 (005.98.2)	
F-005/98	fingers	pink bottom layer	- <u>bone white</u> - <u>cinnabar</u> , very fine	PP L 31 (005.98.1)	
6/2000	hand (isolated flakes)	pink layer with green particles	- bone white - malachite - cinnabar	PP L 59 - L 63	
pit no. 2, Fig. 2, T21G18	hand, isolated flake, picked up from the figure in Nov. 2000	???????	- <u>cinnabar</u> , very fine - <u>bone white</u>	PP L 94	
3/2000	face, one layer: pink layer with bright red, violet and orange-yellow particles, some lacquer	only one layer ??	- <u>bone white</u> - cinnabar - soil - lacquer	PP L 54	
1/2002	pit no. 2, T21G18, hand, middle of the back of the hand	2 grey (or white with dirty surface) 1 light pink	2 apa, lead, cin (little), (charcoal) 1 apa, cin, (soil)	2: PP L 102 1: PP L 101	
2/2002	(same as 1/2002)	2 white 1 light pink	2 <u>apa</u> , (cin) 1 apa, cin (fine, ca. 2.5µm), (soil)	2: PP L 104 1: PP L 103	
3/2002	(same as 1/2002)	2 white or grey 1 light pink	2 1 apa, cin	2: 1: PP L 105	
3/2002	pit no. 2, T21G18, another hand	2 white 1 light pink	2 apa, cin, (soil) 1 apa, cin, (lead white or minium), amorphous particles	2: PP L 107 1: PP L 106	
PS-009/00	leg of acrobat no. 7 from pit K9901		apa, cin	Research report of the Museum 1999, p. 202, 214	
apa	apatite / bone white	min	minium		
cer	cerrussite	Han	Han Purple		
Pb carb.	lead carbonate	azu	azurite		
cin	cinnabar				

Reproduction of the ancient terracotta used for the terracotta army

Daniela Bathelt

1 Introduction

In order to find a suitable consolidant and adhesive, several materials had been tested so far on dummy-material such as glass. It was possible to find suitable consolidants, but to judge for the best consolidant to use, also the interaction between laquer, consolidant and support i.e. the ancient terracotta used for the terracotta army has to be considered. For this reason, it was necessary to reproduce the ancient terracotta, following the data obtained via different tests on the originals before. The most important characteristics therefore are porosity and wateruptake.

Another reason for the need of similar dummy-material is not only the adhesion of the consolidant on the support, but also the possibility of the consolidant to penetrate the support. While penetrating the consolidant fills up pores of the support not only at the top where the laquer is and the consolidant will be hardened, but also in deeper regions, where the consolidant stays liquid also after electron beam treatment. The liquid has then got two possibilities: moving towards the surface it can either evaporate or polymerise there for different reasons. The case of late polymerisation is the one, which makes the problems, as this will create shiny spots on the surface, in the worst case on the polychromy.

In order to simulate these problems – and finally to solve them – we had to find material, which shows the same effects as the original, according to porosity and wateruptake.

2 Characteristics of the original terracotta

Several experiments to determine the characteristics of the original terracotta have been done by Rupert Utz, Dipl. Geologist.

The characteristics found and important for the problems discussed above are:

- Porosity
- Wateruptake
- Main-Component
- Burning Temperature

Characteristic	Value
Porosity	28 – 30 %
Burning Temperature	800-1100 °C
Watercontent w(%)	16,82
Apperent density:	1,9
True density:	2,68
Contents:	90-95 % Löss (30 % Quarz und Gesteinsbruchstücke Korngröße < 0,05 mm; 70 % Tonminerale wie Chlorit, Illit, Muskovit, Eisenhydroxide, Calcit) 5-10 % Komponenten (Quarz, Gesteinsbruchstücke, Feldspäte, Korngröße 0,1 – 1,2 mm mit Schwerpunkt 0,3 mm)
Content of organic compounds	≈ 0
Colseness of grain	2,736
Liquid limit w_L (%)	31,80
Plastic limit w_P (%)	19,40
Lime content (%)	9,74
Clay content (%)	12
Max. molecular watercontent according to Lebedew (%)	14,15

Further data can be found in the report by Rupert Utz in this annual report ("The hygric and mechanic properties of qin terracotta 2002 – Complementary investigations to the results presented in the annual report 1999 / 2000").

3 Experiments to find material with the necessary characteristics

The following Several mixtures of clay have been prepared by Herrn Hufnagel / Fachschule für Keramik in Landshut according to the characteristics mentioned above.

Versatz	Brenntemperatur		
	800°C	900°C	1000°C
50 % Lehm GIMA 575 II sekundär 50 % Lehm GIMA 575 II sekundär	BD 11	BD 12	BD 13
45 % Lehm GIMA 575 II sekundär 45 % Lehm GIMA 575 II sekundär 10 % Quarzsand 0,2 – 0,7 mm	BD 21	BD 22	BD 23
45 % Lehm GIMA 575 II sekundär 45 % Lehm GIMA 575 II sekundär 10 % Kalkspat CaCO_3	BD 31	BD 32	BD 33
40 % Lehm GIMA 575 II sekundär 40 % Lehm GIMA 575 II sekundär 10 % Quarzsand 0,2 – 0,7 mm 10 % Kalkspat CaCO_3	BD 41	BD 42	BD 43

Compositions prepared by Hr. Hufnagel / Fachschule für Keramik in Landshut

To be able to compare the characteristics of the obtained testing objects to the original, measurements were carried out concerning wateruptake and porosity.

The porosity was determined by using wateruptake under vakuum according to DIN 52106.

Wateruptake coefficient (W-Value) and water penetration (B-Value) was determined according to DIN 52617.

The gained values are shown in the following table.

Probe Nr.	W-Wert	B-Wert	WAa	WAv	WAvol.	Poros.	Sättig.	Rein-D.	Roh-D.
			M %	M %	Vol. %	Vol.%	/	g/cm ³	g/cm ³
BD 11_1	7,160	1,860	14,444	16,77278	26,8301	31,156	0,8612	2,69816	1,85752
BD 11_2	7,890	3,020	14,2900	16,75127	26,552	31,125	0,8531	2,69778	1,85809
BD 12_1	12,540	2,770	14,0746	16,77701	26,1082	31,121	0,8389	2,6931	1,85498
BD 12_2	13,240	5,650	14,0473	16,89290	26,0299	31,303	0,8316	2,69736	1,85301
BD 13_1	15,930	8,540	12,6208	15,97727	23,7434	30,058	0,7899	2,6898	1,88130
BD 13_2	16,690	8,210	12,4177	15,95422	23,371	30,027	0,7783	2,6897	1,88207
BD 21_1	8,730	3,410	13,535	16,13850	25,4382	30,331	0,8387	2,69767	1,87943
BD 21_2	8,380	3,130	13,4149	16,14784	25,2037	30,338	0,8308	2,69702	1,87879
BD 22_1	13,620	5,130	13,3123	16,32065	24,863	30,482	0,8157	2,68658	1,86767
BD 22_2	13,050	4,860	13,2283	16,12429	24,8012	30,231	0,8204	2,68722	1,87485
BD 23_1	19,300	8,980	12,0010	15,57510	22,713	29,477	0,7705	2,68366	1,89259
BD 23_2	20,170	9,270	12,0036	15,69744	22,664	29,638	0,7647	2,68342	1,88810
BD 31_1	7,420	2,700	16,0578	18,43706	29,1175	33,432	0,8710	2,72395	1,81329
BD 31_2	6,840	2,560	15,8510	18,32694	28,7928	33,290	0,8649	2,72292	1,81646
BD 32_1	11,590	4,710	14,9616	19,34714	26,7035	34,531	0,7733	2,72618	1,78481
BD 32_2	13,330	4,780	14,9653	19,43796	26,6700	34,641	0,7699	2,72667	1,78213
BD 33_1	13,840	5,090	14,6675	19,64038	26,0148	34,835	0,7468	2,72176	1,77364
BD 33_2	15,390	5,280	14,7396	19,78236	26,0744	34,995	0,7451	2,72133	1,76900
BD 41_1	8,950	3,020	15,2137	17,87588	27,8319	32,702	0,8511	2,71836	1,82940
BD 41_2	8,730	3,090	15,1030	17,73440	27,6969	32,522	0,8516	2,71774	1,83386
BD 42_1	12,260	5,090	14,6747	18,59766	26,5084	33,595	0,7891	2,72027	1,8064
BD 42_2	14,460	5,830	14,4362	18,58747	26,0821	33,582	0,7767	2,72022	1,80671
BD 43_1	17,130	6,690	14,2857	18,79724	25,6977	33,813	0,7600	2,71783	1,79884
BD 43_2	17,220	7,180	15,4157	18,88748	27,6929	33,93	0,8162	2,71894	1,79641

Compositions prepared by Hr. Hufnagel / Fachschule für Keramik in Landshut

4 Results

The best similarity to the original is shown by sample BD 21, which will be used for further experiments.

The hygric and mechanic properties of Qin terracotta 2002 - Complementary investigations to the results presented in the annual report 1999/2000

Rupert Utz

Six original terracotta fragments (001/01 to 006/01) were used for the additional tests. The fragments, their individual characteristics and the investigation program for each fragment is described in **appendix 1**.

The investigations are performed according to the methodology reported in the annual report 1999/2000.

Capillary water uptake:

The evaluated values of the capillary water uptake are shown in **figure 1**. The measured data are compiled in **Appendix 2**.

The variations in the w-values of the terracotta are much higher than it was supposed in the former investigations reported in the annual report 1999/2000. The values reach from 1 to 15 kg/m²h^{0,5}. The lowest values are measured within the grey fragments. The highest with the red fragment 002/01.

The interdependence between the orientation and the capillary activity of the terracotta is reconfirmed with this new results. That means, that most of the capillary porosity is within the textured matrix. The new data show that the red terracotta has a higher anisotropy in its capillarity than the grey terracotta or the replica. In the average the w-values measured perpendicular to the surface of the red terracotta are 54% of the parallel values. The mean perpendicular capillary water uptake of the grey terracotta is about 85% of the parallel water uptake.

The higher amount of adsorbing clay minerals in the grey terracotta (see adsorption isotherme figure 8) causes a relative compensation of the oriented soaking forces of the of the capillary matrix porosity.

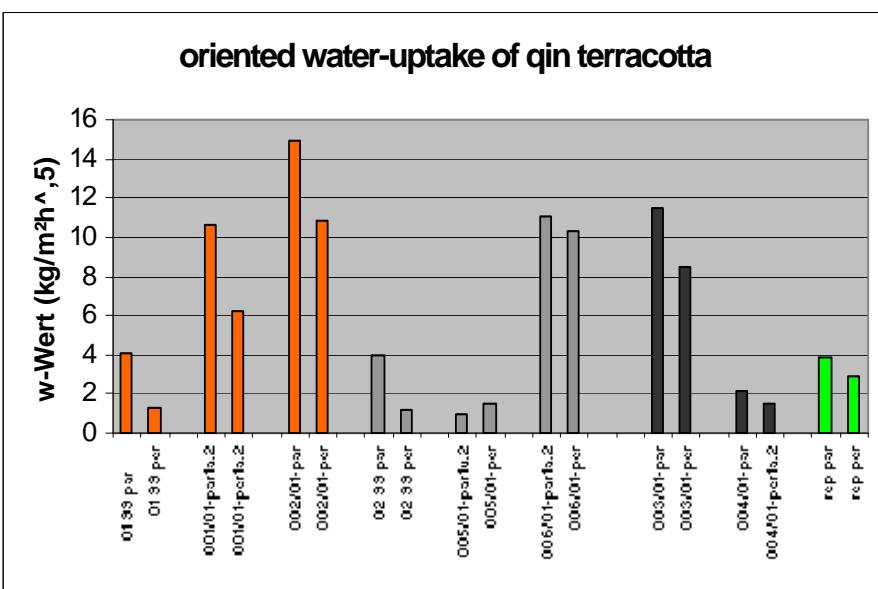


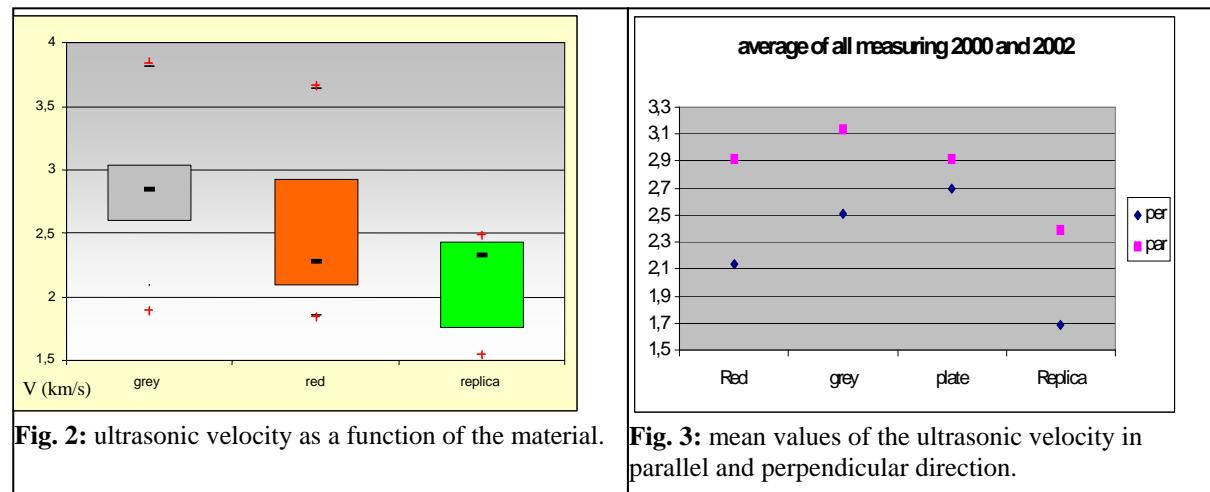
Fig. 1: Capillary water uptake on drill cores. The new and the old results are combined in this diagramm. The dark grey samples belong to fragments of a base plate, that was produced in a mould. In case of more than one core in the same orientation of a single fragment, the mean is printed here.

Ultrasonic velocity:

The measurement of the ultrasonic velocity firstly was performed on the fragments and secondly -after the drillcores were taken- measured on the long side of the cores. The data of the old and new measuring are listed in **appendix 3**. The results of the statistic evaluation are shown in **figure 2 and 3**.

The mean of the parallel orientation with the red terracotta and the replica is about 30% higher than the mean of the perpendicular orientation. This difference is 20% within the grey terracotta and only 10% within the base panel (Frag. 003-01 and 004-01) (**see fig. 3**). The lower anisotropy in the panels may be explained by the different manufacturing technique with moulds.

Regarding the material (red terracotta-grey terracotta-replica) the results of the annual report 1999/2000 are reconfirmed. Again a distinct declining of the us- velocity from grey over red to replica is visible. The median of all measured values in red original terracotta is about 20% under the median of all measurings in grey terracotta. The whole range of the original terracotta including the extreme values reach from 1,8 km/s to 3,7 km/s. The gaussian distribution curve in **figure 2** and the mean values in **fig.3** show that generally the ultrasonic velocity in the red terracotta is lower and the anisotropy of the us-v is higher than in the grey terracotta.



Tensile strength:

The data of all measuring are compared in **figure 4**. The measuring protocoll is added in **appendix 4**. Again the mechanical anisotropy of the terracotta is obvious. The mean value of all parallel measurings is 2,2 N/mm². The perpendicular direction with a mean of 1,4 N/mm² has only 65% of it (**table 1**). In contrast to the results of the report 1999/2000 the average tensile strength within the grey terracotta is slightly lower as the strength of the red terracotta. The difference in tensile strength according to the orientation of the sample within a single fragment is higher than the average difference between grey and red terracotta.

mean values	parallel	perpendicula r	all
red	2,01	1,65	1,83
grey	2,32	1,17	1,75
all	2,21	1,41	1,81

Table 1: mean values of the tensile strength measurings on original terracotta in N/mm².

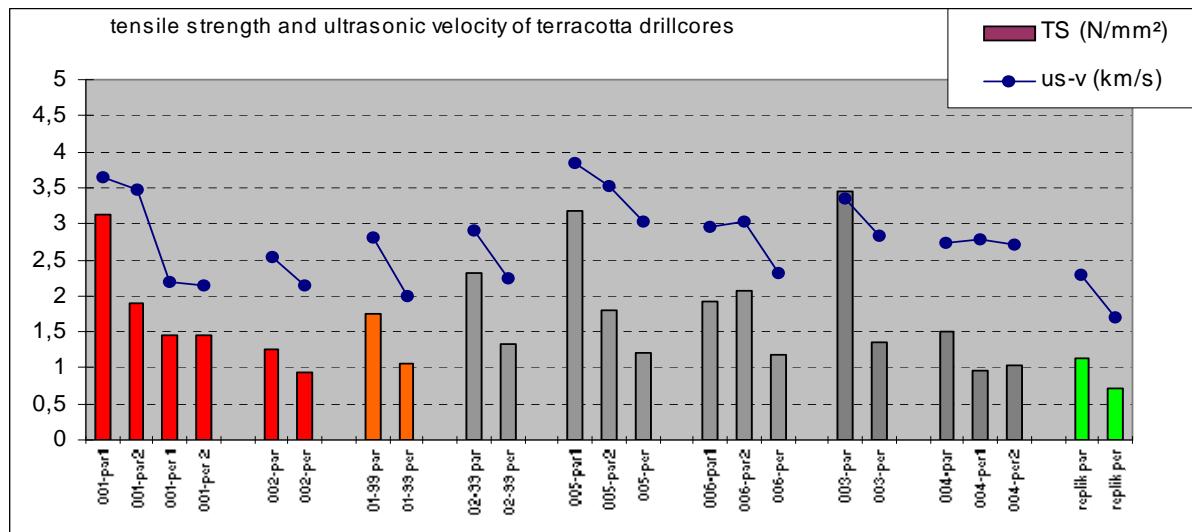


Fig. 4: Direct comparison of the tensile strength and the ultrasonic velocity in all measured drillcores.

Tensile strength and ultrasonic velocity:

One problem for the comparison is the difference in the resolution of both methods. With ultrasonic measurings the resulting velocity of the whole distance of a sample is measured (normally 2.3cm for the drillcores). This integrating result is a combination of distinct parts with higher and lower pulse transmission. In contrast with the ultrasonic velocity the tensile strength measuring is a less integrating method. The strength of a core is defined by the specious strength in the nearest vicinity of the groove where the crack is developing while the measuring.

The core could be harder above, or beneath the groove. The tensile strength value gives only the strength of the fractured horizon..

Nevertheless, the direct interdependence between the tensile strength and pulse transmission of the material is obvious. The direct correlation of us-velocity with tensile strength gives a linear interdependence (Fig. 5-7). The correlation is described by the formula:

$$\sigma_{\max} (\text{N/mm}^2) = 1,04 \times \text{usv} (\text{km/s}) - 1,1$$

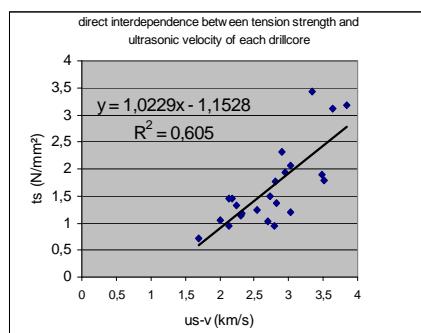


Fig. 5:
direct
correlation
of all
drillcore
data.

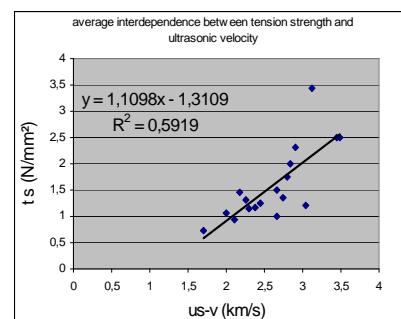


Fig. 6: oriented
average of the
ultrasonic
velocity and
the tension
strength in each
fragment.

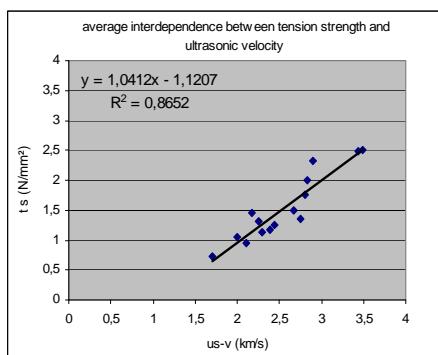


Fig. 7: oriented average of the ultrasonic velocity and the tension strength in each fragment; three particularly inappropriate cores are dropped.

Conclusion

The anisotropy texture of the matrix, caused by the manufacturing technique is the most determinant factor for differences in hygric and mechanic material properties.

The variation of the capillary water uptake of the fragments is higher than reported in the annual report 1999/2000.

There are only insignificant differences of the tensile strength within red and grey terracotta. The anisotropy of the strength within one fragment is a higher than the average difference between grey and red terracotta.

Slight differences between grey and red terracotta are objected in the capillary properties of the terracotta. The capillary anisotropy within the grey fragments is smaller than within the red fragments. Assuming a similar structure and texture of the pore space this effect can be explained by a higher amount of active clay minerals in the grey terracotta. The absorption isotherm with samples of 10 different fragments has shown a distinct reduction of the water vapour adsorption in the red double burnt fragments (fig. 8). The second firing of the red fragments has eliminated the remaining clay minerals in the terracotta. The higher adsorbing properties in the grey terracotta are caused by the higher clay amount within the grey terracotta. They are reducing the influence of the anisotropy pore space structure. Therefore the capillary anisotropy in the grey fragments is lower than in the red fragments.

The correlation between ultrasonic measuring data and tensile strength measuring resulted in a defined linear formula. For the future the investigation of the material strength can be replaced by non destructive measuring of the ultrasonic velocity.

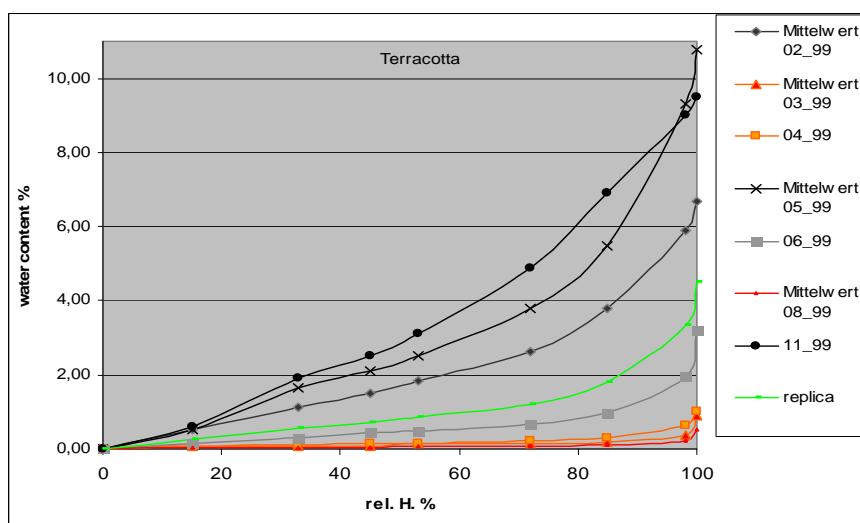


Fig. 8: adsorption isotherm of different original terracotta fragments and fragments of the replica. Each curve is combined of the data two to three pieces. The colour of the curve represents the colour of the fragment.

Appendix 2 List of all ultrasonic data

No.:	fragment	colour	direction	distance (cm)	usv (km/s)
1	F001-01	skirt	red per	2,77	2,22
2		red	per	1,93	2,03
3		red	par	12,23	3,33
4		red	par	11,77	3,39
5		red	per	2,67	2,28
6		red	par	12,08	3,67
001-per 1	core per1	red	per	2,12	2,18
001-per 2	core per2	red	per	2,12	2,14
001-par1	core par1	red	par	2,88	3,64
001-par2	core par2	red	par	2,6	3,48
7	F002-01	armer	red per	2,67	1,92
8		red	per	3,13	2,25
9		red	par	6,52	2,32
10		red	par	9,75	2,7
11		red	par	8,23	2,23
12		red	per	3,08	2,1
002-per	core per	red	per	2,37	2,14
002-par	core par	red	par	2,11	2,54
13	F003-01	plate	grey per	3,32	2,85
14		grey	per	2,99	2,6
15		grey	par	3,94	3,05
16		grey	par	7,15	2,97
17		grey	par	8,99	3,13
18		grey	per	2,98	2,7
003-par	core par	grey	par	4,04	3,34
003-per	core per	grey	per	2,12	2,83
19	F004-01	Plate	grey per	2,6	2,74
20		grey	per	2,6	2,63
21		grey	par	9,23	2,74
22		grey	par	5,6	2,84
23		grey	par	5,7	2,35
24		grey	per	2,6	2,47
004-per1	core per	grey	per	1,87	2,79
004-per2	core per	grey	per	1,54	2,7
004-par	core per	grey	par	2,65	2,73
25	F005-01	skirt	grey per	3,68	2,99
26	skirt	grey	per	3,43	3,15
27		grey	per	3,25	2,98
28		grey	par	12,95	3,28
29		grey	par	9,38	3,74
30		grey	par	8,35	3,81
31		grey	par	5,75	3,81
32		grey	par	11,7	3,31
005-per	core per	grey	per	2,51	3,02
005-par1	core par	grey	par	1,65	3,84
005-par2	core par	grey	par	2,49	3,51
33	F006-01	skirt	grey par	9,6	2,69
34		grey	par	14,32	2,47
35		grey	par	9,68	3,02
36		grey	per	2,95	2,4
37		grey	per	3,65	2,3
38		grey	per	3,2	2,52
006-par1	core par	grey	par	2,45	2,95
006-par2	core par	grey	par	3,3	3,03
006-per	core par	grey	per	2,34	2,32
Sample	Meas	Colour	md	Orientation	d (cm)
02\99	a	grey	per		2,15
02\99	b	grey	par	?	4,05
02\99	c	grey	per		2,65
03\99	d	brown-reddish	per		3
					2,1

03\99	d	brown-reddish	per	3	2,1
03\99	e	brown-reddish	par	7,2	2,9
03\99	f	brown-reddish	per	3,05	2,0
03\99	g	brown-reddish	par	8,5	2,1
03\99	h	brown-reddish	par	6,4	2,7
05\99	i	grey	per	2,6	2,8
05\99	j	grey	par	6,2	2,9
05\99	k	grey	par	7,3	2,7
08\99	l	red	per	1,7	1,8
08\99	m	red	par	3,9	2,5
08\99	n	red	par	2,9	2,0
01\99	o	grey (outside)	per	2,7	2,1
01\99	p	grey (outside)	par	9,3	2,8
01\99	q	grey (outside)	par	6	2,9
01\99	r	grey (outside)	per	2,2	1,9
Replic 00/99	u		par	6,4	2,4
Replic 00/99	v		par	4,1	2,4
Replic 00/99	w		per	2,3	1,6
Replic 2/99	x		per	2,5	1,7
Replic 2/99	y		par	6,1	2,3
Replic 2/99	z		par	11,5	2,3
Replic 3/99	aa		per	4,3	1,8
Replic 3/99	ab		par	8,1	2,5
Replic 3/99	ac		par	13,3	2,5
04\99	ad	red	per	4,5	2,6
04\99	ae	red	par	7,4	2,3
06\99	af	grey	per	2,1	2,2
06\99	ag	grey	par	3,3	3,4
06\99	ah	grey	par	5,3	3,0



Fig. 2. Infantryman

Fig. 3. Charioteer

Different types of warriors:
Fig. 2 and 3. Standing warriors
Fig. 4 and 5: Two types of archers

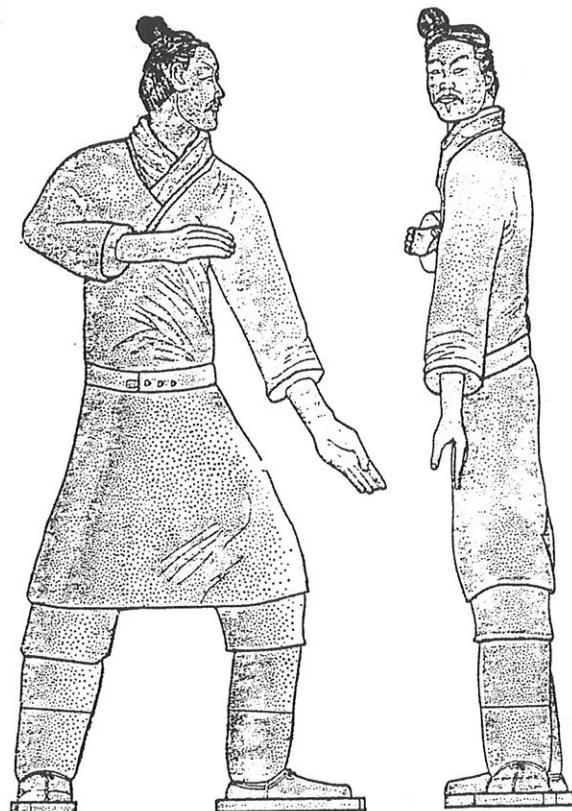


Fig. 4. Standing archer

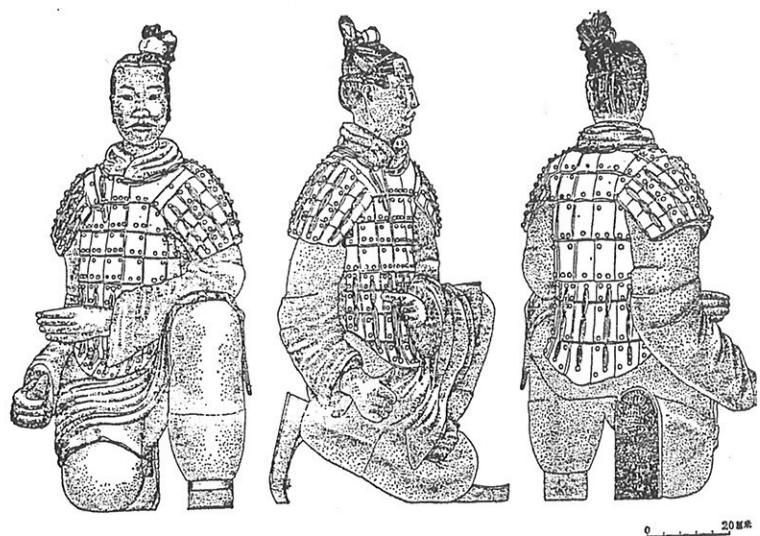


Fig. 5. Kneeling archer

3 Technique of production of the terracotta figures⁵

The figures are made of a light grey clay. The composition is similar to the loess soil in Lintong. The clay material probably was taken from the surrounding of the burial complex.

The figures were mainly formed by hand, using coiling technique or clay slabs. Only hands, feet and heads have been produced in moulds. The parts of the body and the limbs were made separately and connected with clay slip. In this way the *rough form* of the entire figure form was made.

Afterwards the rough forms got a *fine modelling*. Details of the faces, hair and clothes of the warriors, the muscles, mane and tail of the horses were finely formed and structured. They were either engraved or modelled from additionally applied clay material. The rhombus pattern of the belts seems to be impressed by a mould. For the design of the suits of armour and the saddles, small details made in moulds were applied with clay slip. A wooden mould for a connection stitch element of the armours has been found inside pit no. 1. The little loops on the back of the warriors with armours are made of terracotta and served for the fixation of wooden and basket-work quivers.

The figures are *hollow inside*. The void of the body was connected with the ones of the limbs. Sometimes holes are drilled through massive parts as base slabs, feet and lower legs. This method was advantageous for the work process as well as for the firing. Holes in the bottom of the "skirt" of the figures and in the sides of the horses serve for a sufficient ventilation during firing (see. fig. 6 and 23).

On the insides of the figures there are numerous traces of the work process, i.e. fingerprints, marks of tools, supports and temporary connections with strings and joints of clay coils or slabs. The inner sides therefore carry important information about the production of the figures (see fig. 7 and 18).

The terracotta of the bodies and the hollow legs has a thickness of 3 to 5 cm. The arms and parts which do not carry much weight mostly are thinner (1 to 4 cm). Only parts of relatively low thickness (up to a diameter of 10 cm maximum) are massive, e. g. hands, some of the forearms and lower legs and the base slabs.

The horses were made in the same way as the human figures. The hollow bodies are made from clay slabs, legs and tails are massive. The newly discovered figures of the civil servants and the acrobats are made analogue to the warriors.

The figures have been fired as one complete piece. Only the heads and maybe sometimes the hands were fired separately and connected with the figure afterwards. The horses were fired as complete statues. The kilns had an open fire. The channel leading towards the centre of the kiln was filled with fire-wood (or other material).

The firing of entire figures of this size in part can be regarded as a great achievement. Today, for the production of replicas of the warriors, the workers always cut the modelled figures into several parts to avoid cracks or the bursting of the figures during firing. After firing the figures were painted.

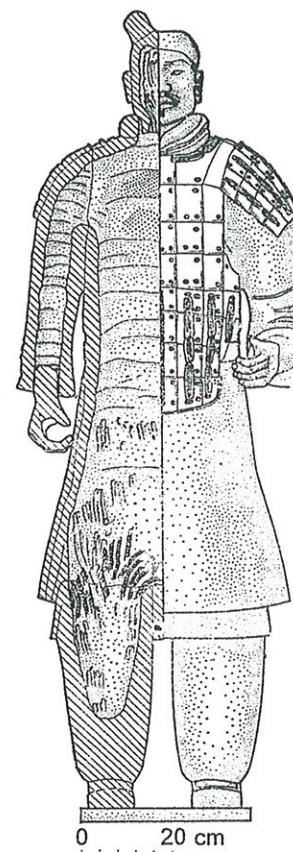


Fig. 7. Section through a standing warrior

⁵ All information on the production process - as far as not indicated otherwise - from: Archaeological team / Archaeological Institute, *Qin Shihuangling bingmayong keng yihaoyeng fajue baogao 1974-1984*. Beijing 1988 (Excavation report on pit no. 1 of the terracotta army of the burial complex of Qin Shihuang) as well as Yuan Zhongyi, *Qin Shihuangling bingmayong yanjiu*. Beijing 1990 (Research on the terracotta army of the burial complex of Qin Shihuang).

1. Vergleichende Untersuchungen zum Kalkstein des Panzers und dem Referenzmaterial Fuping County Limestone / Comparison of the limestone from the fuping region with the original rock material of the stone armours

1.1 Einleitung / Introduction

Schon während der Pilotstudie im Jahr 2000 am bayerischen Amt für Denkmalpflege, sowie Seitens der chinesischen Partner, wurden verschiedene Kalksteine ausgewählt, die dem Original entsprechen könnten.

Von deutscher Seite aus kam für Klebversuche zunächst Aachener Blaustein zum Einsatz. Von China wurden später zwei Materialproben zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um:

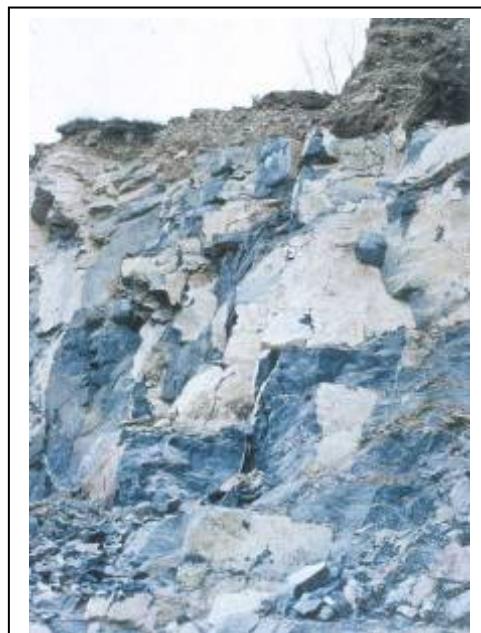
1. *Fuping-County-Limestone I* ungeschichtet,
2. *Fuping-County-Limestone II* geschichtet.

Diese sollten auf ihre Ähnlichkeit hin untersucht werden. Die genaue Bestimmung des Materials, sowie dessen physikalisch-chemische Eigenschaften, sind für spätere konservatorische und restauratorische Maßnahmen grundlegend. Sie sind notwendig, um vergleichende Versuchszyklen zur Erstellung eines adäquaten Restaurierungskonzeptes durchführen zu können.

Der Arbeitsaufenthalt in Lintong im Herbst 2001 konnte unter anderem dazu genutzt werden, den historischen Steinbruch des *Fuping County Limestones* ausfindig zu machen. Vorort wurden genügend Bohrkerne entnommen, um diese in München auf ihre Ähnlichkeit mit dem historischen Material hin zu vergleichen.

Neben optischen Untersuchungen an verschiedenen präparierten Dünnschliffen unter dem Polarisationsmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop, erfolgte die Materialbestimmung mittels semi-quantitativer Röntgendiffraktometrie.

Abb. 1: Bruch des geschichteten Kalksteines im Gebiet Fuping County



1.2 Historische Quellen / Historical Sources

Aus verschiedenen historischen Quellen geht hervor, dass schon zu frühen Zeiten Kalkstein aus dem Gebiet *Fuping County*

gewonnen wurde. Es handelt sich um eine langgezogene Bergkette, das Beishan-Gebirge, ca. 70 km nördlich von Lintong, die sich von *Gan Quan* über *Baoji* bis nach *Hancheng* erstreckt. Das aus der westlichen Han-Dynastie (145-90 v.Chr.) stammende Dokument „*Shiji Qin Shihuang benji*“ (Aufzeichnungen der Historiker) des Sima Quian, geschrieben ca. 90v.Chr., berichtet, wie für die Errichtung des Mausoleums Steine aus den „nördlichen Bergen“ abgebaut wurden. Mit ihnen ist das Gebiet von *Fuping County* gemeint.

In poetischer Form beschreibt der „*Bericht von absonderlichen Dingen*“ (Bowu zhi) von Zang Hua (232-300 n. Chr), wie die Herrscher der Qin-Zeit., Werksteine von *Ganquan* (heutige Kreisstadt Chunhua, Provinz Shaanxi) orderten.

Der „*New Tang History Record*“ (*Xin tangshu*), verfasst von Qu yang, beinhaltet eine Auflistung verschiedenster Baumaterialien. Eine genaue Beschreibung befasst sich damit, welches Gestein für welche Arbeiten, sei es für konstruktive oder künstlerische Zwecke, am besten geeignet ist. Darüber hinaus wird von der großen Gesteinsvielfalt der nördlichen Berge berichtet und ganz besonders von der guten Verarbeitbarkeit der Steine aus dem Gebiet *Fuping County*.

1.3 Petrografische Untersuchungen / Petrographic Analysis

1.3.1 Makroskopische Beschreibung / Macroscopic Description

Sowie bei den originalen Panzerplättchen, als auch bei *Fuping County Limestone II*, handelt es sich um einen braungrau bis dunkelgrau geschiefereten Kalkstein (Plattenkalk) mit calcitisch verfüllten Kluftissen. Charakteristisch ist die etwa parallel zur Schichtung verlaufende Schieferung, wodurch eine einfache Aufspaltung in verhältnismäßig dünne Plättchen (ca. 3-5mm) möglich ist. Die Spaltflächen zeichnen sich dunkel ab und gehen leicht ins Bräunliche. Diese Abplattung ist bei der Varietät *Fuping County I* nicht erkennbar.

1.3.2 Dünnenschliffuntersuchung / Thin Sections

Originale Steinmaterial ungebrannt:

Selbst unter dem Polarisationsmikroskop zeigt das sedimentäre Gefüge der originalen Panzerfragmente keinen sichtbaren Porenraum.

Das calcitische Bindemittel ist geschichtet, extrem feinmikritisch und nur partiell mikrosparitisch bis sparitisch (siehe Abb. 2). Einzelne Lagen sind bituminös, was dem Gestein die dunkle Farbe verleiht.

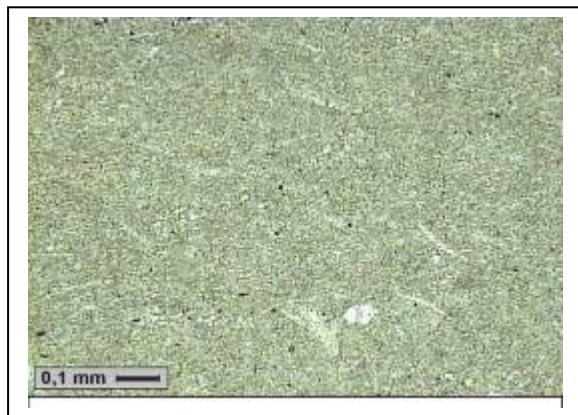


Abb. 2: Gesamtaufnahme feinmikritischer Kalkstein
(SA-001-99)

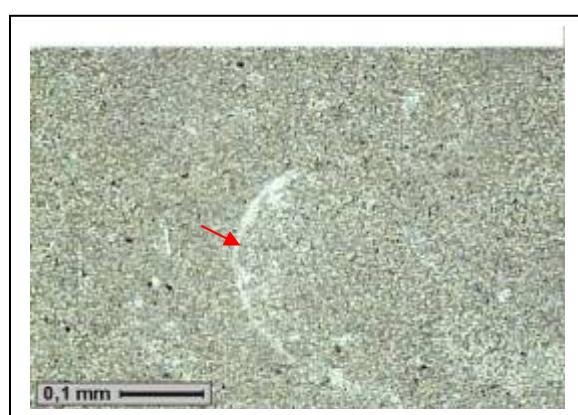


Abb. 3: Fossilrest (SA-001-99)

Nur vereinzelt sind schwach erkennbare Fossilreste festzustellen (siehe Abb. 3).

Die Calcifizierung der schichtparallelen Öffnungsfugen (Rekristallisation) lief postgenetisch ab (Abb. 4 u. 5).

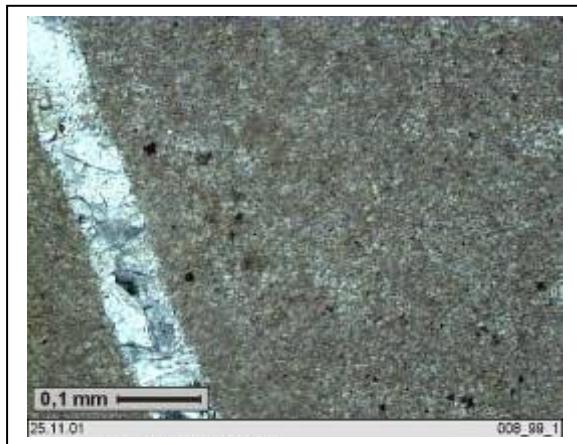


Abb. 4: Mikritisches Material mit calcitsicherer Kluftfüllung (gekreuzte Nicols)



Abb. 5: Gekreuzte Kluftfüllung der genetisch bedingten Entlastungsrisse (SA-008-99)

Anhand dieser Ergebnisse kann das Gestein als Mikrit, d.h. Komponenten unter 1% (FOLK) oder als Mudstone mit kalzitisch verfüllten Klüften (DUNHAM), d.h. weniger als 10% Komponenten, klassifiziert werden.¹

Vergleich originales Material mit Fuping County Limestone:

Unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet zeigt sich eine starke Ähnlichkeit zwischen dem geschichteten Kalkstein - *Fuping-County-Limestone II-* und dem Original. Beide sind sehr dicht, extrem feinmikritisch und geschichtet (Abb. 6).

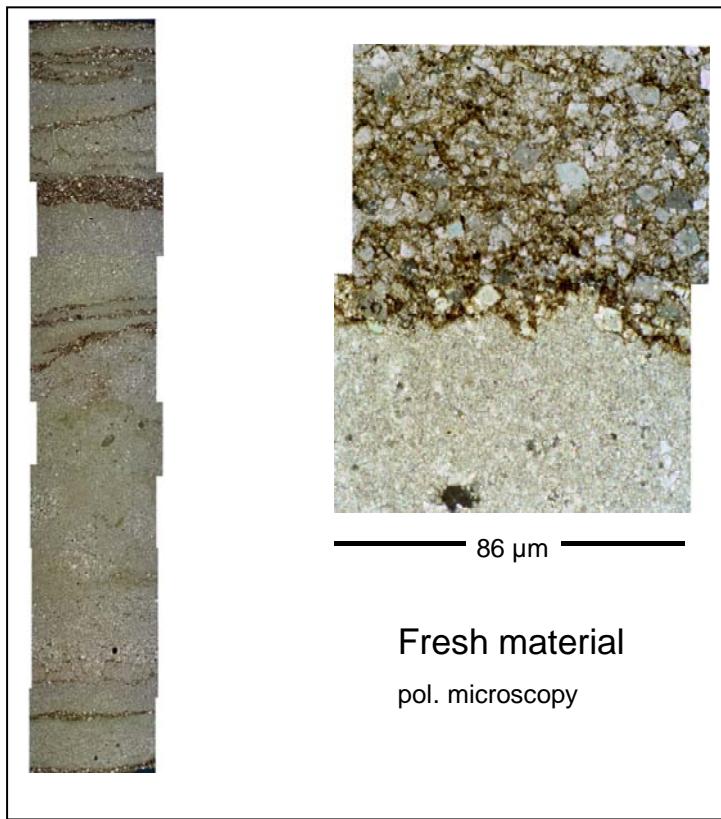


Abb. 6: Fuping County
geschichtet

¹ Vgl. Grimm 1990, S.53f

Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal bestimmen beim *Fuping County Limestone II* entscheidend mehr sparitische Bereiche den Kornverband, als bei dem originalen Material (Abb. 7 u. 8).

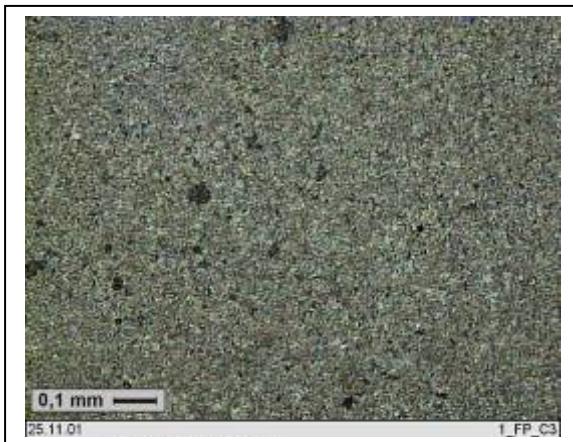


Abb. 7: Fuping County Limestone II; Feinmikritischer Bereich der Wechsellagerung

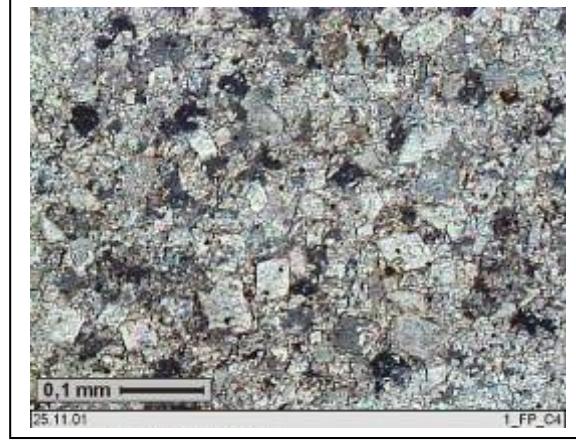


Abb. 8: Fuping County Limestone II; Grobmikritischer - sparitischer Bereich der Wechsellagerung

Die trotz aller Ähnlichkeit bestehenden Differenzen sprechen nicht dagegen, dass es sich tatsächlich um dieselbe Gesteinsvarietät handelt. Sie können z.B. genetisch bedingt, beispielsweise durch unterschiedliche Sedimentschüttungen, engräumig entstanden sein und aus verschiedenen Lagen desselben Steinbruchs stammen.

Im Vergleich zu *Fuping County Limestone I* sind die Unterscheidungsmerkmale bedeutend größer. Bei diesem ist weder eine Schichtung, noch ein geregelter Aufbau erkennbar (Abb. 9 u. 10).

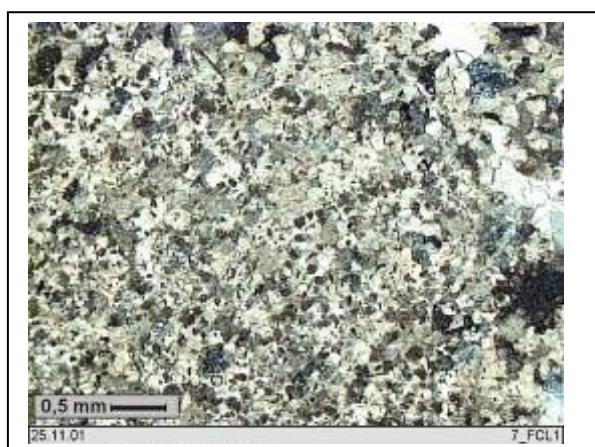


Abb. 9: Fuping County Limestone; regelloser grobkristalliner Bereich (Nicol's Aufnahme)

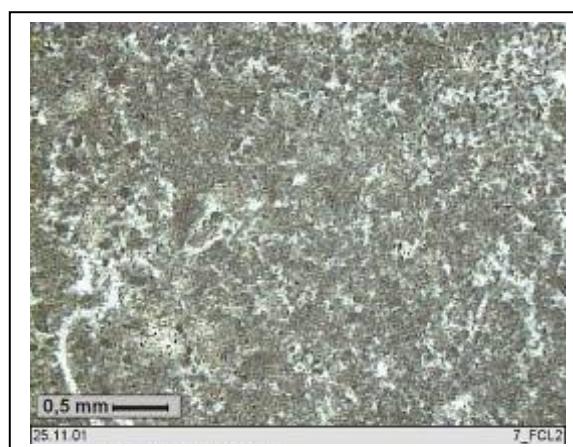


Abb. 10: Fuping County Limestone I; regelloser feinkristalliner Bereich

Der anthrazitfarbene Kalkstein besitzt eine regellose, eher knollige Textur und ist nicht plattig aufspaltbar. Er bleibt als mögliches Referenzmaterial ausgeschlossen und wird in weiteren Versuchsreihen nicht mehr herangezogen.

1.3.3 Raster-Elektronenmikroskopie (REM) / SEM Analyses

Vergleich originales Material (gebrannt und ungebrannt) mit Fuping County Limestone geschichtet:

Sämtliche rasterelektronische Untersuchungen wurden am geologischen Institut der TU-München durchgeführt. Die Beschichtung der Proben erfolgte durch eine Goldbedämpfung. Insgesamt wurden je drei Aufnahmen des frischen Referenzmaterials, des ungebrannten und des gebrannten Originalmaterial bei gleicher Vergrößerung gemacht und miteinander verglichen (Abb. 11-19).

Referenzmaterial:

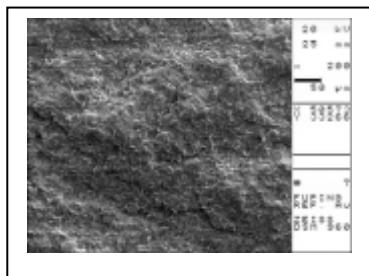


Abb. 11: Fuping County II (200x)

Original ungebrannt:

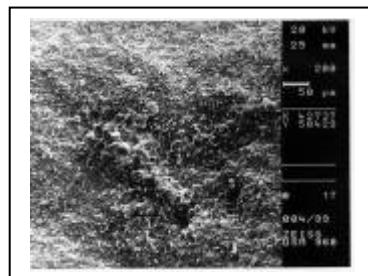


Abb. 12: SA 004/99 (200x)

Original gebrannt:

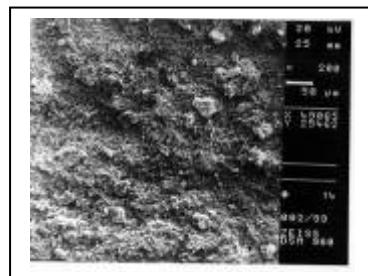


Abb. 13: SA 004/99 (200x)

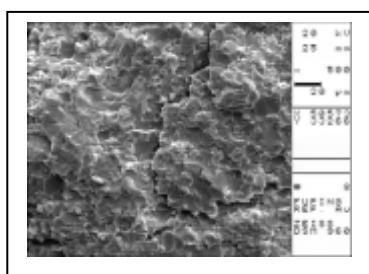


Abb. 14: Fuping County II (500x)

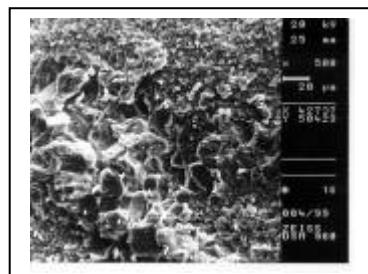


Abb. 15: SA 004/99 (500x)

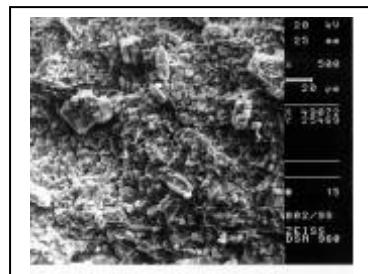


Abb. 16: SA 004/99 (500x)

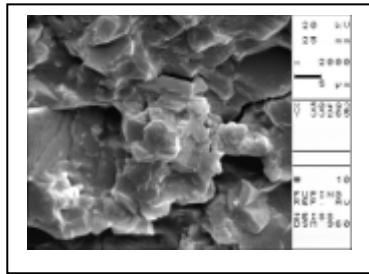


Abb. 17: Fuping County II (2000x)

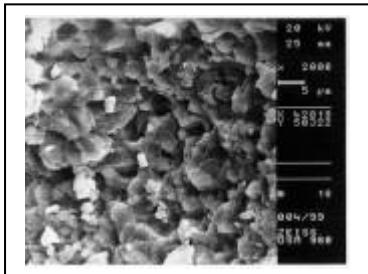


Abb. 18: SA 004/99 (2000x)

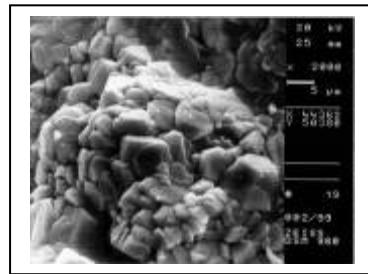


Abb. 19: SA 004/99 (2000x)

Das frische Material des Fuping County Limestone zeigt starke Ähnlichkeiten mit dem ungebrannten Originalmaterial. Beide zeigen scharfkantige, plattig bis aufgeschuppte, spätige Formen (Romboeder), wobei das frische Material deutlich größer ist. Vor allem bei starker Vergrößerung sind die Verwitterungsspuren des originalen Materials durch die lange Erdlagerung nicht zu übersehen. Auch ist die hohe Dichte des Materials sichtbar.

Tonminerale sind nur schwer und ohne System zu erkennen. Nur an einer Stelle des frischen Materials konnten hexagonale Plättchen (Silikat) ausgemacht werden (Abb. 20).

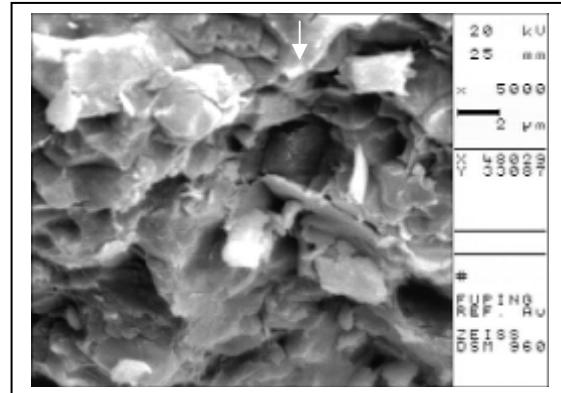


Abb.20: Tonminerale

Die gebrannten weißen Originalplättchen weisen eine etwas gröbere Struktur als die ungebrannten auf. Dies unterstreicht die Annahme (siehe Dünnschliffe), dass die starke Hitzeentwicklung eine Kristallvergrößerung verursachte. Im Gegensatz zu den glasartig geschmolzenen ungebrannten Material zeichnen sich hier nun die Korngrenzen deutlich ab. Zum Teil machen die Romboeder einen gefritteten Eindruck (Abb. 19). Auch der Porenraum scheint durch die entstandenen Mesoporen (2-5 µm), bzw. durch die interkristalline Porosität, vergrößert. Die Porosität des ungebrannten Materials wird ausschließlich durch wenige Risse oder Lösungsporen bestimmt. Der Lösungsporenanteil des Originals ist dabei etwas größer als bei dem frischen Material.

(siehe dazu auch Kap. 2)

1.3.4 Röntgendiffraktometrieanalyse / XRD Analyses

Analyseergebnisse der Röntgendiffraktometrie dienen zur qualitativen und semiquantitativen Untersuchung kristalliner Festkörper. Trotz der einzukalkulierenden Fehlerquote von ca. 5-10% der semiquantitativen Bestimmung, kann diese ein wichtiger Anhaltspunkt sein. Durch die tendenzielle Verteilung von Mineralien innerhalb einer Probe, können schon wichtige Vergleichswerte erzielt werden.

Die Untersuchung des originalen Materials und der Referenzmaterialien *Fuping County II*, soll über deren Zusammensetzung und mögliche Ähnlichkeiten Aufschluss geben.

Analyseergebnis:

1. Dunkelgrauer Kalkstein

(originale Probe 001/99)

Calcit	ca. 81%
Dolomit	ca. 17%
Quarz	ca. 2%

2. Fuping County Limestone II

Calcit	ca. 86%
Dolomit	ca. 13%
Quarz	ca. 1%

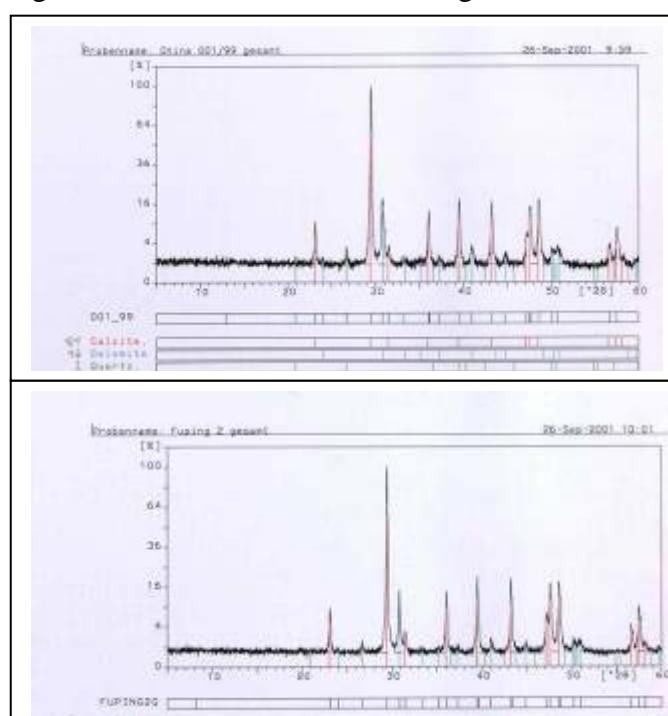


Abb. 21 u. 22: Vergleichsdiagramme der semiquantitativen Röntgendiffraktometrie von Probe 001/99 und Fuping County Limestone II

Anhand der beiden Diagramme und der sehr ähnlichen quantitativen Mineralienzusammensetzung der Gesteine, konnte das Ergebnis der Dünnschliffauswertung bestätigt werden.

1.4 Zusammenfassung / Summary

Nach den vorhergegangenen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem für die Panzerplättchen verwendeten Material hauptsächlich um einen aus dem Beishan Gebirge abgebauten, geschichteten Fuping County Limestone handelt. Es ist ein extrem dichter, braun- bis dunkelgrauer Kalkstein mit plattiger Absonderung (Plattenkalk). Durch die etwa parallel zur Schichtung verlaufende Schieferung ist eine einfache Gewinnung von verhältnismäßig dünnen Plättchen möglich.

Bei Untersuchungen unter dem Polarisations- und Rasterelektronenmikroskops konnten weitgehend übereinstimmende Charakteristiken bestimmt werden. Sowohl die Proben der Panzerplättchen, als auch die der Bohrkerne, zeigen ein calcitisch, extrem mikritisches und partiell mikrosparitisch bis sparitisches Bindemittel. Die einzelnen Lagen sind bituminös, der Porenraum ist nicht erkennbar.

English Summary

In the above chapter the laminated limestone plates of the armours were compared with laminated limestone from the *Beishan* mountains in Fuping County. Ancient Chinese literature mentions that the *Beishan* mountains are the origin of stones and that these were used for artistic works and building material.

For the comparison original material and drill cores - extracted from the quarry at the Fuping County - were used. The following investigations were carried out with microscopic thin-section analysis, scanning electron microscopy examinations and x-ray diffractions.

The results show in both cases: very compact micritic limestone with some microsparitic to sparitic areas, pore space not visible, characteristic areas and vains of digenetic recrystallisation.

The very similar composition of the stones is showed by the results of the x-ray diffraction: 80-86% calcite, 13-17% dolomite and 1-2% quartzite.

After the evaluation of the analysis we can assume that the newly extracted stone samples correspond to the original material. This allows the use of the limestone from the Fuping County for testing different conservation methods and restoration products as consolidates and gluing.

2 Schadensuntersuchung der brandgeschädigten Steinplättchen / Analysis of deterioration processes of the burnt limestone plates

2.1 Dünnschliffauswertung unter dem Polarisationsmikroskop / Polarisation Microscopy

Die brandgeschädigten, weißen Kalksteinplättchen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop eine große Anzahl schichtungsparalleler Risse. Es ist anzunehmen, dass diese Aufspaltung thermisch bedingt ist. Innerhalb dieser Öffnungen kam es in Verbindung mit Feuchtigkeit zu Lösungs- und Rekristallisationsprozessen.

Deutlich zu sehen ist die Kluftverfüllung durch rekristallisierten Calcit (siehe Abb. 23 u. 24). Neben der Entstehung von Klüften ist in manchen Bereichen das Gefüge durch feine Mikrorisse aufgefiedert (Abb. 26).

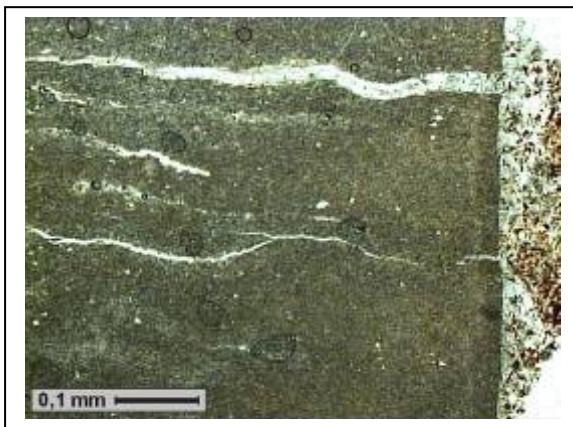


Abb. 23: Durch Brand verursachte schichtparallele Aufspaltung (helles Rissystem) (SA-002-99)

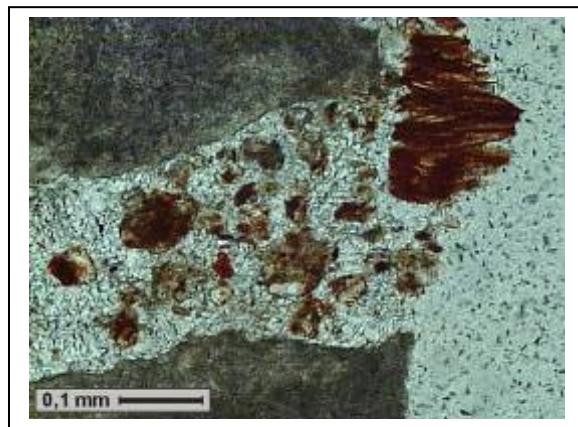


Abb. 24: Kalzifizierung (Rekristallisierung) in schichtungsparalleler Dehnungskluft (SA-002-99)

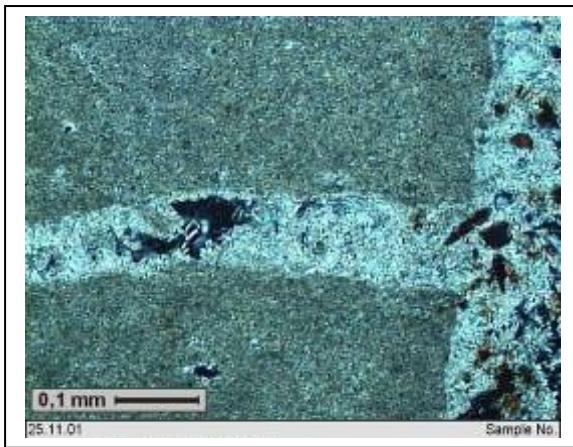


Abb. 25: Kalzifizierung (Rekristallisierung) in schichtungsparalleler Dehnungskluft (SA-002-99), (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)



Abb. 26: Aufgefiedertes Gefüge durch feines Rissystem entlang der Dehnungsklüfte (SA-002-99)

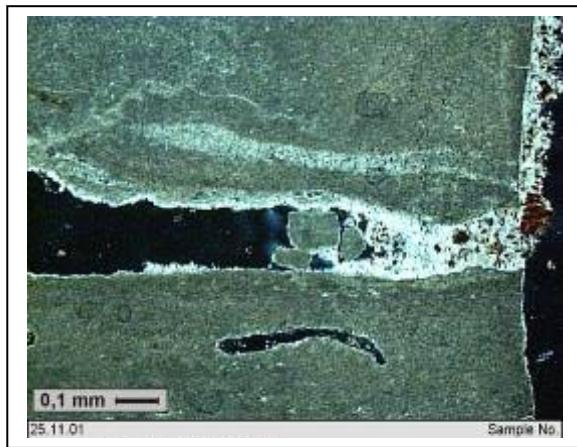


Abb. 27: Rekristallisierung in schichtungsparallelen Dehnungsklüften, (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)

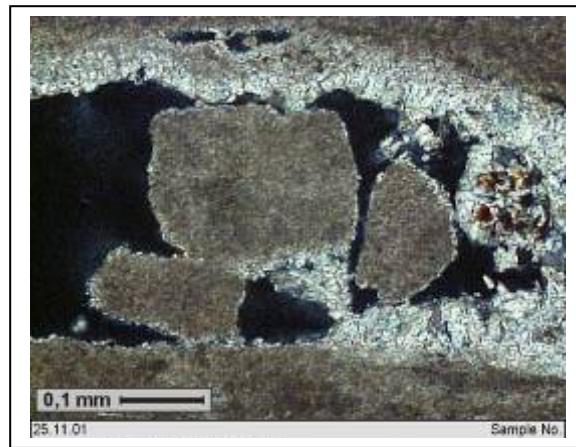


Abb. 28: Detail, Rekristallisierung in schichtungsparalleler Dehnungskluft, (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)

Plättchen mit aufliegender Erd-Sinterkruste zeigen, dass auch diese durch den Brand verändert wird. Die Kontaktfläche zwischen Kruste und Plättchenoberfläche ist rotbraun eingefärbt (Abb. 29 u. 30).

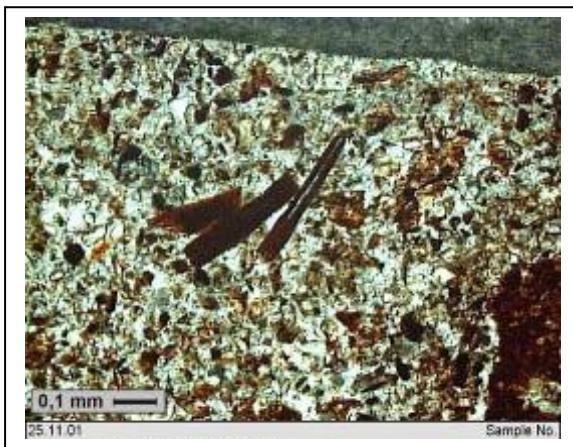


Abb. 29: Ausschnitt aus der Kruste mit Partikel (Aufnahme unter gekreuzte Nicols) SA-002-99

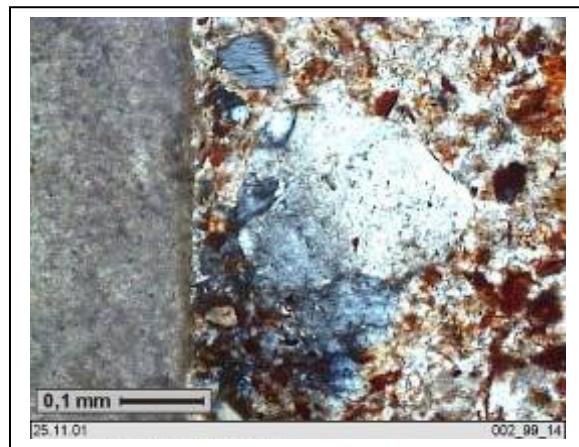


Abb. 30: Detail Kruste (Aufnahme unter gekreuzten Nicols), rote Verfärbung entlang Oberfläche (SA-002-99)

Unter gekreuzten Nicols ist von innen, Richtung Kruste, eine Materialverdunkelung erkennbar. Diese Farbveränderung kann möglicherweise durch einen erhöhten Kohlenstoffanteil an der Brandkontaktfläche, oder durch die Hitze verursachte Veränderung des Porenraums entstanden sein (Abb. 31).

Die dunklen, kreisrunden Abzeichnungen lassen auf Wurmlöcher schließen.²

² K. Rapp, frdl. mündl. Mittlg. 2002

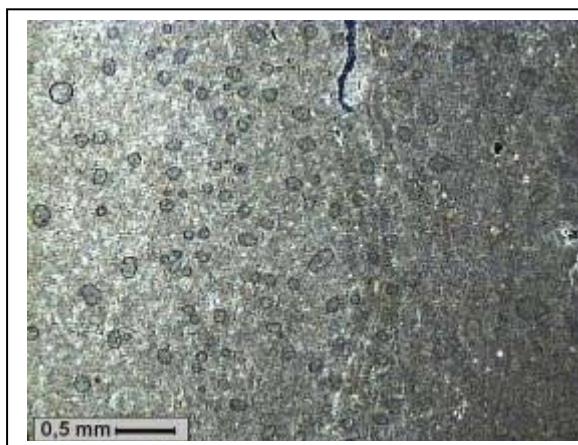
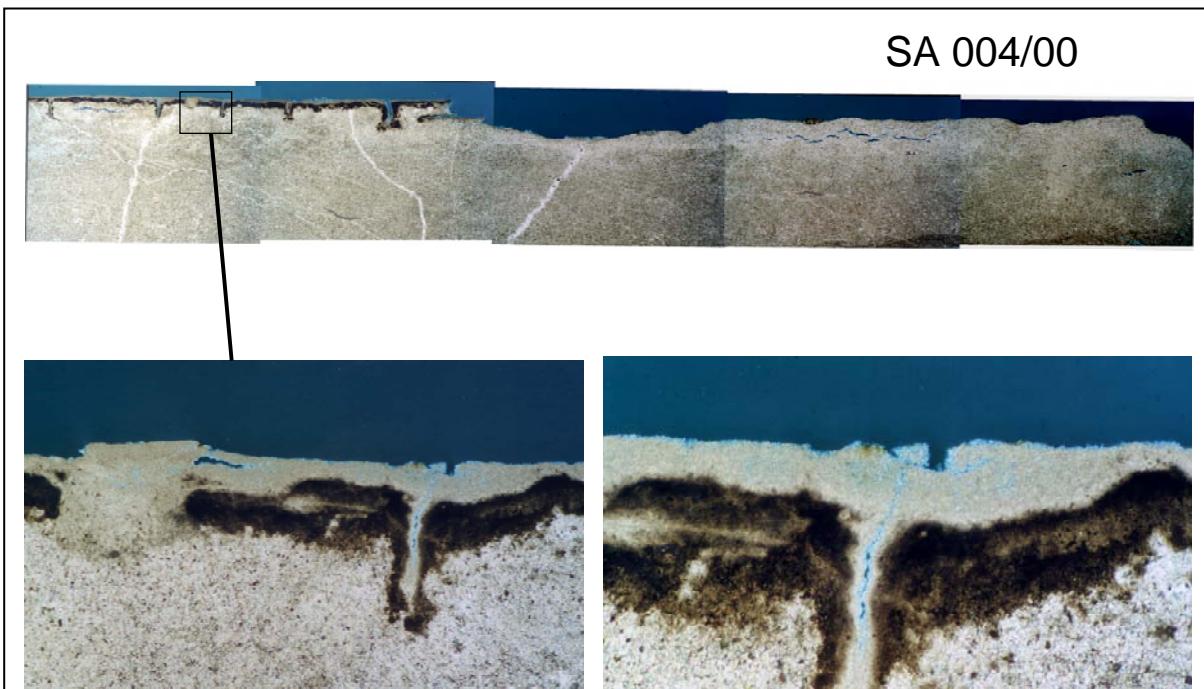


Abb. 31: Verdunkelung in Richtung Oberfläche und Wurmlöcher
(gekreuzten Nicols) SA-002-99

Bei der Betrachtung der Dünnschliffe von grauen Kalksteinplättchen mit hellgrauer bis weißlicher Marmorierung (SA 004/99 sowie SA 004/00) wird klar, dass diese Verfärbung ebenfalls durch den Brand hervorgerufen wurde und ursprünglich nicht dem Erscheinungsbild der Kalksteinvarietät entspricht (Abb. 32).

Abb. 32 a u. b.: Marmoriertes Kalksteinplättchen und Dünnschliff

Anhand der Dünnschliffe wird sichtbar, dass sich die Weißverfärbung nur an der Oberfläche abgespielt hat. Es ist davon auszugehen, dass diese weiße Auflage durch thermische Belastung entstand und nicht Merkmal der Gesteinsvarietät ist.³



³ Klemm, frdl. mündl. Mittlg. 2001

Des Weiteren konnte ein anderes, durch den Brand entstandenes Schadensbild ausgemacht werden. Durch die thermisch induzierte Neubildung von Calcitkristallen (Versinterungseffekt) dehnen sich diese stark aus. Die weitgehende Verdoppelung des Kristallvolumens führt zu Rissen und Brüchen innerhalb des Kristallgefüges (Abb. 33 u. 34).

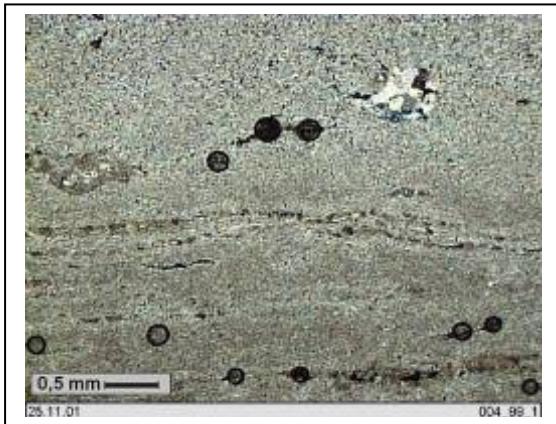


Abb. 33: Übersichtsaufnahme der durch Hitze neugebildeten Calcitkristalle (Versinterungseffekt), (gekreuzte Nicols) SA-004-99

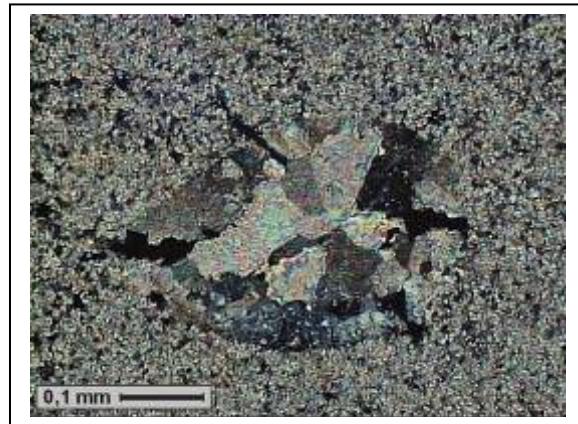


Abb. 34: Detailaufnahme der neugebildeten Calcitkristalle (Volumenvergrößerung), (gekreuzte Nicols) SA-004-99

2.2 Untersuchung der thermisch bedingten Veränderungen von Tonmineralien / Thermal changes of clay minerals

2.2.1 Einleitung / Introduction

Anhand von Analysen der Tonmineralien von gebranntem und ungebranntem Gestein wird erhofft, Aussagen über die jeweilige Brandtemperatur der Kalksteinplättchen treffen zu können.

Der Brennvorgang kann zu einer thermischen Umwandlung der einzelnen Mineralien selbst oder zu einer Reaktion zwischen den verschiedenen Mineralarten eines Tones führen. Das thermische Verhalten der verschiedenen Tonmineralien ist spezifisch, d.h. nur bei ganz bestimmten Temperaturen oder Temperaturbereichen treten diese materialverändernden Vorgänge auf.

Das thermische Verhalten des Gesteins und seiner Mineralien wird mittels XRD und Differenzialthermoanalysen (DTA) untersucht. Die DTA wird derzeit noch an der Materialprüfanstalt in Bremen ermittelt. Weiterführende Literatur zu diesem Verfahren findet man in „*Keramik, Allgemeine Grundlagen und Eigenschaften*“.⁴

2.2.2 XRD-Analysen

Die Untersuchung vorhandener Tonmineralien, zunächst am frischen Material des Fuping County Limestones, erfolgte mittels XRD-Analysen.

Anschließend sollten vergleichende Untersuchungen an originalem Material durchgeführt werden. Folgende Proben wurden dafür bestimmt:

- SA - 004/99 graues, ungebranntes Plättchen
- SA - 002/01 gebrannt - weiß
- SA - 002/99 gebrannt - weiß
- 01-sehr stark gebrannter Stein, z.T. in Pulver zerfallen

2.2.3 Ergebnis / Results

Erste XRD - Untersuchungen des frischen Fuping County Limestone zeigten nur einen sehr geringen Anteil von Tonmineralien. Festgestellt werden konnte ein ca. 1%iger Anteil an Illit.

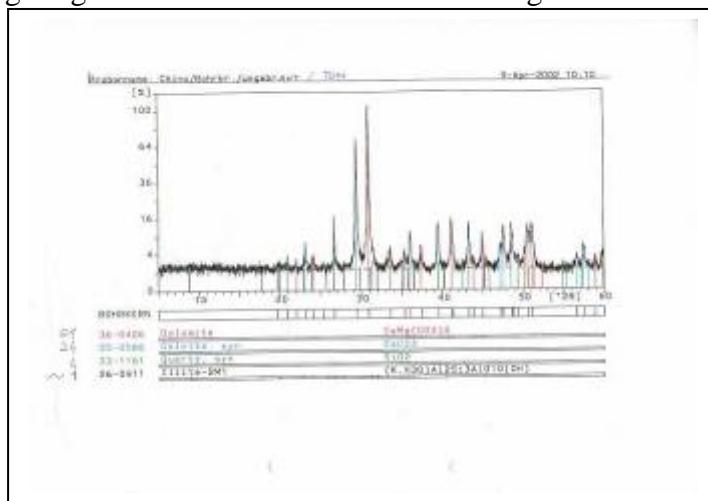


Abb. 35: Untersuchung von Tonmineralien mittels XRD Analysen, Fuping County Limestone frisch

⁴ Salmang et al. 1982, S. 217

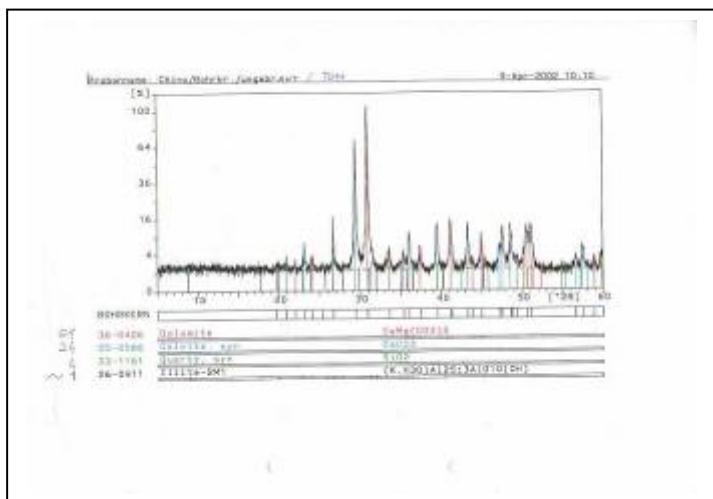


Abb. 36: Untersuchung von Tonmineralien mittels XRD Analysen, Detail Fuping County Limestone frisch

Illite lassen sich von der Gruppe der Glimmer ableiten. Sie entstehen durch deren Verwitterung, indem in die Struktur H-Ionen und H_2O an die Stelle der Alkaliionen treten und werden auch als Hydroglimmer bezeichnet. Im Gegensatz zu den Glimmern, ist auch die Packungsfolge der Schichtpakete des öfteren gestört.

Bei thermischer Einwirkung spalten Glimmerminerale die OH-Gruppen erst bei relativ hohen Temperaturen ab. Illite zeigen in der DTA - Kurve schon endotherme Effekte bei ca. 100, 500 und $850^\circ C$.

Bei $100^\circ C$ kommt es zur Abgabe des adsorbierten Wassers. Zwischen 450 und $550^\circ C$ werden wegen der gestörten Struktur schon die OH-Gruppen abgespalten. Diese „entwässerte“ Struktur bleibt bis ca. $850^\circ C$ erhalten, danach beginnt eine Phasenneubildung. Diese Neubildung kann sehr variabel ausfallen. Meistens tritt zunächst eine Spinellphase auf, ab $1200^\circ C$ bildet sich, je nach Zusammensetzung, Mullit oder andere Phasen wie, z.B. Korund, Cordierit, Leuctrit oder Feldspat.⁵

Die Schwierigkeit bei der Auswertung liegt auch darin, dass reiner Illit praktisch nicht vorkommt, sondern meist in Verbindung mit anderen Tonmineralien. Bei höheren Temperaturen reagieren diese untereinander und bilden Eutektika. Aus diesem Grund weichen die tatsächlichen Phasenumwandlungen gebrannten Glimmers und Illite vielfach von den zu erwarteten Phasenumwandlungen ab.⁶

Leider konnten die Analysen der gebrannten Steinplättchen zu keinem Ergebnis führen. Da der Tonmineralanteil des ungebrannten Materials bei nur einem 1% liegt, sind weitere Untersuchungen mittels Extraktion nicht erfolgsversprechend und werden deshalb vorerst zurückgestellt.

2.3 English Summary

The purpose of this chapter is to analyse the damages of the stone plates related to the temperature in order to be able to understand its mechanism and influences on the material properties. In addition, it was not clear if the varieties of limestone, which primarily differ in their grey value, is caused by high temperatures.

⁵ Salmang et al. 1982, S.222ff

⁶ Vgl. Jasmund et al. 1993, Kap. 4

Series of thin sections of the original burnt limestone were examined to detect structural failings. The thin sections demonstrate that the temperature-dependent material changes, such as the expansion from quartzite crystals, the formation from micro fissures, as well as the colour changes were due to the fire.

Latter we focused on the analysis of clay minerals and their behaviour in relation with fire. This minerals have a very specific response to thermal influence, passing through different phase transitions. Analysing the different mineral phases of the burnt stone samples to determinate the specific burning temperature of each plate. But the x-ray diffraction diagram only shows less than 1% of clay minerals, in this case illite (some type of mica). Due to the little amount of clay it was not possible to make further investigations.

In the meantime Differential Scanning Calorimeter (DSC) analysis is going to be carried out.

3 Physikalische Kennwerte / Physical Properties

Die physikalischen Kennwerte wurden an den Bohrkernen des frischen Fuping County Limestones und so weit wie möglich, an Materialproben der originalen Steinplättchen durchgeführt. Dabei wurde zwischen gebrannten und ungebrannten Material unterschieden. Die folgenden Untersuchungen sind in die 3 Themenkomplexe unterteilt:

- Porenraum
- Feuchtehaushalt
- Festigkeit

Die Beschaffenheit dieser Kennwerte bestimmen im Wesentlichen die Materialeigenschaft und das Verwitterungsverhalten eines Gesteins.

Von ihnen abhängig ist zudem die Art der auszuwählenden Konservierungsmitteln, deren Menge und Viskosität.

3.1 Porenraum / Pore Space

3.1.1 Rein- und Rohdichte (g/cm^3) / bulk and pure density

Rein- und Rohdichte wird nach DIN 52 102 ermittelt. Die Rohdichte bezeichnet das spezifische Gewicht des Gesteins, einschließlich des vorhandenen Porenraumes (Quotient aus Gewicht und Volumen von Gesteinsgerüst und Porenraum). Die Reindichte beschreibt den Quotient aus Gewicht und Gesteinsgerüstvolumen.

Ergebnis

Probe Nr.	Reindichte g/m^3	Rohdichte g/m^3
001/00 gebrannt	2,539	2,395
001/99 ungebrannt	2,737	2,707
Fuping 1 (bruchfrisch)	2,719	2,706
Fuping 2 (bruchfrisch)	2,709	2,698

3.1.2 Effektive Porosität (wasserzugängliche Porosität) / Effectiv Porosity

Die effektive Porosität beinhaltet alle offenen (wasserzugänglichen) Poren des Natursteins. In der Praxis hat sich die Messung mittels Sättigungs- oder Auftriebsmethode durchgesetzt. Dabei wird der zugängliche Porenraum (Nutzporosität) erfasst und als prozentualer Anteil des Gesteins ausgedrückt.

Die Porosität ermittelt sich aus:

$$\text{Porosität} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 - M_3} \cdot 100 \text{ (Vol.%)}$$

M_1 = Trockengewicht

M_2 = Nassgewicht gewogen in der Luft

M_3 = Gewicht unter Wasser

Ergebnis

Probe Nr.	Porosität Vol.%
001/00 gebrannt	5,643
001/99 ungebrannt	1,095
Fuping 1	0,489
Fuping 2	0,412

3.1.3 Porenradienverteilung Quecksilber-Druckporosimetrie / Mercury Porosimeter

Üblicherweise wird die Porenradienverteilung mittels Quecksilberdruckporosität bestimmt. Durch sie kann auch der Mikroporenraum, der Bereich der Kapillarkondensation und Dampfdiffusion, erschlossen werden.

Weiterführende Literatur: Vgl. Fitzner und Basten, 1994 und Schuh, 1987.

Ausführung:

Zwei Proben von ca. 20g wurden von den Bohrkern entnommen und werden derzeit untersucht, das Ergebnis steht noch aus.

3.1.4 Zusammenfassung und Auswertung der Untersuchungen zum Porenraum / Summary

Die Ergebnisse der Messungen sind zusammenfassend in Tab.1 dargestellt.

Proben, sample	Reindichte (g/cm ³), pure density	Rohdichte (g/cm ³) bulk density	Porosität (Vol.%) porosity
originales Plättchen/ origianl sample, not burned	2,737	2,707	1,095
originales Plättchen gebrannt, origial sample burned	2,539	2,395	5,643
frischer Fuping County Limestone, fresh fupin county limestone	2,714	2,702	0,450

Tab. 1: Vergleichende Ergebnisse zum Porenraum

Die Unterschiede der wasserzugänglichen Porosität sind markant. Das Referenzmaterial Fuping County II zeigt mit 0,4 Vol. % ein extrem dichtes Gefüge. Der Porenraum des originalen, ungebrannten Plättchens (Probe 001/99) ist ca. doppelt so groß. Der absolute Höchstwert liegt bei dem weißen Plättchen (Probe 001/00). Es zeigt sich, dass der Porenraum sich durch den Brand erheblich vergrößert hat und somit empfänglicher für äußere Schadenseinwirkungen wurde. Der Porenraum hat sich im Vergleich zur ungebrannten Probe fast verfünfacht.

Die Ergebnisse der Porenradienverteilung mittels Quecksilberdruckporosität stehen noch aus.

3.2 Feuchtehaushalt und Wassertransport / Hydrological and moisture transport properties

3.2.1 Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck (WAa) / Water uptake under atmospheric pressure

Die Wasseraufnahme gibt an, wie viel Wasser ein Gestein aufnimmt, wenn es 24 Std. lang ca. 3 - 5 cm unter der Wasseroberfläche gelagert wird⁷.

Der Wert dient als gesteinsspezifischer Parameter. Zusätzlich soll untersucht werden, ob sich die Werte der ungebrannten Originalprobe mit denen des Referenzmaterials vergleichen lassen und sich die WA durch die Hitzeentwicklung des Brandes verändert hat.

Durchführung:

Ermittelt wurde nach DIN 52 103.

Für die Wasseraufnahme wurden repräsentativ folgende Steinproben gewählt:

1. gebranntes, weißes Plättchen (SA 001/00)
2. ungebranntes, dunkelgraues Plättchen (001/99)
3. frisches Referenzgestein Nr. 1 (Fuping Limestone II)
4. frisches Referenzgestein Nr. 2 (Fuping Limestone II)

Nach der Trocknung bei 60° bis zur Gewichtskonstanz wurden die Proben gewogen.

Nach 24 Std. Wasserlagerung war die Massenkonstanz erreicht, die Proben wurden abgetupft und nochmals gewogen.

Probenbezeichnung	Trockengewicht	Nassgewicht
001/00	29,798g	30,296g
001/99	14,582g	14,944g
Fuping 1	166,416g	166,654g
Fuping 2	11,801,g	11,822g

Ergebnis:

Probenbezeichnung	Wasseraufnahm WAa (M %)
001/00,	1,702
001/99	0,425
Referenz 1	0,143
Referenz 2	0,178

Wie zu erwarten, nahm der gebrannte Kalkstein die größte Wassermenge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial.

⁷ Poschlod 1989, S. 38ff

3.2.2 Wasseraufnahme unter Vakuum (WAv) / Water uptake under vacuum

Versuchsdurchführung:

Für die Wasseraufnahme unter Vakuum wurden die trockenen gewogenen Proben bis zu 1/3 in aq. dest. eingetaucht und kapillar vollgesaugt. Dandach wurden die Proben im Exsikkator unter Wasser gelagert und der Exsikkator mit einer Wasserstrahl- oder Vakuumpumpe evakuiert. Nach 24 Stunden Lagerung erfolgte die Bestimmung der Wasseraufnahme:

$$WAv (M\%) = \frac{(M2 - M1)}{M1} \cdot 100$$

M1 = Trockengewicht

M2 = Naßgewicht gewogen an der Luft

M3 = Gewicht unter Wasser

Probenbe	Trockengewicht	Nassgewicht unter Wasser	Nassgewicht an Luft
001/00	29,798g	18,060g	30,500g
001/99	14,641g	9,254g	14,641g
Fuping 1	166,706g	105,209g	166,706g
Fuping 2	11,817,g	7,444g	11,817g

Ergebnis:

Probenbezeichnung	Wasseraufnahme WAv (M %)
001/00	2,356
001/99	0,405
Referenz 1	0,181
Referenz 2	0,153

Wie bei der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck nahm der gebrannte Kalkstein die größte Wassermenge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial.

3.2.3 Kapillare Wasseraufnahme, W-Wert / Water uptake coefficient

Die kapillare Wasseraufnahme kann durch einen direkten Steigversuch (nach DIN 52 617) oder mit dem Karsten'schen Prüfröhrchen ermittelt werden.

Der daraus resultierende Wasseraufnahmekoeffizient / W-Wert ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{1/2}$) gibt die kapillare Wasseraufnahme des Gesteins an.

Der Wassereindringkoeffizient B-Wert, ($\text{cm}/\text{h}^{1/2}$) gibt an, in welcher Geschwindigkeit das Wasser steigt. Durch die hohe Dichte des Fuping County Limestones, ließ sich dieser Wert nicht eindeutig bestimmen.

Steigversuch am Bohrkern:

Es wurden insgesamt 6 Bohrkerne, 3 mit horizontaler und 3 mit vertikaler Schichtung, gewählt.

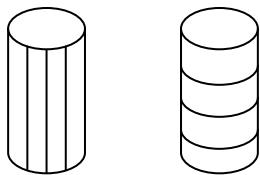


Abb. 37: Bohrkerne mit vertikaler und horizontaler Lagerung

Nach der Vorkonditionierung bis zur Massenkonstanz wurden die Proben gewogen und ins Wasser gestellt. Eine Festlegung der Zeitabstände, in denen die Wägungen durchgeführt werden, ist vom Material abhängig. Vor allem in den Anfangsphasen sollten so viele Messpunkte wie möglich aufgenommen werden.

Ergebnis:

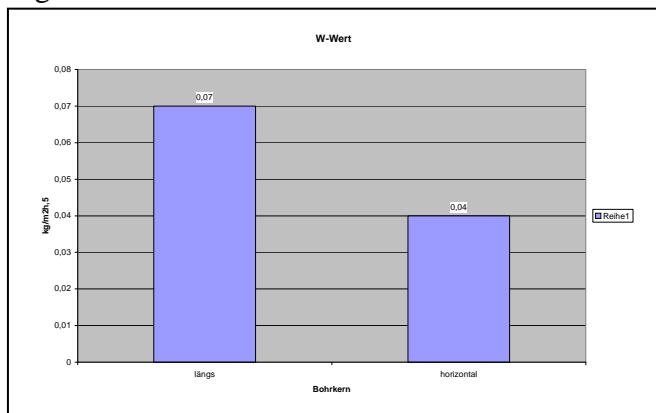


Abb. 37: Diagramm der ermittelten W-Werte

Wir zu erwarten, ist der W-Wert der Bohrkerne sehr gering, jedoch bei vertikaler Schichtung etwas höher, als bei denen mit horizontaler Schichtung. Der ermittelte Durchschnittswert beträgt **0,08 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{1/2}$** .

3.2.4 Sorptionsisotherme / Water Sorption Isotherm

Die Sorption beschreibt eine „Ab- oder Anreicherung von Molekülen oder Atomen einer oder mehrerer Molekülsorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers“⁸.

Durch sie bekommt man wichtige Informationen zur hygrokopischen Wasseraufnahmefähigkeit des Materials, zur möglichen Adsorption von Schadstoffen aus der Luft, sowie Anhaltspunkte zur inneren Oberfläche des Gesteins.

Um die Sorptionsisotherme zu ermitteln, wird die Gewichtsveränderung von Gesteinsproben bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten erfasst.

⁸ Poschold 1989, S.28

Proben:

003/99	ungebrannt
001/99	ungebrannt
001/00	gebranntes, weißes Plättchen
Referenz 1	frischer Fuping County geschichtet
Referenz 2	frischer Fuping County geschichtet

Versuchsdurchführung:

Die Proben wurden 3 Tage bei 40°C und anschließend 7 Tage über eine LiCl-Lösung (12% r.F. bei 20°C) getrocknet und anschließend in die nächst höhere Luftfeuchtigkeit gebracht. Mit verschiedenen Salzlösungen wurden bis zu einer freien Wassersättigung von einer relativen Luftfeuchte von 100% folgende Feuchtigkeitsstufen eingestellt: 12%, 45%, 58%, 75%, 85% und 96%.

Ergebnis:

Anhand der verschiedenen Sorptionsisothermen können vergleichende Aufschlüsse über den jeweiligen Porenraum der Proben gemacht werden.

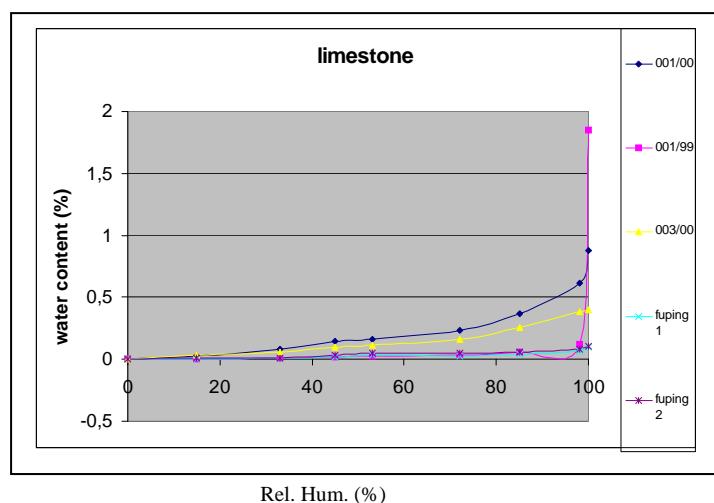


Abb. 38: Sorptionsisotherme / Kurvenverlauf der Sorption von Wasserdampf in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte

Das frische Material Fuping sowie die ungebrannte Originalprobe 001/99 nehmen nur geringfügig Wasserdampf auf, was für die hohe Dichte des Materials spricht. Die annähernd gleichen Kurven unterstreichen, dass es sich wohl um das gleiche Ausgangsmaterial handelt. Die ungebrannte Originalprobe 003 nimmt mehr Feuchtigkeit auf. Möglicherweise ist dies auf das Lösen und Aufblättern einzelner Schichten innerhalb des Gefüges zurückzuführen.

Der Kurvenverlauf der gebrannten Probe steigt schon bei niedriger Luftfeuchtigkeit relativ stark an. Eine nennenswerte Adsorption von Wasserdampf findet unterhalb von 100% relativer Feuchte (ab 75%) statt, was auf einen größeren Anteil von Poren < 1µm schließen lässt. Es scheint, dass durch den thermischen Einfluss des Brandes der Porenraum der Probe beeinflusst wurde. Eine größere Anzahl an Mikroporen führt zudem zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche. Diese Poren besitzen eine hohe Saugspannung, die für den Transport von Flüssigkeiten, sei es von Schadstoffen oder Konservierungsmitteln, mitbestimmend ist.

3.2.5 Hygrische Dilatation / Hygric Dilatation

Durch dieses Verfahren wird die Dehnung eines Materials unter Wasserlagerung bestimmt. Die Ausdehnung der Bohrkernscheiben wird in festgelegten Zeitabständen abgelesen.

Versuchsdurchführung:

Gemessen wurde an Bohrkernscheiben senkrecht, waagerecht und parallel zur Schichtung des Gesteins.

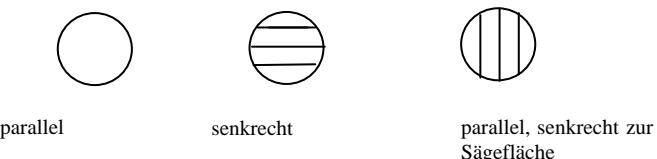


Abb. 39: Positionierung der Bohrkernscheiben

Die Messreihe ging insgesamt über 45 Stunden.

Ergebnis:

Die Dilatation des dichten Materials war äußerst gering. Wie zu erwarten, erfolgte die größte Dehnung senkrecht zur Schichtung (Messreihe 3). Parallel und senkrecht zur Sägefläche blieb die Quellneigung praktisch bei 0 (Abb. 40).

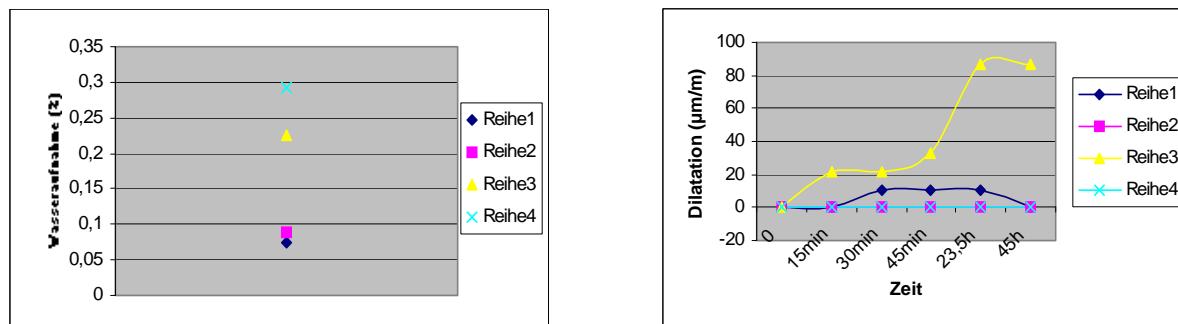


Abb. 40: Gegenüberstellung der hygrischen Längendehnung und der dazugehörigen Wasseraufnahme

3.2.6 Wasserdampfdiffusionswiderstand / Wet Cup

Die Wasserdampfdiffusionswiderstand μ beschreibt die Menge des durch den Stein diffundierenden Wasserdampfes. Sie gibt an, wie vielmal größer der Diffusionswiderstand des Gesteins ist als der einer entsprechenden ruhenden Luftsicht bei gleicher Temperatur (Luft hat $\mu=1$).

Versuchsdurchführung:

Es wurden verschiedene Bohrkernscheiben (parallel und längs zur Schichtung) mittels Wet-Cup-Verfahren geprüft. Mit destilliertem Wasser gefüllte Gläser wurden den Steinscheiben abgedeckt und mit Wachs luftdicht geschlossen. Daraufhin folgte eine mehrtägige Lagerung im Exsikkator bei 45% Luftfeuchtigkeit. Abhängig von der Dichte des Gesteins findet ein Wasserdampftransport durch die Bohrscheibe nach oben statt, der durch ständiges Wiegen gemessen werden kann.

Ergebnis:

	Diffusionswiderstandszahl μ
Bohrkenscheiben, Diffusion parallel zur Schichtung	150 -185
Bohrkenscheiben, Diffusion quer zur Schichtung	221 - 249

Ergebnis:

Wie zu erwarten erfolgt die Diffusion parallel zur Schichtung schneller als quer zur Schichtung, es ist weniger Widerstand vorhanden.

Im Vergleich zu Granit ($\mu=120 - 240$) und Marmor ($\mu= 290 - 540$) liegt der Fuping County Limestone im mittleren Bereich⁹. Der Widerstand ist dem des Rosenheimer Kalksteines sehr ähnlich ($\mu=179-244$)¹⁰. Im Gegensatz zum Marmor besitzt der Kalkstein einen größeren Anteil an Mikroporen, welche die Oberflächendiffusion begünstigen.

3.3 Festigkeit und Verformung / Strength and deformation properties

3.3.1 Biaxiale Biegezugfestigkeit - Statischer Elastizitätsmodul / Tensil Strength

Die biaxiale Biegezugfestigkeit beschreibt das Verhalten eines Gesteins unter mechanischer Krafteinwirkung (Belastbarkeit). Die Messwerte geben u.a. Auskunft über die Materialeigenschaft des Gesteins, dessen Verwitterungsgrad und Festigkeitsschwankungen sowie über die Wirksamkeit und Eindringtiefe eines Konservierungsmittels.

Das elastische Verhalten eines Gesteins wird durch den Elastizitätsmodul beschrieben. Durch ihn lassen sich ebenfalls Aussagen über den Verwitterungszustand eines Gesteins treffen. Je höher der Wert (kN/mm^2), desto starrer und weniger elastisch ist das Material einzurordnen.

Die Berechnung der Biegezugfestigkeit sowie des Elastizitätmodulus, erfolgte über ein Rechenprogramm nach Wittmann und Winn (Auswertung siehe Anhang).

Ausführung:

Die Messungen wurden an einer Universal-Prüfmaschine der Fa. Zwick / Z010 durchgeführt. Zur Verfügung standen je 4 Bohrkernscheiben mit horizontaler und vertikaler Schichtung. Die Prüfscheiben hatten einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 0,5 mm.

Ergebnis:

Die durchschnittliche Biegezugfestigkeit der vertikal geschichteten Prüfkörper beträgt 25 N/mm^2 und ist demnach höher als bei den horizontal geschichteten. Sie weisen einen Durchschnittswert von 14 N/mm^2 auf, was einen Gesamtdurchschnittswert von 21 N/mm^2 ergibt (Abb. 41).

⁹ Kennwerte von Granit und Marmor sind aus Poschlod 1990, S.36

¹⁰ Kennwert von Rosenheimer Kalkstein ist aus Niklas 2000, S.34

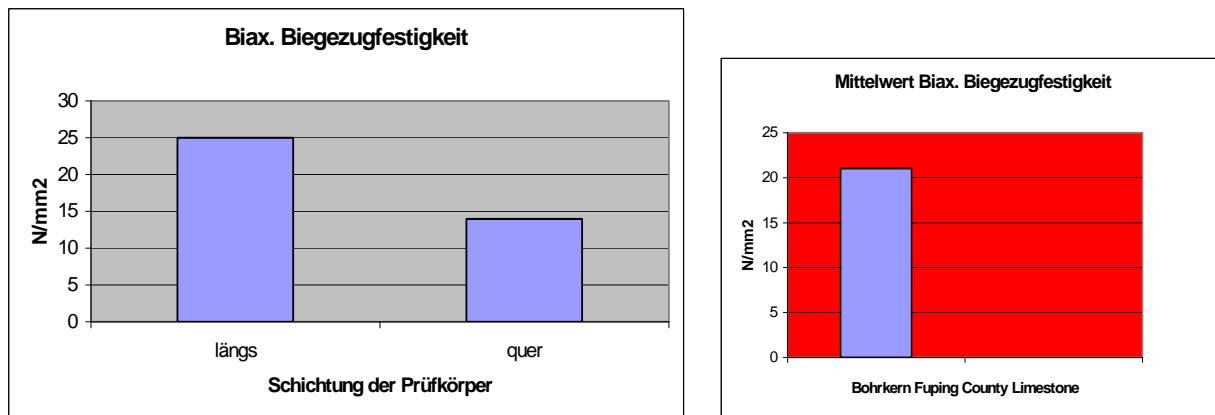


Abb.41: Biaxiale Biegezugfestigkeit des Fupin County Limestones

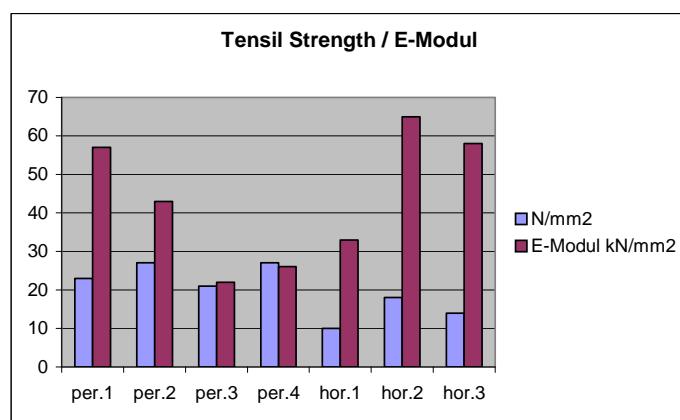


Abb. 42: Biaxiale Biegezugfestigkeit und E - Modul

Ergebnis:

Die Werte des Elastizitätsmoduls liegen bei den längsgeschichteten Prüfkörpern durchschnittlich bei 37 kN/mm^2 , bei den horizontal geschichteten bei 56 kN/mm^2 .

3.3.2 Ultraschall (Laufzeitmessung) / Ultrasonic Measurements

Mit Hilfe von Ultraschallmessungen sollten vergleichende Festigkeitsprofile des frischen Gesteins (Bohrkerne) und des originalen Materials erstellt werden. Zudem sollte untersucht werden, wie sich diese durch Hitzeeinwirkung verändert haben. Dazu wurden verschieden stark gebrannte Originalplättchen vermessen.

Durchführung:

Bei den Messungen wurde die Schichtung des Material bedacht, es wurde jeweils parallel und vertikal zu ihr ermittelt.

Eine genaue grafische Dokumentation der untersuchten Proben befindet sich im Anhang.

Ergebnis:

Die Ultraschallgeschwindigkeit des frischen Materials (Bohrkerne) beträgt durchschnittlich 6 km / s , wobei die Schichtrichtung kaum Einfluss nimmt. Die Werte des ungebrannten Originalmaterials sind mit denen des frischen Materials durchaus vergleichbar (siehe Abb. 43).

Auffällig bei dem originalen Material sind jedoch die großen Geschwindigkeitsspannen. Durch die z.T. stark verwitterten Originalplättchen, d.h. durch schichtparalleles Aufblättern des Materials, kann die Messgeschwindigkeit stark beeinflusst werden. Diese Werte können nicht als aussagekräftiger Referenzwert gesehen werden.

Überraschend zeigen sich in diesem Zusammenhang die hohen Werte des gebrannten Originalmaterials (white burned). In den vorhergegangenen Kapiteln konnte festgestellt werden, dass der Porenraum des Gesteins vergrößert und das Gefüge erheblich geschwächt wurde. Diese Aspekte sollten sich bei der Ultraschallmessung durch eine Geschwindigkeitsverminderung abzeichnen.

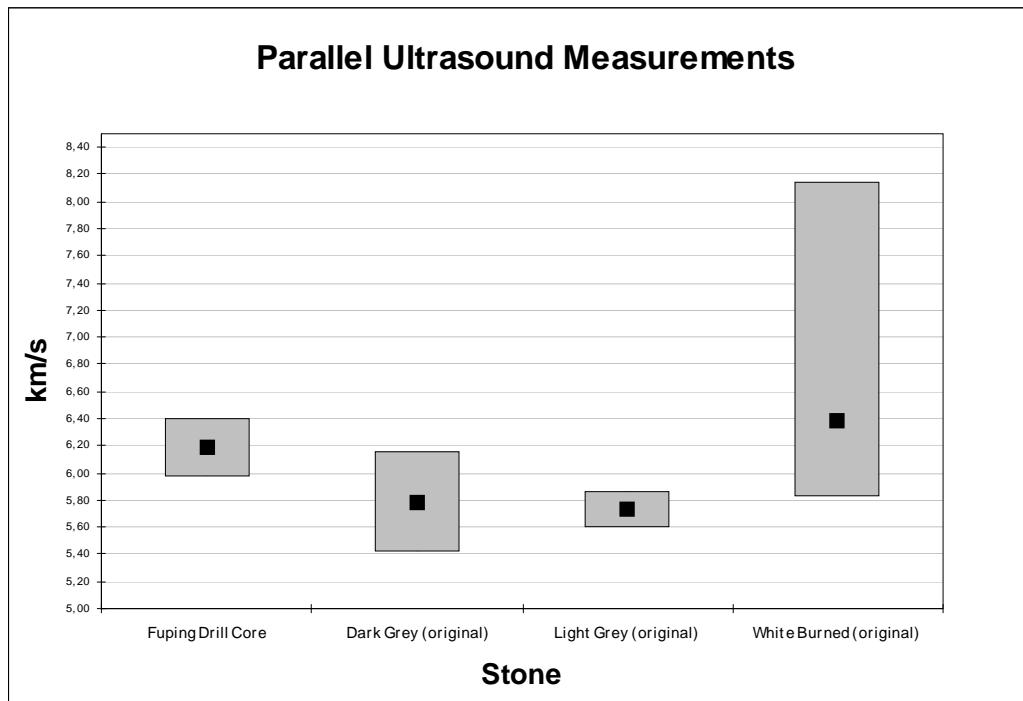
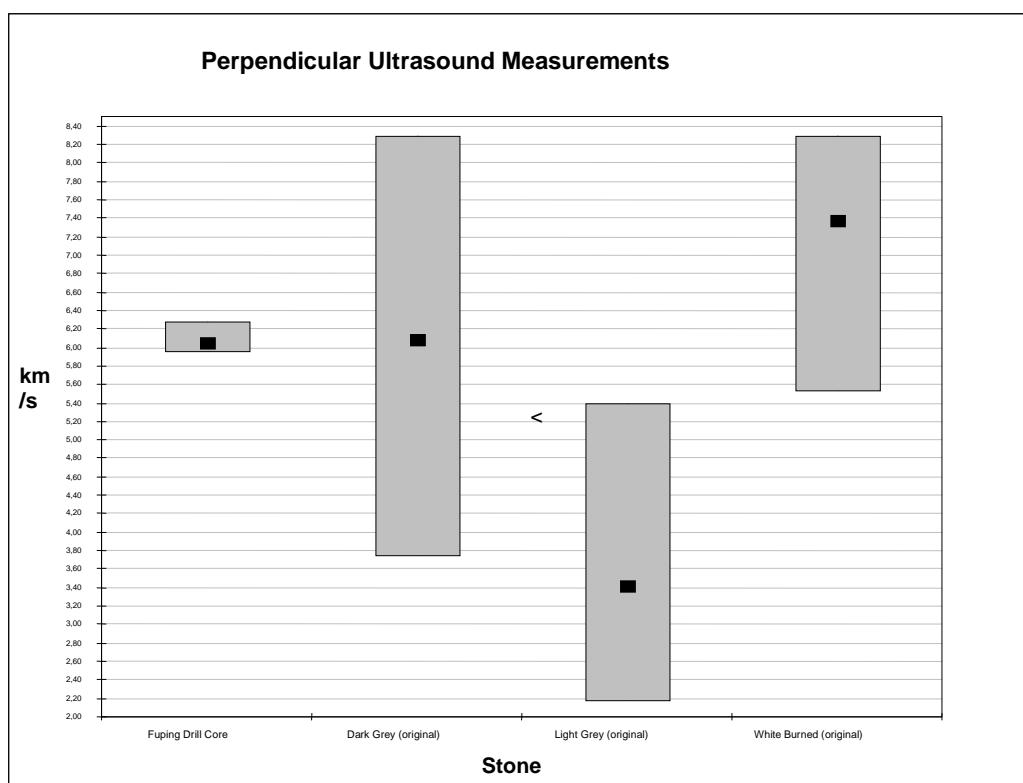


Abb. 43: Ultraschallmessungen an frischem Fuping County Limestone und originalem Material (vertikal und horizontal zur Schichtung)



Um aussagekräftige Werte von gebranntem Material zu bekommen, müssen weitere Untersuchungen an kontrolliert gebranntem, frischen Material durchgeführt werden.

3.4 Zusammenfassung / Summary

Die Untersuchung der physikalischen Kennwerte des Kalksteines bestätigt die hohe Dichte, die jedoch durch thermische Belastung verringert wurde.

Wie zu erwarten, nahm bei den Untersuchungen zur Wasseraufnahme der gebrannte Kalkstein die größte Menge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial. Die Messung der Sorptionsisotherme zeigt, dass sowohl das frische Material des Fuping County Limestones, sowie die ungebrannten kompakten Originalplättchen nur geringfügig Wasserdampf aufnehmen. Die annähernd gleichen Kurven unterstreichen die Ähnlichkeit der Materialeigenschaften. Der Kurvenverlauf der gebrannten Probe steigt schon bei niedriger Lufttemperatur relativ stark an. Eine nennenswerte Adsorption von Wasserdampf findet unterhalb von 100% relativer Feuchte (ab 75%) statt, was auf einen erheblichen Anteil von Poren $< 1\mu\text{m}$ schließen lässt. Es scheint also, dass durch den thermischen Einfluss des Brandes der Porenraum der Probe erheblich verändert wurde. Eine größere Anzahl an Mikroporen führt ebenfalls zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche. Diese Poren besitzen eine hohe Saugspannung, die für den Transport von Flüssigkeiten, sei es von Schadstoffen oder Konservierungsmitteln, mitbestimmend sind.

Die Dilatation des dichten Materials war äußerst gering. Wie zu erwarten, erfolgte die größte Dehnung senkrecht zur Schichtung, parallel und senkrecht zur Sägefläche blieb die Quellneigung praktisch bei 0.

Untersuchungen zur Biegezugfestigkeit erfolgten ausschließlich am frischen Fupin County Kalkstein. Die Werte des Elastizitätsmoduls liegen bei den längsgeschichteten Prüfkörpern durchschnittlich bei 37 kN/mm^2 , bei den horizontal geschichteten bei 56 kN/mm^2 .

Die Ultraschallgeschwindigkeit des frischen Materials (Bohrkerne) beträgt durchschnittlich 6 km / s, wobei die Schichtrichtung kaum Einfluss nimmt. Die Werte des ungebrannten Originalmaterials sind mit denen des frischen Materials durchaus vergleichbar. Messungen an gebrannten Originalplättchen geben kein verlässliches Ergebnis und müssen an konditionierten Dummies wiederholt werden.

3.5 English Summary

Physical material identification data of stone material is defined by pore space, hydrological behaviour, strength and deformation properties.

Water uptake under atmospheric pressure and vacuum as bulk and pure density help to characterise the porosity of the stone.

The results concerning the pore space of the original limestone plates (burned and not burned) and the newly extracted stone material are compiled in table 1. The result of the porosity measuring by water uptake under vacuum defined a bulk porosity of about 0,45% (fresh material), 1% (original material not burned) and 5 % (burned original material). This demonstrates again the high density of the stone, which decreases through ageing and considerably more through the heat of fire.

Measurements of the transport parameters of liquid water, water vapour, moister dilatation and water absorption (sorption isotherm) were carried out.

The moister transport properties of the limestone are expressed by the water-uptake coefficent W and the water-penetration coefficent B. Both values were measured according to the DIN 52617. The dilatation, which shows the expansion of the stone when immersed in water, was determined after DIN 52450. The water-vapour sorption isotherms at 20°C after DIN 50008.

As expected the water uptake (under atmospheric and vacuum pressure) is very low but increases on the burned samples. The moister transport properties indicates the low porosity of the stone and shows that the water-uptake is related to the orientation of the layers. The mean water uptake coefficent W is about $0,08 \text{ kg/m}^2\text{h}^{1/2}$. Because of the extreme density it was not possible to determine the water penetration coefficent B.

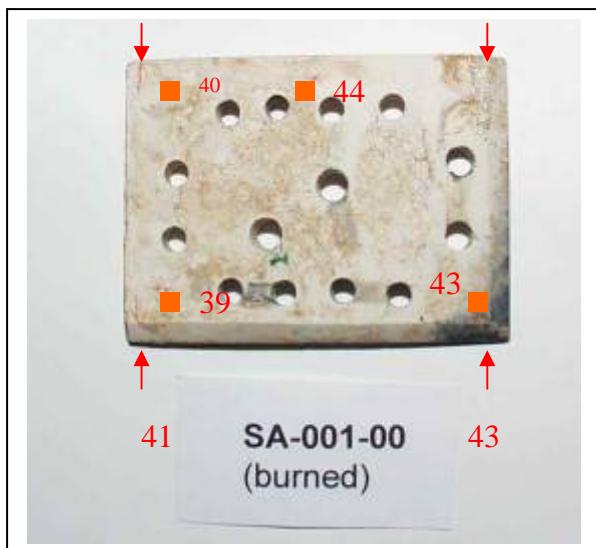
Dilatation and water-vapour sorption isotherms measurements confirm the high density of the fuping county limestone as well as the similarity between this newly extracted and the original stone material.

Because of the small number of fragments and its limited dimensions the number of test series were limited.

Test series concerning the strength and deformation properties of the stone were made by ultrasonic and tensile strength measurements. The results are described in *stone armour part 3, "German-Chinese Work report 2002"*.

Appendix / ultrasonic measurements

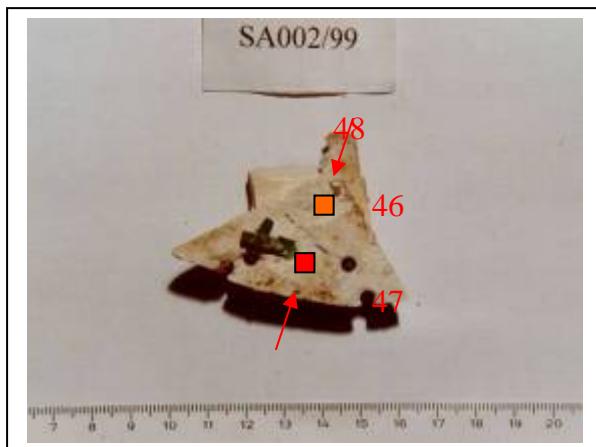
Sample: SA - 001/00



Description:

White burned limestone, at one corner original colour left (black)

Sample: SA - 002/99



Description:

Totaly white burned limestone

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in Appendix (ultrasonic measurements)

Appendix / ultrasonic measurements

Sample: SA - 003/00

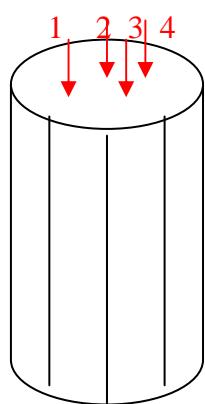


Description:

Black limestone with layers.

The layers are partly separated and open.

Drill core L1



Description:

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers



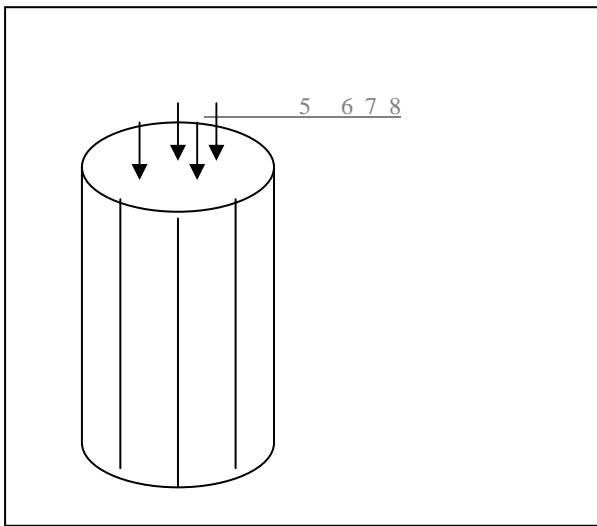
Ultrasonic measurements



the values are listed in Appendix (ultrasonic measurements)

Appendix / ultrasonic measurements

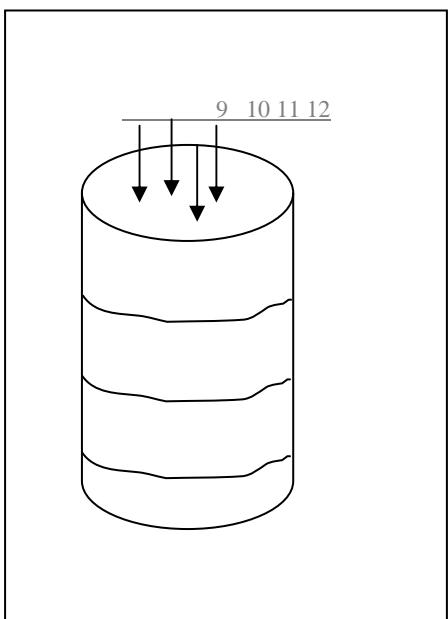
Drill core L2



Description:

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers

Drill core Q5



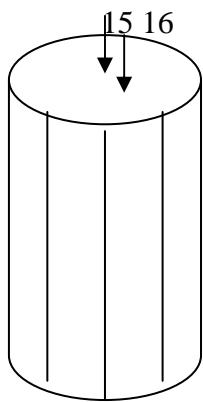
Description:

Drill core Fuping County Limestone with horizontal layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)

Appendix / ultrasonic measurements

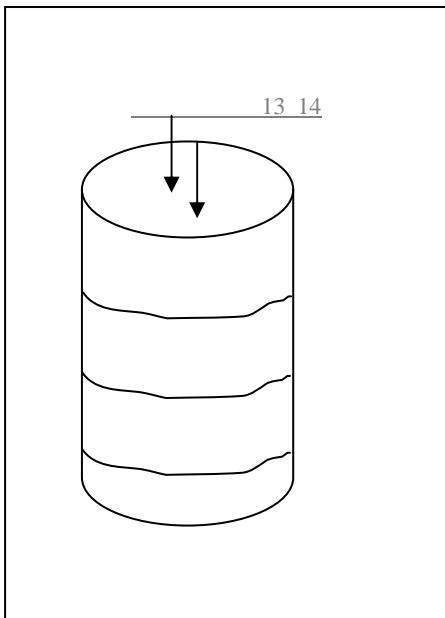
Drill core L3



Description:

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers

Drill core Q4



Description:

Drill core Fuping County Limestone with horizontal layers



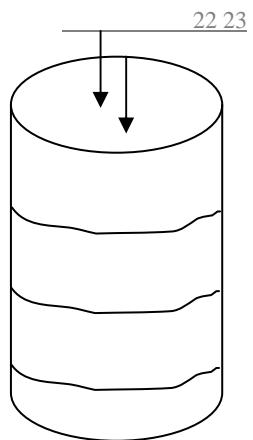
Ultrasonic measurements



the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)

Appendix / ultrasonic measurements

Drill core Q6



Description:

Drill core Fuping County
Limestone with horizontal layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)

PART 2

1 Arbeitstechnologie der Verknüpfungsdrähte / Production technique of the connecting wires

1.2 Einleitung / Introduction

In einem Qin-zeitlichen Brunnen, in der Nähe der Grabanlage, wurden kürzlich Utensilien, die zur Herstellung der Kalksteinpanzer dienten, sowie mehrere unfertige oder zerbrochene Kalksteinplättchen gefunden.

Darunter befand sich ein Tonmodell, das für die Klärung der Arbeitstechnologie und Herstellungsmechanismen der Verknüpfungsdrähte besonders interessant sein könnte.

Die ca. 10 cm lange und ca. 4 cm breite Form ist der Länge nach perforiert. Die Löcher liegen eng beieinander und zeigen im Querschnitt genau Form und Größe der originalen Verknüpfungsdrähte auf.



Abb. 1: Tonmodell zur Herstellung der Verknüpfungsdrähte (Längsschnitt)

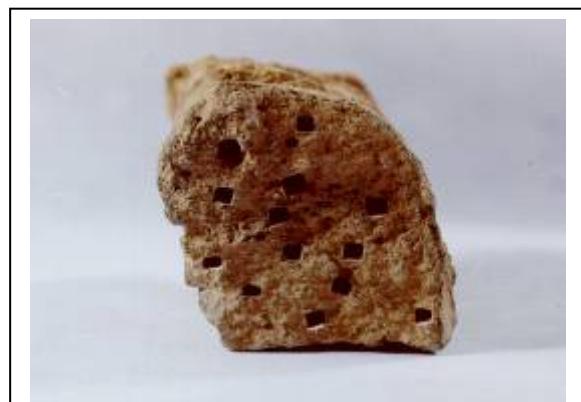


Abb. 2: Querschnitt Tonmodell

Es scheint also nahe liegend, dass die Drähte fast in industrieller Schnelligkeit gegossen und nicht - wie in Europa üblich - getrieben wurden. Diese Annahme soll in den folgenden Kapiteln durch Literaturrecherchen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen weiter überprüft werden.

2.2 Aktueller Forschungsstand (Literaturrecherche) /Present state of research

In der Studie „Wissenschaft und Technik im Alten China“¹ geht HUA JUEMING ausführlich auf die „typisch chinesische Technik des Gießens“ ein. Besonders interessant für die Herstellung der Verknüpfungsdrähte ist die Beschreibung des so genannten Lehm- bzw. Tonformengusses. Sie ist ein Vorreiter des später entwickelten Kokillengusses sowie des Schmelzformengusses („Verlorenen-Wachs-Methode“).

Die ersten Funde gegossener Drähte stammen aus der späteren neolithischen Periode Chinas, was für einen sehr frühen Gebrauch der Gusstechnik spricht. Laut HUA JUEMING² gibt es eine Vielzahl altchinesischer Berichte über den Stamm der Kun Wu (Provinz Henan), sowie über Yü den Großen, die den Kupferguss angewendet haben. Auch bei Ausgrabungen aus der Xia-Dynastie (ca. 21.-16. Jahrhundert) wurden gegossene Kupferrelikte gefunden.

¹ Hua Jueming 1989, S. 379f

² Hua Jueming 1989, S. 378f

Die ersten Gussmodels wurden aus Stein angefertigt. Durch die schwierige Bearbeitung und die geringe Hitzebeständigkeit des Materials mussten diese durch Lehm oder Ton ersetzt werden. Während 3000 Jahren war dies die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Kupfergussformen.

Im 16.-11. Jahrhundert vor Chr., also in der frühen Sang-Dynastie, benutzte man Lehmformen zum Herstellen von Kupfergegenstände wie Schneiden, Meisel, Glocken und Gefäße. Aus der späteren Shang-Zeit sind für den Kupferguss verwendete Models bekannt, die das Herstellen von Stücken mit einem Gewicht bis zu 50 kg erlaubten. Der Bronzeguss kam erst später. Im 14. Jahrhundert nach Chr. erreichte er seinen Höhepunkt. Laut LITZMANN et. al.³ unterscheidet sich die Zusammensetzung der chinesischen Bronze mit 79 bis 90% Kupfer und 2 bis 20% Zinn sowie 1 bis 6% Blei, von der gebräuchlichen Zusammensetzung im Vorderen Orient. Hier lag die Verteilung bei 90% Kupfer und 10% Zinn. Diese Unterschiede deuten auf eine autonome Entwicklung der chinesischen Bronzeverarbeitung hin. Um einen Bronzeguss von komplizierter Gestaltung erzeugen zu können, muss der Handwerker ein fundiertes Wissen über die geeignete Materialauswahl besitzen. Sowohl bei der Zusammenstellung der Bronze, als auch bei der Auswahl der Gussform, muss eine Vielzahl an Materialeigenschaften beachtet werden. So muss z.B. das Model auch gegen hohe Temperaturen beständig sein. Um Schrumpfungen vorzubeugen, wurden dem Ton verschiedene Zusätze, wie z.B. Sand und Pflanzenfasern, beigegeben. Außerdem wurde er zum Trocknen lange gelagert und durch manuelle Bearbeitung intensiv geknetet, bis das Material die gewünschte Homogenität besaß und so die Rissgefahr beim Brennen stark einschränkte. Bis in die Qin-Zeit wurde die Technik immer weiter verbessert und erreichte in dieser Zeit einen sonst unerreichbaren Qualitätstand. In einer stufenweise aufgebauten Gießmethode wurden schon während der Shang -und Zhou-Dynastie komplizierte, zumeist zeremonielle Gegenstände, Musikinstrumente, Waffen, Pferdewagen etc. hergestellt.⁴

³ Litzmann et al. 1983, S.20f

⁴ Hua Jueming 1989, S. 380

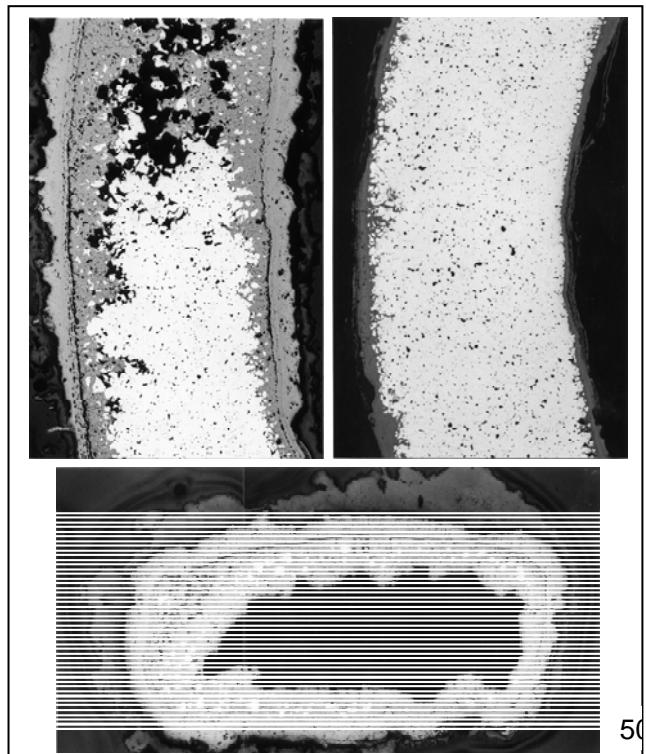
2 Untersuchung der Verknüpfungsdrähte / Examination of the connecting wires

The connection wires from three stone armour plate samples were investigated with thin sections and SEM (wires from SA 002/99, 007/99, 008/99).

The investigation gives results on the production technique and the degree of corrosion: The grains do not show any signs of mechanical stress, what means that the wires have been cast. This corresponds to the find of the terracotta mould for the wires.

X-ray analysis presented in the "Pilot Study Report" from 2001 revealed almost solely copper and didn't show any alloy additives. The new investigations made by the "*Materialprüfanstalt Bremen*" could finally proof the presence of tin and lead.

SA 007/99: The etched cross section shows a grain size and grain structure which is normal for the wires. The inner core is already hollow and surrounded by corrosion layers.



The grains of copper are visible with grains of Pb and Sn in-between.

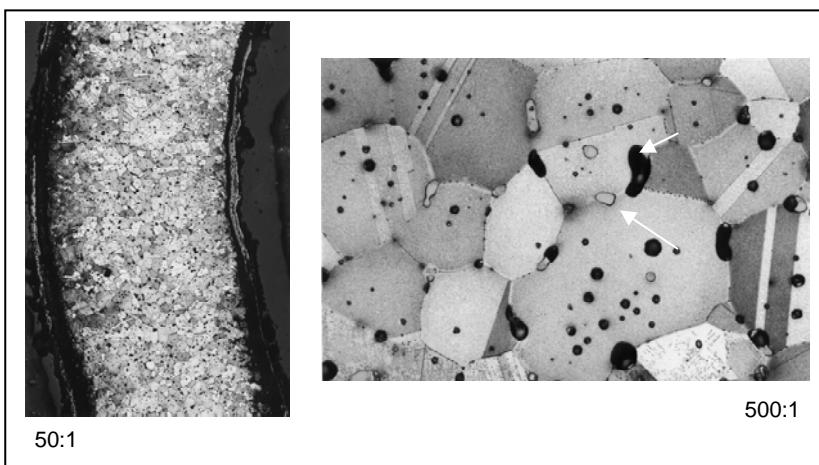


Fig. 3: SA 007/99
Grain size and structure
Cross section
not etched
(figures 3-11: Amtliche Materialprüfanstalt Bremen, H. Juling)

Fig. 4: SA 007 / 99
Grains of copper with particels of
Pb and Sn
(etched after Klemm)

SA 002/99: There are several corrosion layers with different composition which have grown on the surface: The first layer of about 0.5 mm consists of malachite. In the malachite layer sometimes Sn can be found which comes from the bronze alloy. The corrosion layers contain S, Fe and As. The presence of arsenic could not be explained. Also the origin of the iron is not defined yet. The arsenic could come from the copper ores, if the copper was produced from copper arsenide ("Fahlerze", dark grey). The reason for the presence of iron in the corrosion layers was discussed without a conclusion.

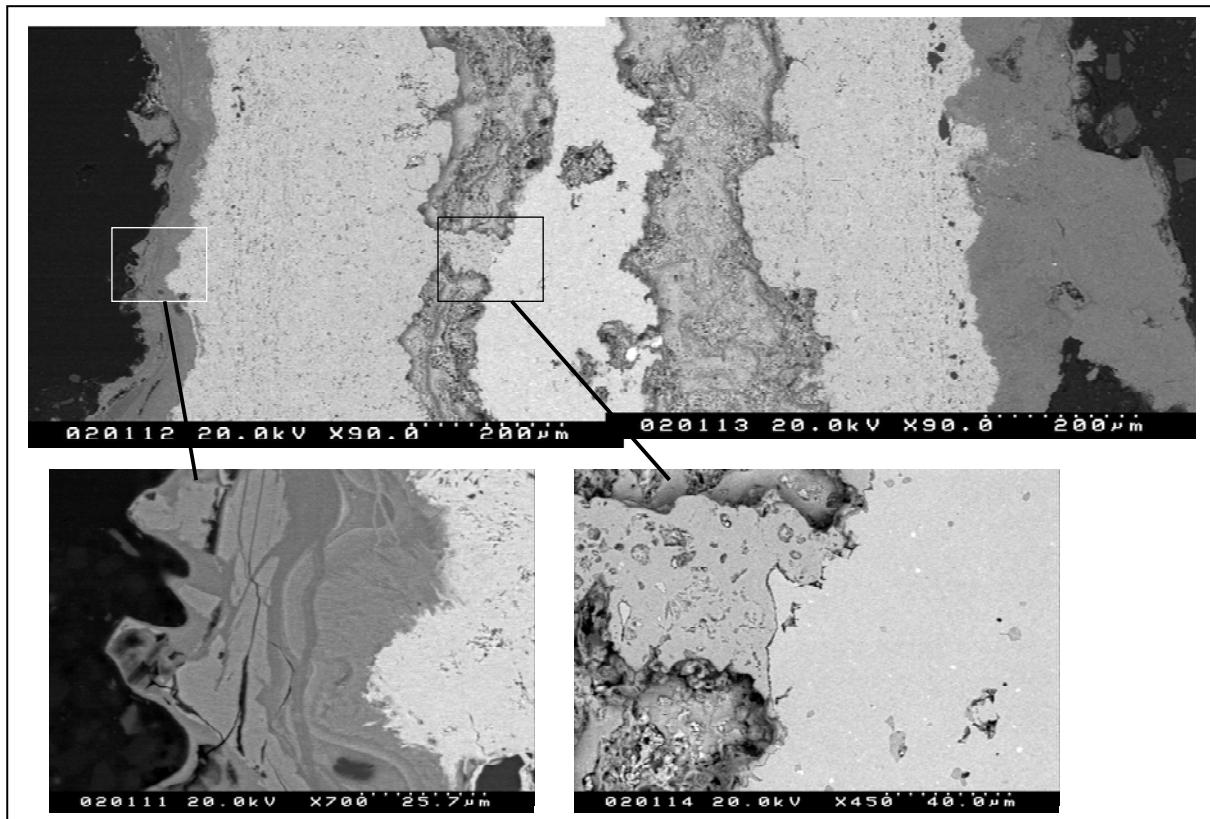


Fig. 5: SA 002 / 99, Structure of the corrosion layer (SEM)

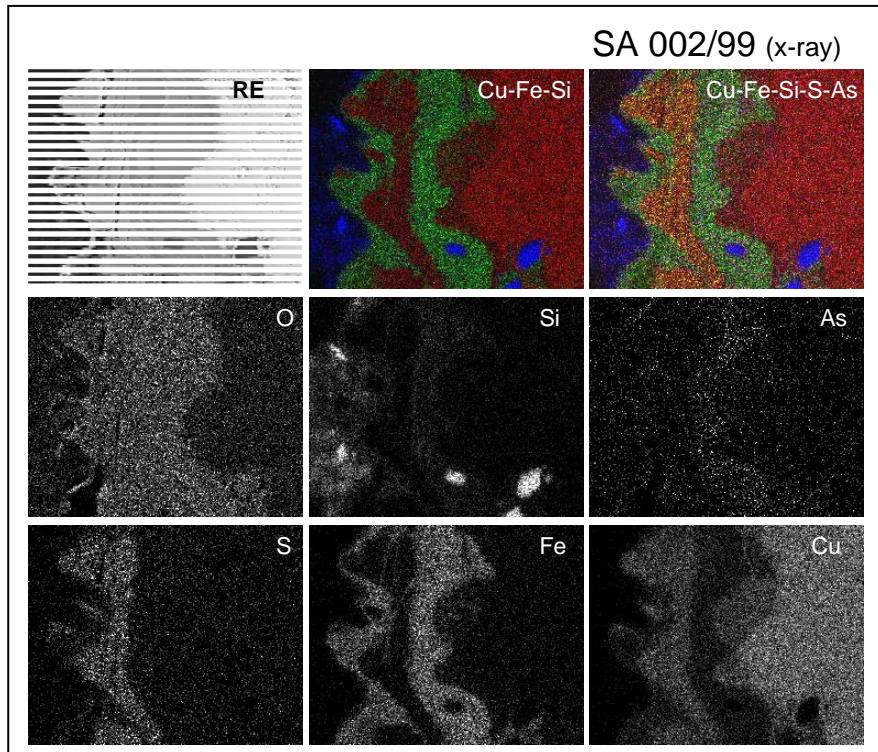
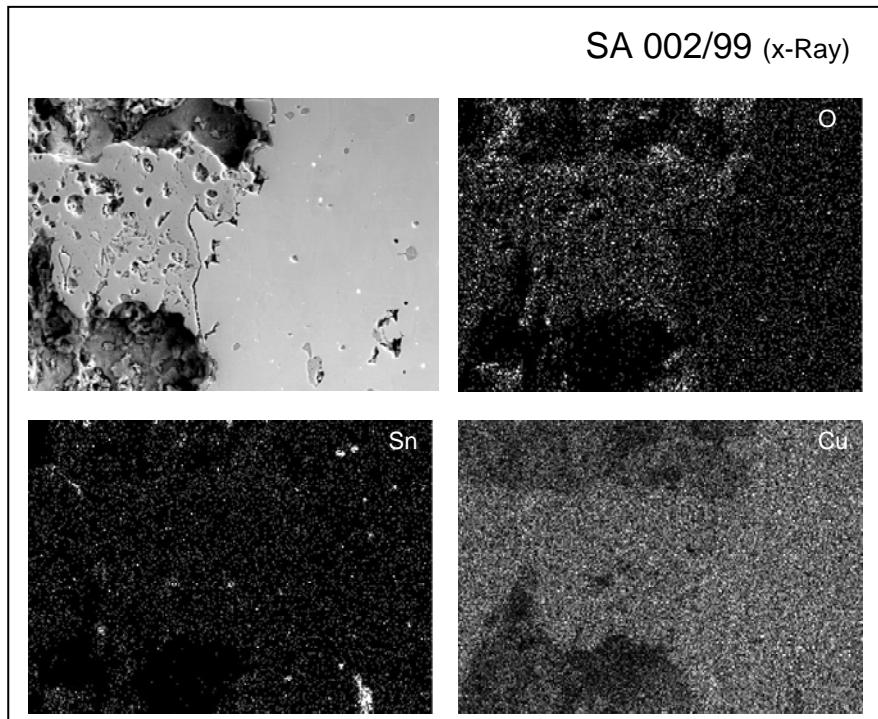


Fig. 6, 7: Composition of the wires (X-rays)



This wire shows much smaller grains probably because of a fast cooling process after casting. The inner part is still intact and not corroded. Between this inner core and the corrosion layers there are holes.

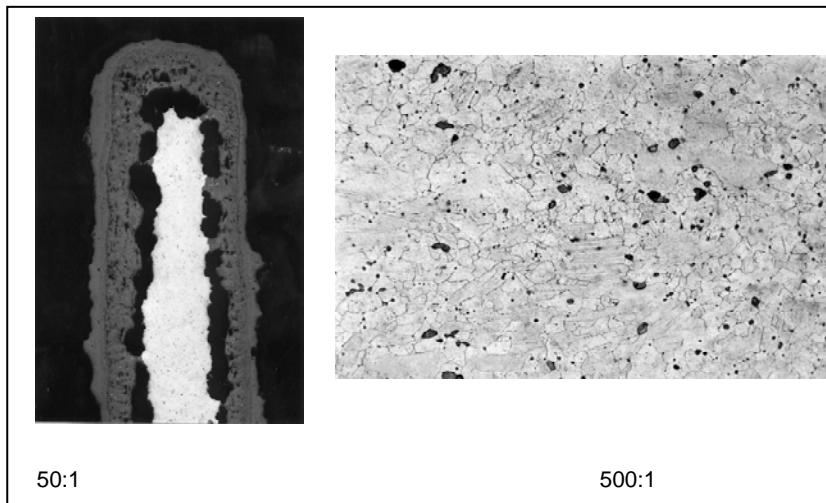


Fig. 8: Wire with small grains

SA 008/99: This wire is different to the other ones. The grain size changes from the centre towards the original surface of the wire, what can be related to the cooling conditions. The original surface is still recognisable but the corroded layers could not be removed. The interface (between wire and corrosion layer) contains sulphur. The amount of Sn and Pb corresponds to the wire from SA 007/99. The wire from SA 002/99 shows a different composition.

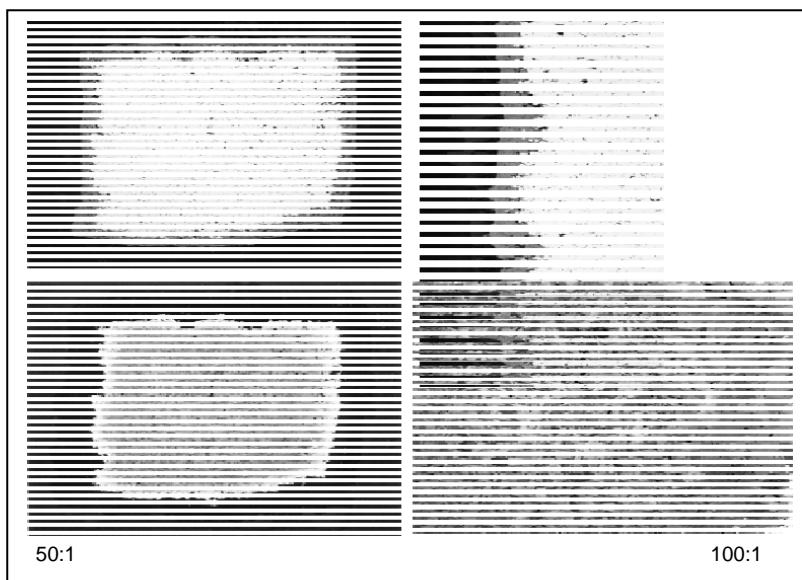
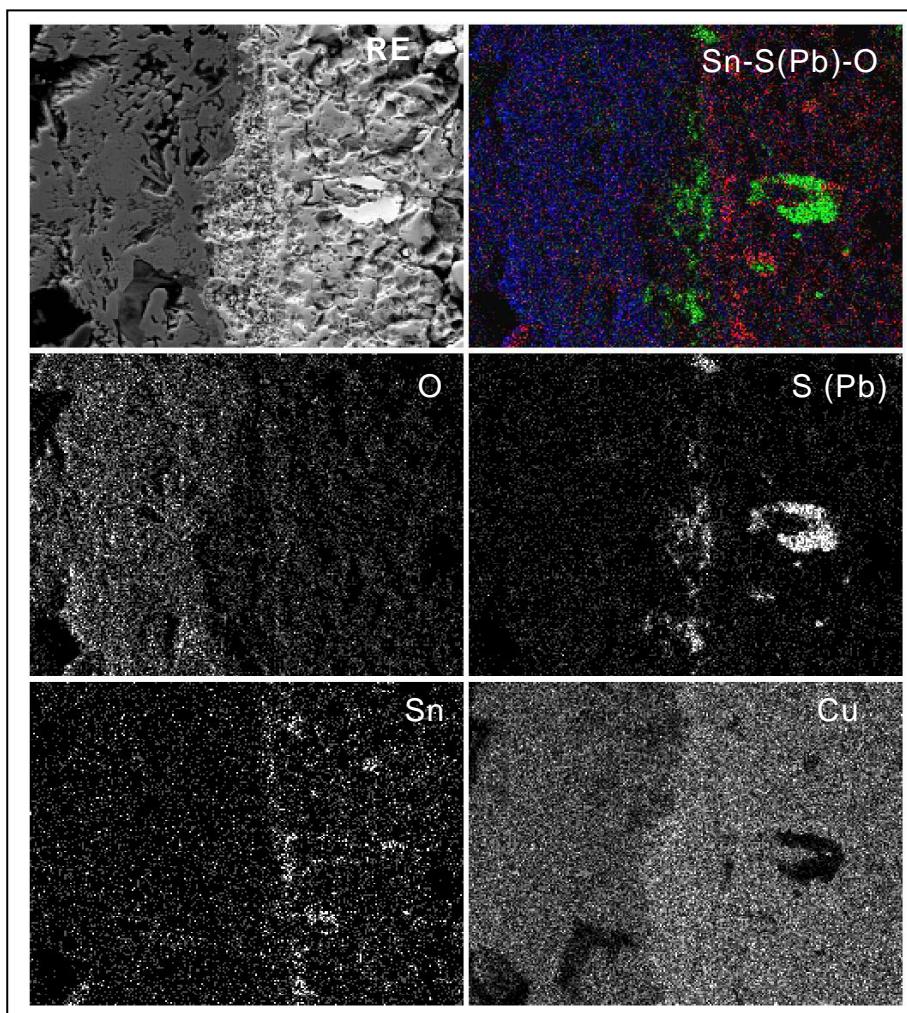
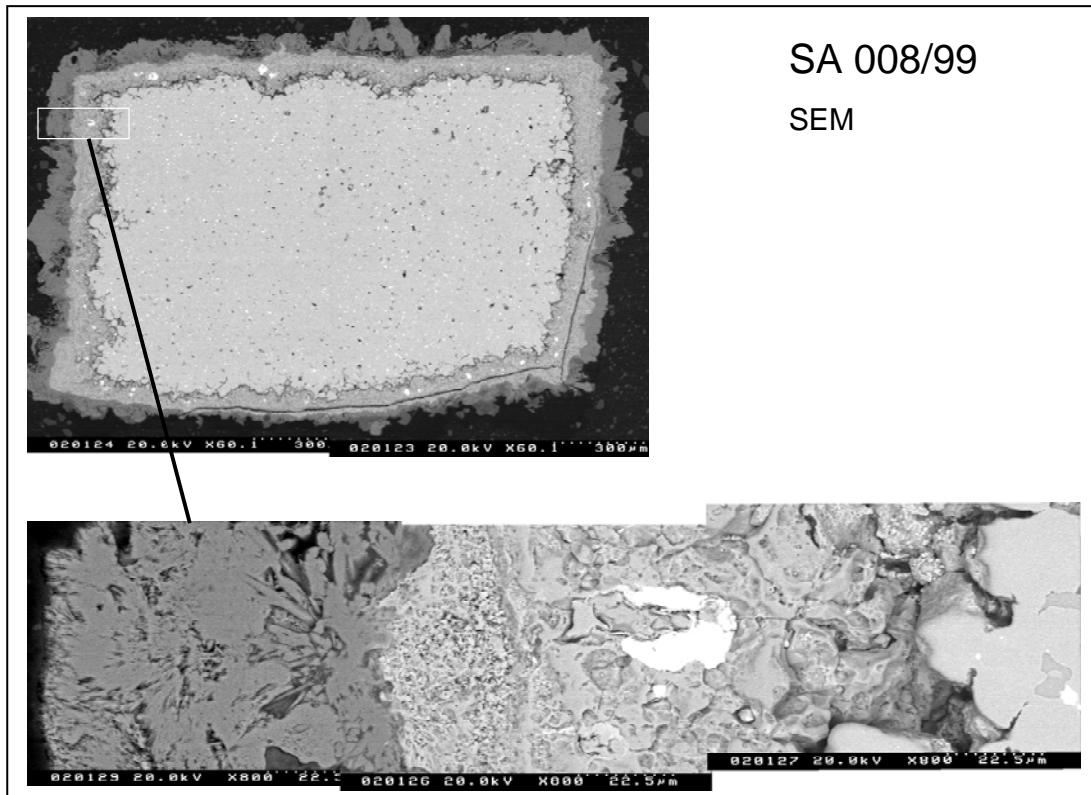


Fig. 9: Wire, SA 008/99
Li Mi



3. ARBEITSTECHNOLOGIE DER BOHRUNGEN / PRODUCTION TECHNIQUE OF THE DRILLED HOLES

3.1 Untersuchung der Bohrlöcher / Examination of the drilled holes

Bei der Untersuchung eines Bohrloches mit Rasterelektronenmikroskop, konnten entlang der Wandung feine Partikel festgestellt werden (Abb. 12).

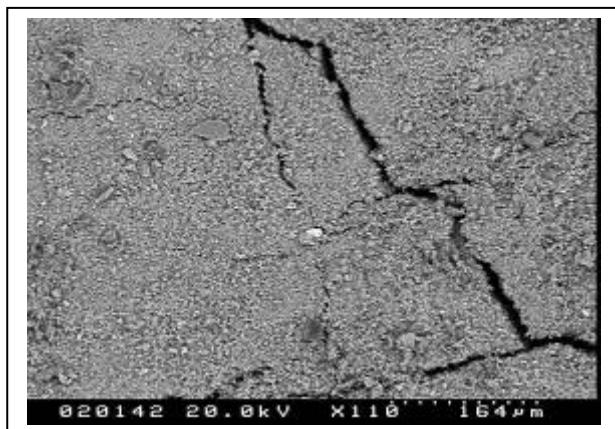


Abb. 12: Übersicht der Wand des Bohrloches mit feinen Rissen. In der Mitte des Bildes ist als helles Teilchen ein Eisenpartikel zu sehen.
(Fotos: Amtliche Materialprüfanstalt Bremen, H. Juling)

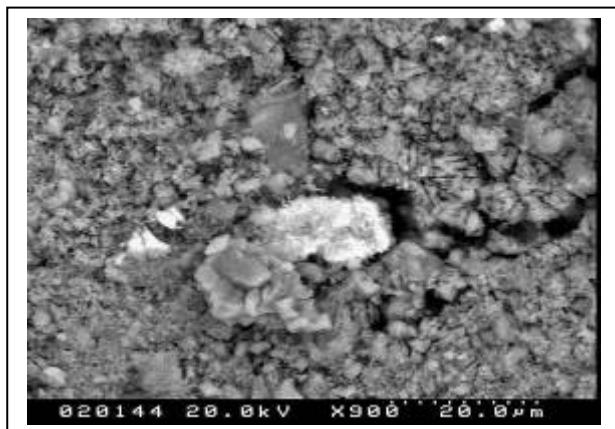


Abb. 13: Detailansicht des Eisenpartikels.
An der Wandung des Bohrloches ist ein Scherspalt in Richtung der Drehbewegung zu erkennen.

Eine Materialanalyse mittels XRD ergab, dass es sich dabei um Eisen handelt. Bei der Detailansicht ist zu erkennen, dass das kompakte Partikel in der Oberfläche des Kalksteines sitzt. Sogar die Drehrichtung des Bohrens, die von oben rechts nach unten links erfolgt sein muss, ist zu erkennen. Das „eingeriebene“ Teilchen hat aus dieser Richtung an der Wand des Bohrloches einen Scherspalt hinterlassen.

Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kann nun davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem benutzen Bohrer um einen Eisenbohrer gehandelt haben muss.

3.2 Mögliche Bohrtechniken / Drilling techniques

Während des Arbeitsaufenthaltes der chinesischen Kollegen (Jan. - Febr. 2002), wurden verschiedene historische Bohrtechniken getestet.

Die unzähligen Bohrungen, mit welchen die Kalksteinplättchen bearbeitet wurden, lassen darauf schließen, dass der Fertigungsvorgang in irgendeiner Weise „industrialisiert“ werden musste. Vorausgegangene Tests der chinesischen Kollegen zeigten, dass eine von Hand geführte Bohrung eines einzelnen Loches bis zu 20 Minuten in Anspruch nimmt.

Bei einem Besuch des Pfahlbauten Museums in Unteruhldingen am Bodensee wurden verschiedene, schon in der Steinzeit bekannte Bohrtechniken vorgestellt und getestet.

Aus der jüngeren Steinzeit sind Steinbohrer aus hohlen Holunderästen bekannt (Abb. 14). Der Vorgang lief mit Hilfe von feinem Sand ab und war sehr zeitaufwendig (Schleiftechnik).

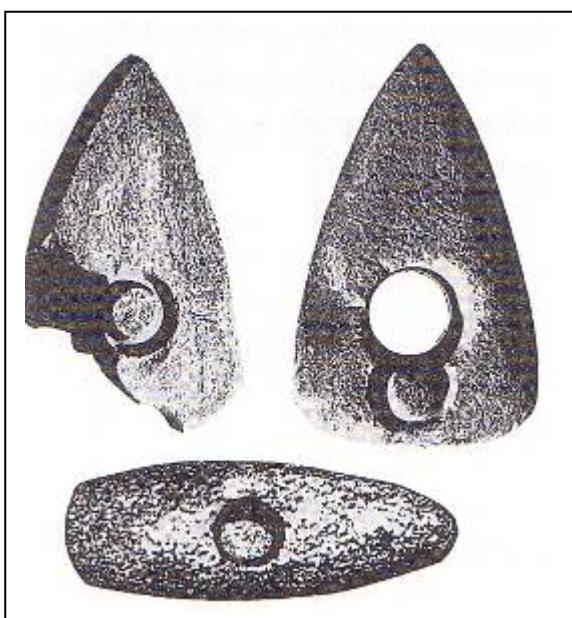


Abb. 14:
Bohrungen von Hand geführter steinzeitlicher Steinbohrer aus hohlen Holunderästen (Pfahlbautenmuseum Unteruhldingen)

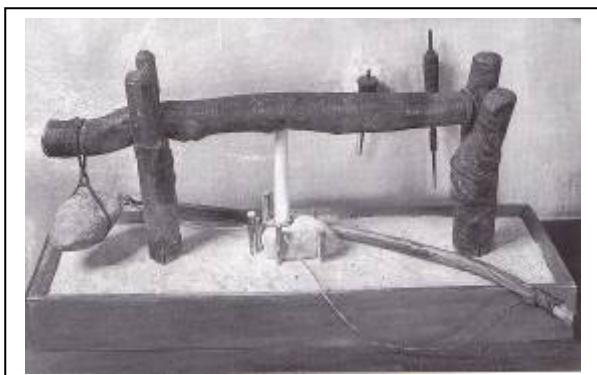


Abb. 15:
Rekonstruktion einer steinzeitlichen Bohrmaschine mit Fidelbogenantrieb
(Pfahlbautenmuseum Unteruhldingen)

Bei den ersten historischen Bohrgeräten mit ständig wechselnder Drehrichtung gehören die Quirlbohrer, die Rennspindel (Abb. 16), der Fiedelbohrer und der einfache Drillbohrer. Mit ihnen erreichte man kleinere, annähernd zylinderförmige Bohrungen ins Volle mit dem Spitzbohrer.

Die große Verbreitung dieser Bohrer ist bemerkenswert. Von ihnen gibt es frühe Zeugnisse aus Ägypten, China, Indien, Amerika und Europa.⁵ (Abb. 17)



Abb 16.
Indianer mit Rennspindel
(Eisenblätter et al. 1994, S. 13)

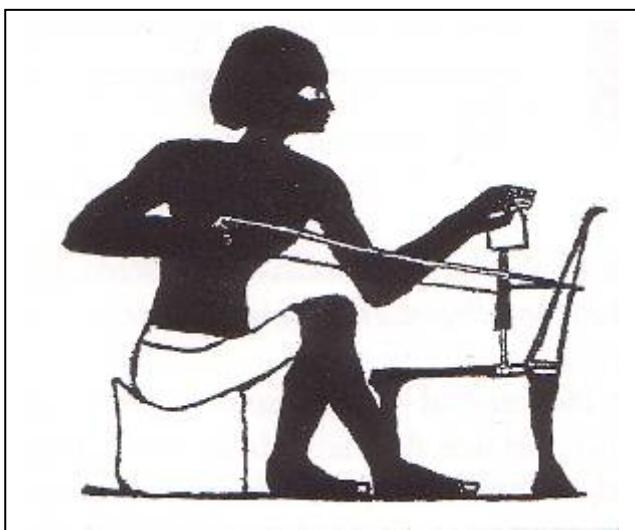


Abb 17.:
Ägyptische Drillbohrer nach Malerei auf
Stuck, ca. 1450 v.Chr.
(Eisenblätter et al. 1994, S. 13)

Der große Vorteil von Fidel- und Drillbohrer ist, dass diese in jeder Lage bohren können, die Rennspindel nur in senkrechter Haltung.

Mit Hilfe eines einfachen Fiedelbogens wurden Bohrtests an Fuping-County-Limestone vorgenommen (Abb.). Die Plättchendicke entsprach mit 5 mm etwa der Dicke der originalen Panzerplättchen. Die Dauer einer Bohrung reduzierte sich auf 2-3 Minuten, im Vergleich zu den handgetriebenen Bohrungen von 20 Minuten, erheblich. Weiterführende Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik werden im anschließenden Bericht von Maya Weichert beschrieben.

⁵ Vgl. Eisenblätter et al., S. 13f



Abb. 18, 19 u. 20:
Bohrversuche mit Fidelbohrer am Bayerischen Landesamt für
Denkmalpflege

4. Literaturverzeichnis / Bibliography

EISENBLÄTTER, Thomas, HÄUSER, Kurt, *Die Rennspindel*, München 1994

FITZNER, B., BASTEN, D., *Gesteinsporosität - Klassifizierung, messtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz*. Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm „Steinzerfall - Steinkonservierung“ 1992, Förderprojekt des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1994, 19-32

GRIMM, W.-D., *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*. Arbeitsheft 50. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. München, 1990

LIETZMANN, Klaus-Dieter, SCHLEGEL, Joachim, HENSEL Arno, *Metallformung, Geschichte, Kunst, Technik*, Düsseldorf 1983

HUA JUeming, Wissenschaft und Technik im alten China, Hg. Institut für Geschichte der Naturwissenschaften der chinesischen Akademie der Wissenschaften 1989

JASMUND K., LAGALY G., Tonminerale und Tone, Darmstadt 1993

MATTEINI, Mauro, MOLES, Arcangelo, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, München 1990

POSCHOLD Klaus, *Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluss auf die Verwitterung*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München 1989

SALMANG H., SCHOLZE H., Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, Berlin, Heidelberg 1982

SCHUH, H., *Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihre verwitterten Oberflächen*. Münchener Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe B, H. 6, Verlag F. Pfeil, München 1987, S. 65

SIMA QUIAN (ca. 145-88 v. Chr.), Shiji [Aufzeichnungen des Historikers], um 90 v. Chr., Beijing 1972

SNETHLAGE, Rolf, *Leitfaden Steinkonservierung*, 1997

PART 3

Temporary Consolidation Methods with Cyclododecan for archeological excavations

Three days workshop report

Participants: Mr. Bieberstein (chief conservator of the archeological restoration workshop, Bavarian State Department of Historical Monuments), Mr. Zhang Zijun (Terracotta museum Lintong), Mr. Zhou Tie (Terracotta museum Lintong), Mr. Xia Yin (Terracottamuseum Lintong) and Mrs. Bucher (conservator, Bavarian State Department of Historical Monuments).

Mr. Xia Yin presented the situation of the pit n° 7 recently excavated where several life-size bronze birds were found. The birds were totally corroded because of the extreme humidity. On part of the surface strong granular incoherence, contour scaling and exfoliation could be seen.

Paraloid B72 was used for the consolidation during the excavation, but caused several problems.

Mr. Bieberstein presented an extraordinary excavation case. The tomb of three aristocratic members who were buried together with several burial objects.

Because of the complexity and singular importance of the find it was decided to excavate the whole tomb in one block (**Fig. 1**). The method of choice was to apply the recently discovered Cyclododecan - a volatile binding media - for temporary consolidation (**Fig. 2**). Cyclododecan sublimates without any remains. The sublimating time varies depending on quantity applied and temperature. This considerably facilitates further conservation and restoration processes as if they would have applied traditional consolidation products, such as Paraloid B72.



Fig.1: Excavation situation



Fig. 2: Block treated with Cyclododecan

The size of the block was about 176x200 cm big and with a weight of one ton. While lifting the block from its original place, the ropes attached to the tractor滑动. There was no collision but severe movement and consequent tension increase on the ropes. It was then noticed that the Cyclododecan coating works very well also as mechanical protection.



Fig. 3: Copy of the buried Stone Armour



Fig. 4: Working situation with Cyclododecan

Mr. Bieberstein also presented practical aspects such as how to make blocks of big dimension, preparation and handling of Cyclododecan, investigation of the block with x-rays, etc. The participants had then the opportunity to practice. The excavation situation of the stone armour pit has been reproduced (Fig. 3). Copies of damaged stone plates with metal wires were buried in loess-soil and stored in an excavation box. Every participant had now the possibility to prepare and test the application of the melted Cyclododecan (Fig. 4).

Temporary consolidation with Cyclododecan was also discussed during the inspection of the original block which is temporarily stored at the facilities of the Bavarian state office of historical monuments in Thierhaupten.

The use of Cyclododecan for temporary consolidation and protection of archeological finds seems to be a promising method and is still open for further investigations and improvements.

German-Chinese Work Report 2002

Comparison of the hygric and mechanic properties of the original limestone plates (stone armour) to fuping county limestone

During the period of the Chinese work in Germany different samples of the original limestone plates and fuping county limestone were analysed. The original fragments were used are described in the appendix. The drill cores of the referent material are divided in: perpendicular and horizontal layers.

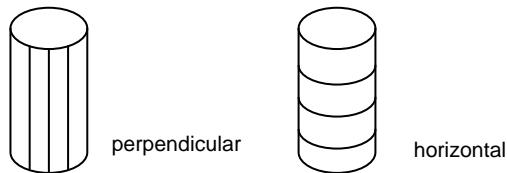


Fig.1: Positions of the layers in the drill core

The investigations were performed according to the stone armour annual report.

The Capillary Water Uptake

The evaluated values of the capillary uptake are shown in **figure 2**. Four drill cores were used, 2 with perpendicular, and 2 with horizontal layers.

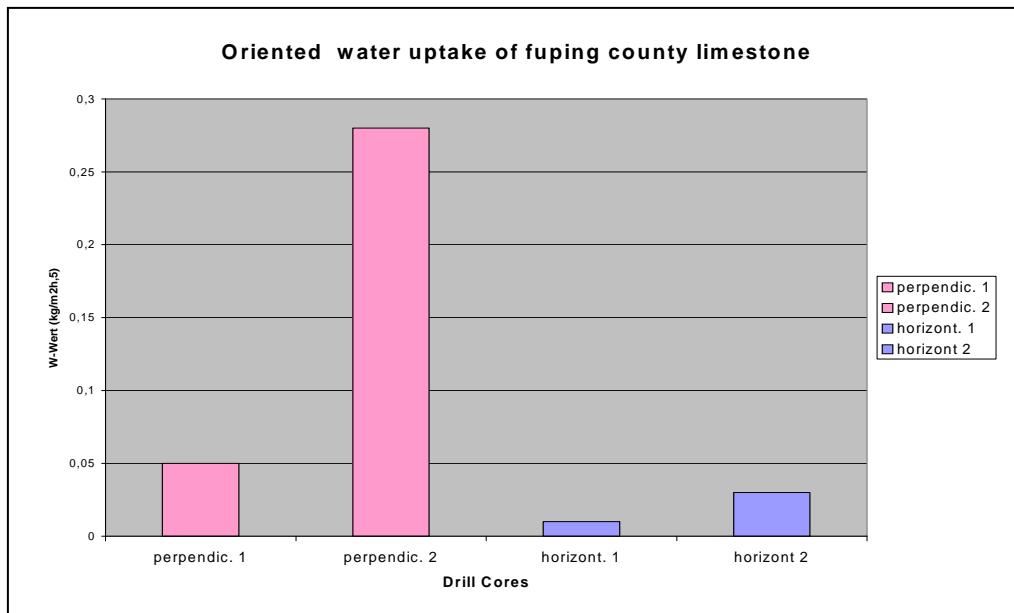


Fig. 2: Capillary water uptake on drill cores with different layer positions.

Because of the high density of the limestone, the capillary water uptake is in all situations very low. The mean value amounts to $0,08 \text{ kg/m}^2\text{h}^{\frac{1}{2}}$, 5). As expected the value slightly increases in the perpendicular capillary uptake.

Tensile Strength

Rock strength is the properties which determine its behaviour under external mechanical forces. The measurements of tensile strength can be used to examine certain types of stone deterioration, the effectiveness of consolidation treatment, the durability of untreated stone and the determination of the impregnation depth (RILEM).

The measurements were made on 7 drill core discs, 4 with perpendicular layers, 3 with horizontal layers.

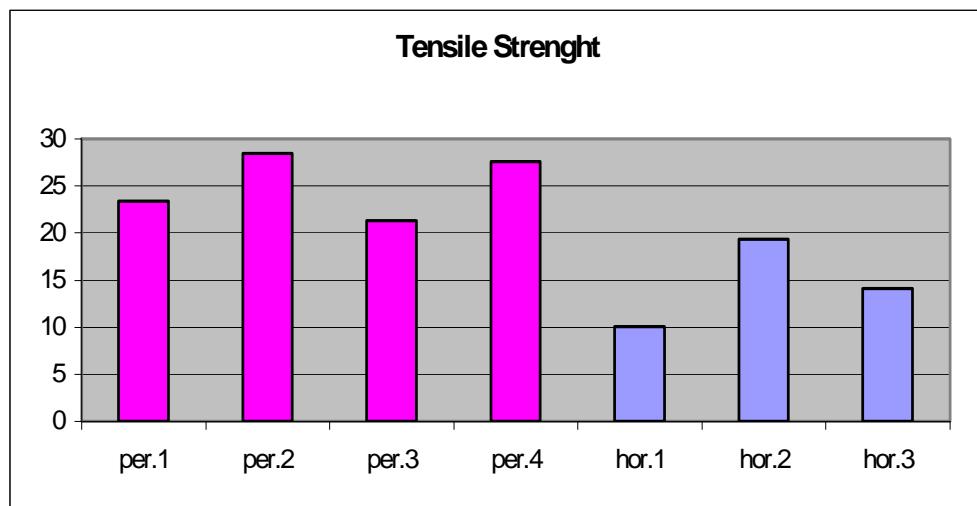
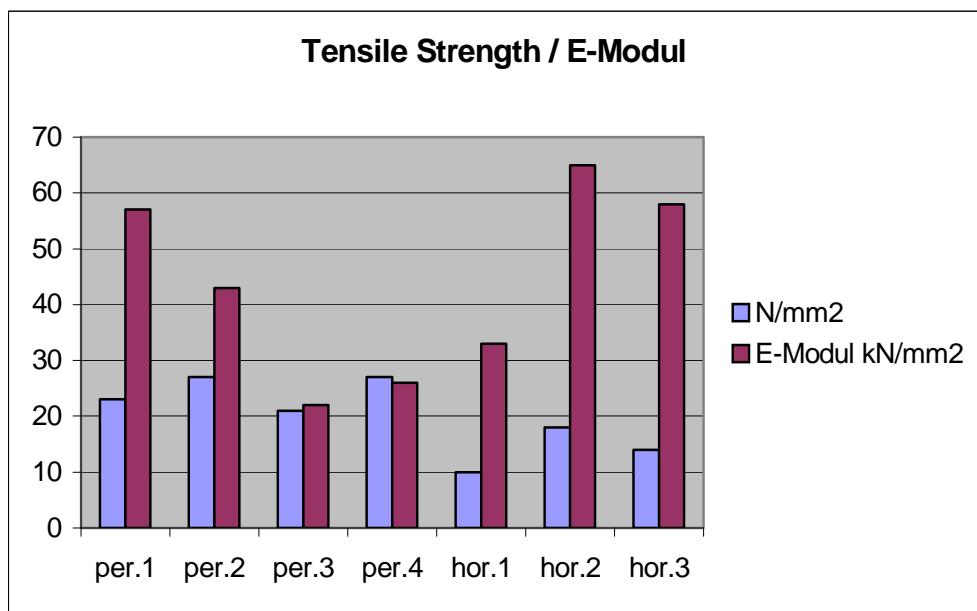


Fig. 3 and 4: Tensile strength fuping county limestone



The mean value of the perpendicular measurements is 25 N/mm^2 ; the mean value of the horizontal measurements decreases to 14 N/mm^2 , the total average value is 21 N/mm^2 .

Ultrasonic Measurements

The measurement of the ultrasonic velocity was performed first on the original grey limestone plates and on the white burned plates to see if there were any differences in velocity.

Later we compared the standard samples - the fuping county limestone drill cores - with the original stone measuring the velocity parallel and perpendicular to the layers.

The results of the measuring are shown in below:

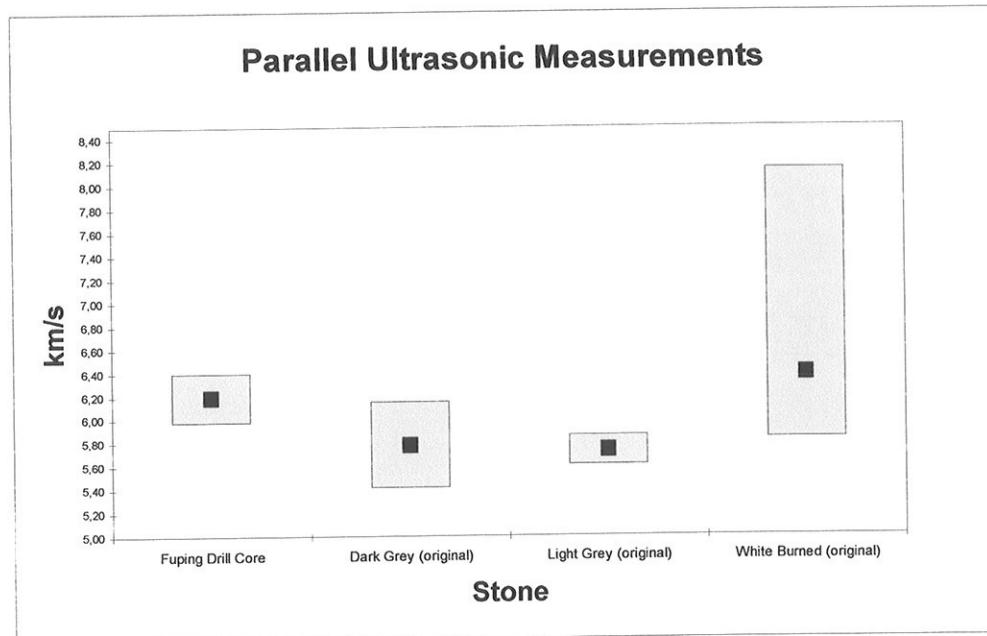
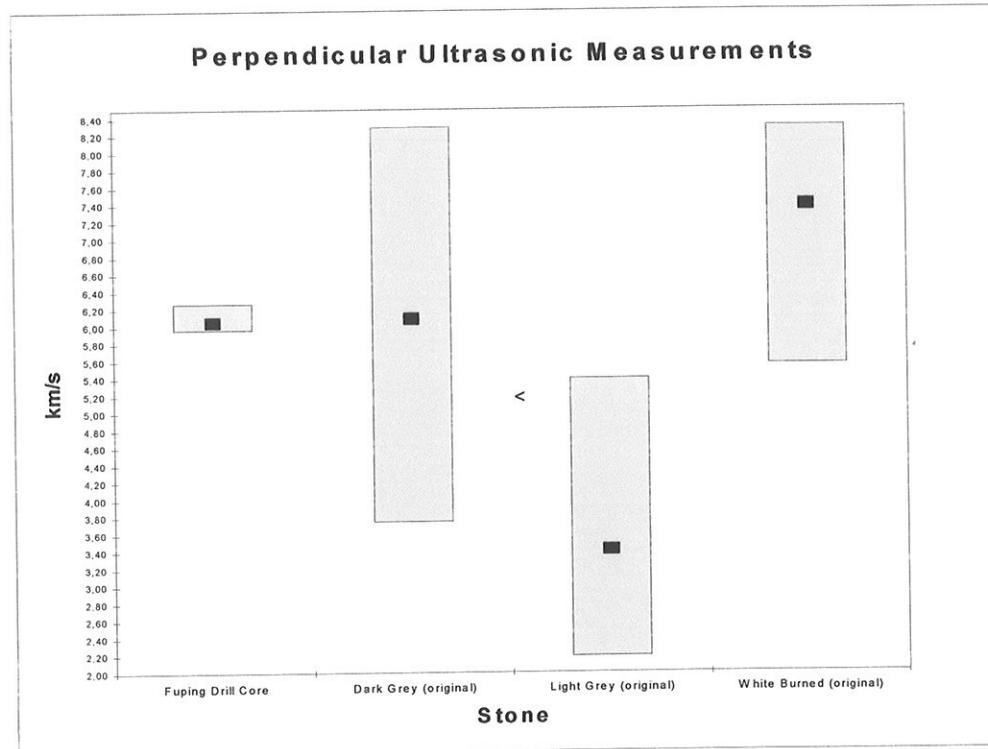


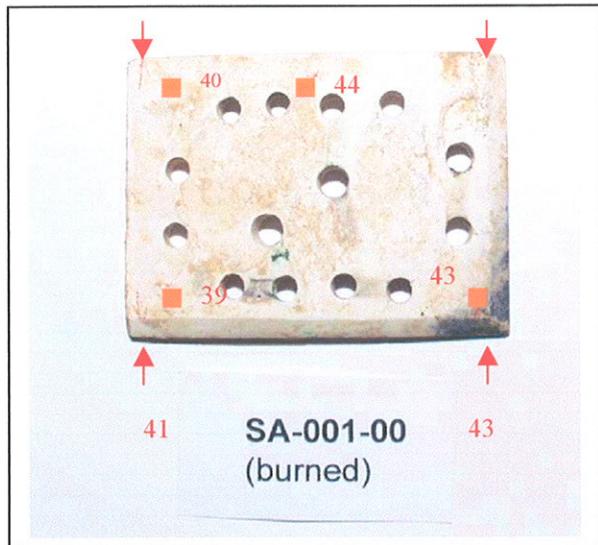
Fig. 5: Ultrasonic parallel measurements from fuping county limestone

Fig. 6: Perpendicular Ultrasonic measurements



Aprendix / ultrasonic measurements

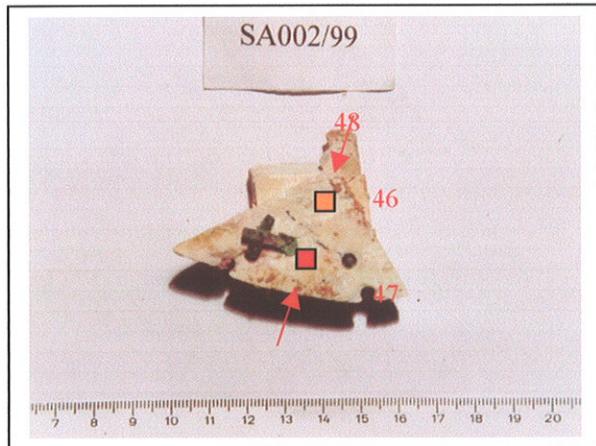
Sample: SA - 001/00



Description:

White burned limestone, at one corner original color left (black)

Sample: SA - 002/99



Description:

Totaly white burned limestone

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in Aprendix (ultrasonic measurements)

Aprendix / ultrasonic measurements

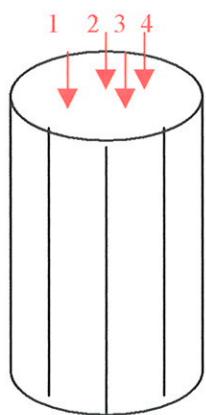
Sample: SA - 003/00



Description:

Black limestone with layers.
The layers are partley seperated and open.

Drill core L1



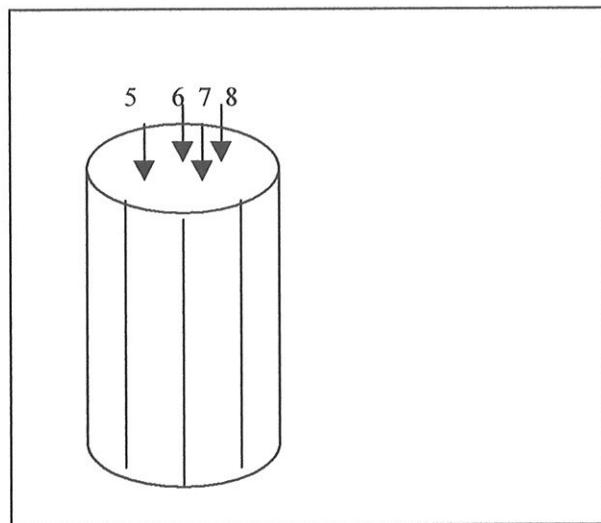
Description:

Drill core Fuping County Limestone
with perpendicular layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in Aprendix (ultrasonic measurements)

Aprendix / ultrasonic measurements

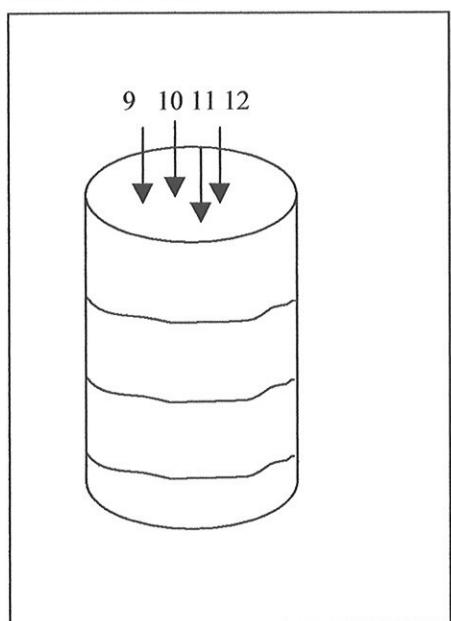
Drill core L2



Description:

Drill core Fuping County Limestone
with perpendicular layers

Drill core Q5



Description:

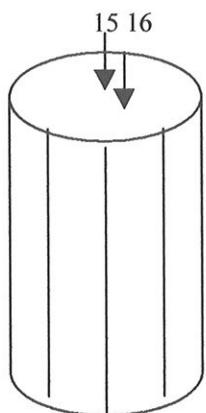
Drill core Fuping County
Limestone with horizontal
layers

■ Ultrasonic measurements

→ the values are listed in Aprendix (ultrasonic measurements)

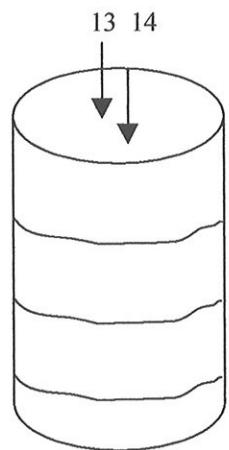
Aprendix / ultrasonic measurements

Drill core L3



Description:
Drill core Fuping County Limestone
with perpendicular layers

Drill core Q4

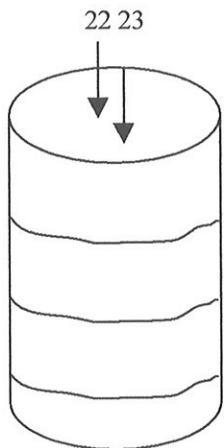


Description:
Drill core Fuping County
Limestone with horizontal
layers

- Ultrasonic measurements
 - the values are listed in Aprendix (ultrasonic measurements)

Aprendix / ultrasonic measurements

Drill core Q6

**Description:**

Drill core Fuping County
Limestone with horizontal
layers

- Ultrasonic measurements
 - the values are listed in Aprendix (ultrasonic measurements)

Report on the work carried out on the stone armour 15th July until 1st December

Maja Weichert

1. Conservation of stone armour at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München and in Lintong, China
 2. Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, München, und in Lintong
-
1. Conservation of stone armour at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, and in Lintong, China

1. 1. Preparatory work at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege*1. 1. 1 Introduction*

In August 2002, the conservation work on a fragment of stone armour began at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. It was the preparatory work for the work stay in Lintong from September 5th until October 23rd, when a larger fragment of stone armour was salvaged, conserved and mounted (see 1. 2.). The small fragment was used for an exemplary conservation including the making of a mount. A way had to be found to conserve and to mount the stone armour *in situ*, without removing the original wires. One problem was the distortion of the wires caused by the masses of earth that had been putting pressure on the stone armour during burial. Often the distorted wires made it hitherto impossible to reassemble the pieces of stone armour, so that the original wires were removed.

1. 1. 2 Object description

The small stone armour fragment, consisting of seven stone plates, was in a relatively good condition. Some plates were partially broken along the sediment layers, in some places fine cracks could be observed. The material was not damaged by fire unlike many other pieces of stone armour found in the pits. Six of the stone plates were still connected by the bronze wires, one plate was disconnected but could be put back to its original position. Two Chinese characters could be observed on the back of one plate.

The connecting wires were thickly covered with green corrosion products; some still had a metal core, others seemed to be completely mineralised. A few loose wires were kept with the fragment, but could not be ascribed to a certain position. They were used for tests on reshaping original wires using heat (see 1. 1. 3).

1. 1. 3 Conservation – Reshaping of the wires – Mounting of the fragments (details see conservation report)

Broken stone plates were glued using Paraloid[®] B72, solved in acetone in different concentrations. The corrosion on the wires - probably carbonates, such as malachite - was not removed, because it was considered chemically stable, and the corrosion did not disturb the appearance of the object.

One plate could not be glued because of a distorted wire – since this problem occurs quite often, a way had to be found to reshape the wires. They are very likely to break when put under mechanical stress; the heavier corroded the wires are, the more brittle they are. A test was carried out by heating the wires using a small hand held soldering device, temperatures reaching up to 1300°C. The wires were heated until they were slightly red glowing; they were reshaped using a pair of pliers while still glowing. Although this method was applied with great care, some of the wires broke. Since the wires still connected to the plates cannot be removed from them, the flame inevitably has an impact on the stone leading to a white

discolouration. The wires itself turn from green to a reddish hue; in addition, at these temperatures an irreversible change of the metal structure will take place, making it impossible to obtain an authentic metal analysis result. As a conclusion from these observations it cannot be recommended neither to treat the bronze wires with heat nor to try and reshape them in a cold state. In each single case a decision must be made whether to leave the stone plate in pieces or to remove the wire in order to glue the plate.

The fragment was mounted on an Ethafoam[®] board (polyethylene foam) covered with cotton wool fabric. Little blocks of Ethafoam[®] were cut to different levels and placed underneath the fragment. The stone plates were then fixed onto the board using brass wire which was cut to pieces and sharpened at one end. Because this type of mount is not applicable to larger fragments, another way of mounting had to be developed. For this, several tests were carried out in the laboratory of The Museum of the Terracotta Army in Lintong. Also, an alternative method for salvaging the stone armour from the pit, using cyclododecane, was tried.

1.2 Work carried out in Lintong

The work in Lintong mainly focussed on improving methods for the salvaging, conservation and mounting of the stone armour (method after Hangleiter et al. 1995).

Tests were carried out with cyclododecane, a temporary fixative, which was used to fix the plates of the stone armour, so it could be lifted without loss or damage. For the mounting of the stone armour, a mount consisting of so-called rice paper and acrylic dispersion was developed.

1.2.1 The cyclododecane method (details see)

1.2.1.1 Introduction

Cyclododecane is a hydrocarbon which is solid at room temperature. It melts at 98°C and can be brushed or sprayed onto the object while in the liquid state. It cools quickly and solidifies immediately. Cyclododecane sublimates at a time rate that is determined mainly by air circulation, but also by temperature. It has been used in conservation for several years mainly for stabilizing archaeological objects during transport (Hangleiter et al. 1995).

The substance was sprayed onto the stone armour using a spray gun which is connected to an air compressor. The spray gun is made of chromed metal, the spraying container is made of aluminium. To prepare for the spraying, the spray gun and the container were heated in boiling hot water; the cyclododecane was melted in a hot water bath.

1.2.1.2 Lifting the stone armour

The stone armour was lying with its back facing upwards; it consisted of app. 100 single plates (*Fig. 1*). It was documented (outline drawing and photographs), and each stone plate was labelled using self adhesive polyester film labels¹. The labels were later on replaced by numbers written in ink (*Fig. 7*).

Before spraying the cyclododecane (*Fig. 2*), loose stone plates or those that were badly broken were provisionally consolidated using Paraloid[®] B72, 20%wt in acetone/ethanol, and Japanese paper. 'Handles' were attached to the stone armour; strips of Tyvek[®], a strong, paper-like material, were fixed to the fragment using self-adhesive labels. Their ends were embedded in the layer of cyclododecane which was sprayed on the surface. Before lifting the stone armour, it was carefully loosened from the ground using spatulas. The lifting was done by two persons, one holding the 'handles', the other one holding the edges of the fragment (*Fig. 3*). The more persons there are to lift the piece, the better the weight can be distributed. The stone armour was put on a wooden board cushioned with soft material, such as polyester fleece.

¹ Stielow company, Munich, polyester 1010, 36 my, silver.

1.2.2 Conservation of the stone armour

The stone armour was turned over; now the front side was facing upwards (*Fig. 5*). The armour was first cleaned using stiff paint brushes and a vacuum cleaner, then using cotton swabs and water. Visibly cracked stone plates were consolidated, broken plates were glued when possible, using Paraloid[®] B72 in acetone/ethanole in different concentrations.

An attempt was made to remove the corrosion from the wires with a rotating tool, because the corrosion had formed a thick layer completely covering the wires. When removing the corrosion it could be observed that the wires were almost completely mineralised. Since it was not possible to determine the original surface of the wires, and the corrosion could not be removed in a controlled manner using the rotating tool, it was decided to leave the corrosion on the wires so as not to damage them.

After cleaning and consolidating this side of the stone armour, a temporary plaster support was made, in order to turn the object over again. The armour was covered with two layers of cling film, a frame of card board was placed around it, and the plaster was poured on. To stabilise the plaster layer, bamboo chop sticks were used to form a grid-like construction which was embedded in the plaster. An alternative way to make a temporary support would be the use of polyurethane (PU) foam; it is lighter in weight, and thus puts less pressure on the stone armour. The use of polyurethane foam for making the support could not be tested yet. It is essential that it is not used for a permanent support, because of its poor long-term stability. Also it is not unlikely that PU foam may gas off harmful substances.

The stone armour was then turned over carefully. Now the side with the cyclododecane layer was facing upwards again, and the cyclododecane started to sublime (*Fig. 6*). A fan and a heat lamp were used to speed up the process. After ten days (we were in Beijing meanwhile) the cyclododecane had sublimated completely. Later on it turned out that too much heat was applied to the stone armour, which had caused the cyclododecane to melt. It had crept underneath the stone plates, adhering some of them to the plaster support.

The back of the stone armour was now cleaned and consolidated in the same way as described above (*Fig. 7*). The polyester film labels were removed. Although preliminary tests showed that the labels could be removed easily and did not leave any residues, the labels now adhered to the stone armour quite stubbornly and left dark marks on the stone plates. This is probably due to heat impact caused by the molten cyclododecane. Still, more tests have to be carried out to determine whether the spraying of the cyclododecane alone causes the labels to stick to the stone plates, or if this is only the case when the cyclododecane is heated afterwards over a relatively long period of time. The dark residues left by the labels were removed with acetone. To number the stone plates, a layer of Paraloid[®] B72, 20% in acetone, was applied to a very small area, and allowed to dry. The plate number was written in white ink onto the Paraloid[®] layer. The numbers were then coated with another layer of Paraloid[®] (*Fig. 8*).

Stone plates that stuck to the plaster support due to the creeping of cyclododecane had to be loosened using spatulas and scalpels. The cyclododecane was very carefully heated and softened with a hair dryer, but not melted. The stone plates had to be removed one by one; during this process, the connecting wires broke. Fragments of the wires were fixed to the stone plates with Paraloid[®]. After all stone plates were loosened from the plaster support, they were rearranged and connected with small pieces of Japanese paper and Paraloid[®] B72, 20%wt in acetone with a bit of ethanole. The paper was ripped, not cut, because ripped paper adheres better to the surface. One or two of these 'bridges' were fixed to each edge of each stone plate (*Fig. 8a*), to prevent the plates from moving when the stone armour had to be turned over for the third, and last time. (Back after conservation see *Figs. 9 and 10*)

1.2.3 *Making a mount for the stone armour*

Several tests were carried out to find a suitable material for a permanent support. All materials should have a good long-term stability, they should not contain substances harmful to the stone armour, and ideally they should be available in China. The support had to be made without technical expense. Among the materials tested were different kinds of paper in combination with different water-soluble glues; a kind of paper macheé was produced, which was light weighted and thin, but very stable. Eventually, Chinese rice paper and an acrylic dispersion (Luhydran[®], by BASF, Germany) was chosen.

The stone armour was covered with two layers of cling film; liquid soap was brushed onto the cling film to prevent it from sticking to the paper machée. Small squares were ripped from the paper. They were applied to the covered stone armour with Luhydran[®], diluted 1:1 in water, using stiff paint brushes. Approximately seven layers were applied; this gives a thickness of ca. 2 mm. The paper layer was left to dry for three days. During this time it had to be held down by weights, because the paper machée tends to distort when drying. The paper support was cut to shape along the edges. For additional stabilisation, bamboo chop sticks and flat, broader pieces of bamboo were fixed to the paper layer, again using Japanese paper and Luhydran[®]. The cling film was removed (*Figs. 11 and 12*).

The stone armour was eventually mounted on an Ethafoam[®] board. As a separating layer between the stone armour and the paper support, white cotton fabric was used. Cotton is a hygroscopic material, and thus can take up condensed water which could occur due to a temperature change.

One surface of the Ethafoam[®] board was cut to shape and adjusted to the bamboo grid, so that the paper support would sit flat on the board. The stone armour, still lying upside down in its plaster support, was covered with the cotton fabric. Then the Ethafoam[®] board was carefully placed on the stone armour, and the fabric was fixed to the back of the board using strong adhesive tape. The stone armour was strapped to its mount and carefully turned over. The front side underwent a final cleaning; residues of cyclododecane were removed using a scalpel as far as possible (*Figs. 13 to 17*).

1.3 Conclusion and advice

1.3.1 Lifting the stone armour

- It is necessary to stabilise the cyclododecane layer. Solid cyclododecane is quite brittle and may not withstand the stress when the stone armour is lifted. Particularly larger fragments are in danger of breaking. One possibility might be to place small wooden sticks (like toothpicks) on the stone armour like a grid. They are then embedded in the cyclododecane layer.
- Large fragments of stone armour maybe cannot be lifted with the cyclododecane method. More tests should be carried out.
- The layer of cyclododecane should be fairly thick, at least approximately 3 mm. After spraying, more cyclododecane can be applied using a brush. The first layer should always be sprayed to prevent the cyclododecane to creep too far between the stone plates. Another possibility might be to put pieces of thin (Japanese) paper on the stone armour and apply the cyclododecane to the paper using a brush.

1.3.2 Conservation of the stone armour

- It is important to test the labels to see whether they leave any residues when cyclododecane is sprayed on.
- It is essential not to heat the cyclododecane too much to speed up the sublimation process. It must not melt. It should be taken into account that the stone plates store the heat, so the building up of heat is difficult to control.
- When consolidating cracked stone plates, great care should be taken not to apply too much Paraloid®, as it might creep to the back of the plate and adhere the plate to the support. It is often better to put Japanese paper over the crack and to apply Paraloid® to the paper using a brush.
- The corrosion should be left on the wires. It is hardly possible to reshape the wires without breaking them or, in the case of heating them, without changing their metallic structure and damaging the stone plates.
- PU foam is probably better than plaster for the making of a temporary support, because it is so much lighter and therefore does not put any pressure on the stone armour. Every time the stone armour is turned over, a support should be made.

1.3.3 Making a mount for the stone armour

- The disadvantage of the paper support is that the back of the stone cannot be seen. A more 'elegant' solution would be a transparent support made of Perspex®², but this requires a machine which can shape a sheet of the material using subpressure and heat (Tiefziehen).
- The stone armour sits safely on the paper support, but it should not be tilted or moved around a lot. For transport, an additional fixation is necessary. Stone plates at the edges of the armour can be fixed by pricking needles through the holes into the Ethafoam® board.

² 'Plexiglas®' in German, a trade name for transparent acrylate.

Photos



Fig. 1:
Stone armour *in situ*



Fig. 2:



Fig. 3:



Fig. 4:

Fig. 2:
Spraying Cyclododecane (Xia Yin and Maja Weichert)
(Photo by Novi Productions, Paris)

Fig. 3:
Lifting the fragment
(Photo by Novi Productions, Paris)

Fig. 4:
Stone armour after salvaging



Fig. 5:
Stone armour after turning over; front side, before
cleaning



Fig. 6:
Stone armour after turning over again, after
sublimation of the cyclododecane
Some plates were removed and later rearranged.



Fig. 7:
Stone armour, back, after cleaning and consolidation;
all plates numbered



Fig. 8:
Stone armour, back, after cleaning and consolidation
(detail)

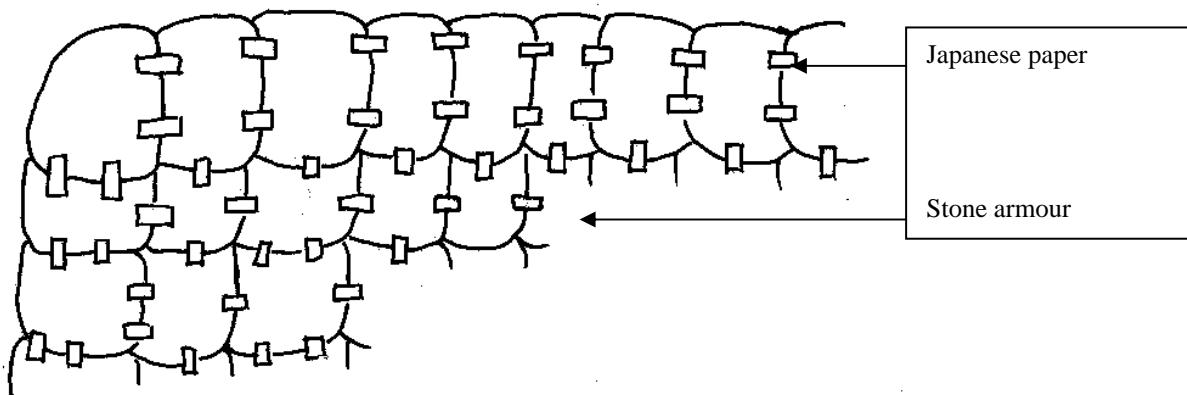


Fig. 8a:
Stone armour plates, connected with small strips of Japanese paper



Fig. 9:
Stone armour, back; after cleaning and consolidation
(detail)



Fig. 10:
Stone armour, back, after cleaning and consolidation;
row 1 – 6

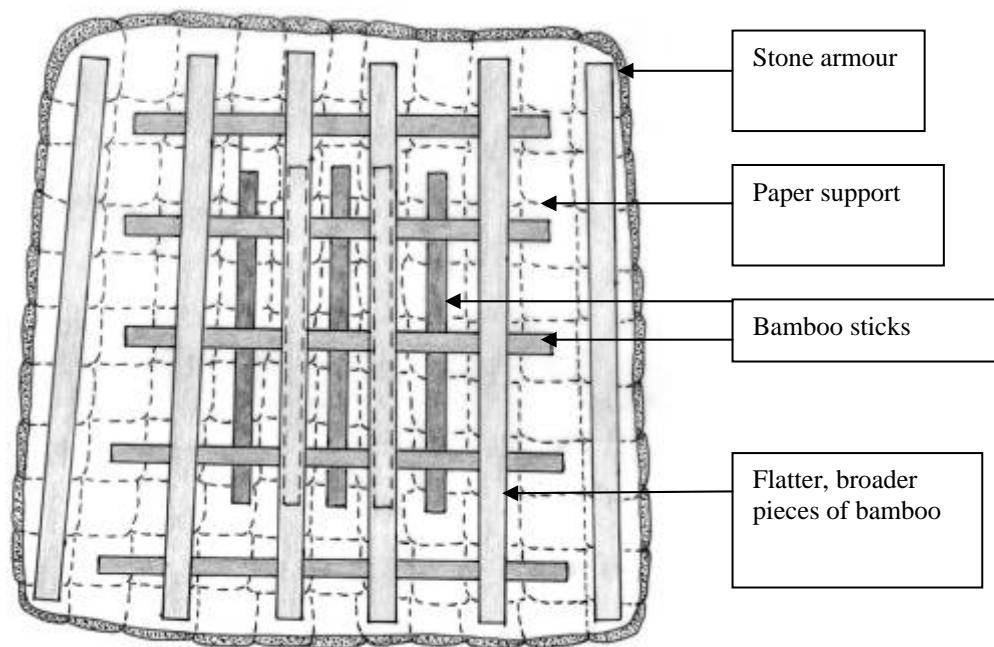


Fig. 11:
Stone armour with paper support (stabilised with bamboo), from above

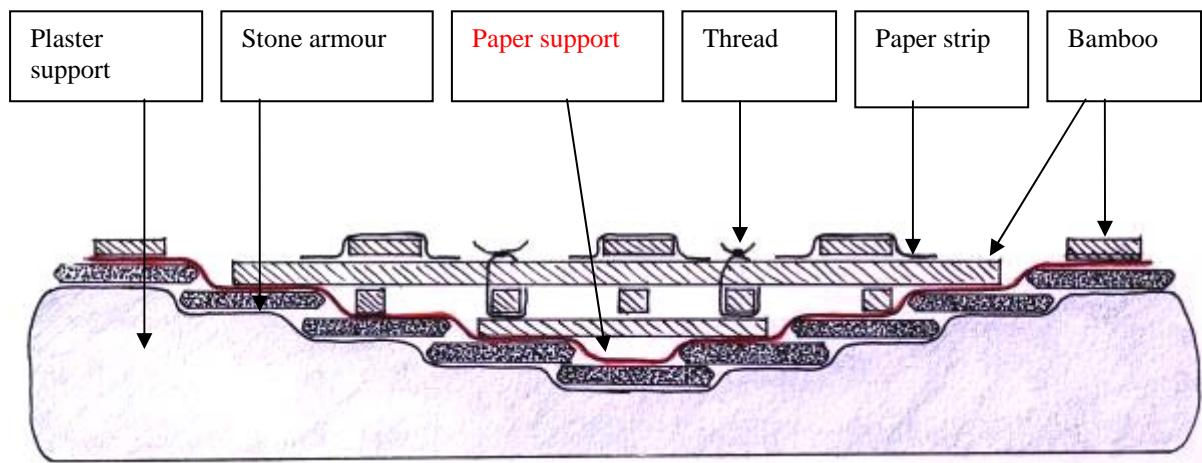


Fig. 12:
Stone armour with paper support, cross section



Fig. 13:
Stone armour after conservation, mounted



Fig. 16:
Stone armour after conservation, mounted; detail, bottom left corner



Fig. 15:
Stone armour after conservation, mounted; side view, from the left



Fig. 14:
Stone armour after conservation, mounted; side view, from the right

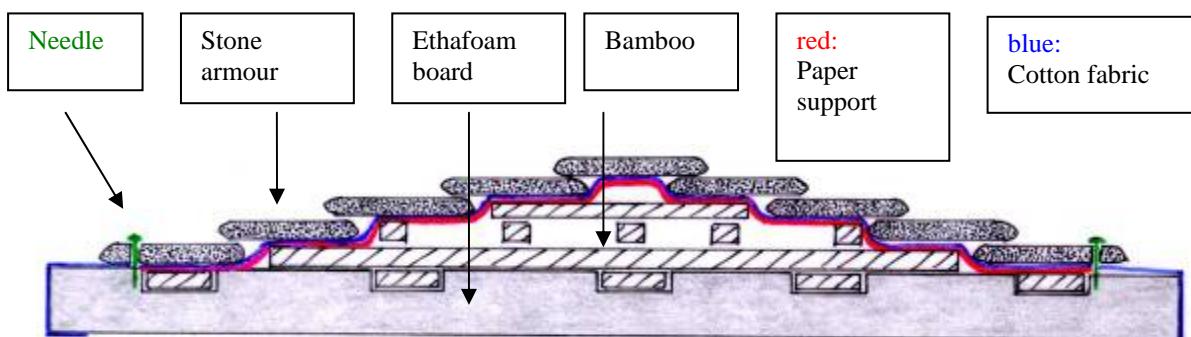


Fig. 17:
Mounted stone armour, cross section

2. Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München und in Lintong

2. 1. Ziel der Versuche

Im praktischen Versuch sollte nachempfunden werden, mit welchen Werkzeugen und in welcher Technik die Kalksteinplättchen der Qin-Steinpanzer vor über 2000 Jahren durchbohrt wurden. Der Arbeitsaufwand, der für die Herstellung eines solchen Panzers nötig war, könnte somit kalkuliert werden.

Technologische Aspekte wie zum Beispiel die Form und das Material der Bohrerspitze wurden ebenso untersucht wie die Abnutzung des Bohrers, der optimale Druck auf den Bohrer und geeignete Unterlagen für die Steinplättchen. Außerdem wurde ein Vergleich durchgeführt zwischen der Bohrleistung der historischen Bohrspitze und einem modernen Steinbohrer, wie er heute standardmäßig eingesetzt wird.

2. 2. Historische Quellen

*Bohrtechnik*³:

Es gibt aus der Qin-Zeit keine Darstellungen, Beschreibungen oder Funde von kompletten Bohrern; lediglich einige Bohrerspitzen sind gefunden worden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass eine Rennspindel oder ein Fiedelbohrer verwendet wurde. Beide Techniken versetzen die Bohrerspitze über eine Schnur in Drehung. Eine kontinuierliche Drehung in eine Richtung ist nicht möglich, der Bohrer dreht sich vor und zurück.

Bohrerspitzen:

Es gestaltete sich äußerst schwierig, Quellen für Bohrer aus der Qin-Zeit ausfindig zu machen. Wagner (1993: 473) dokumentiert für diese Zeit beitelförmige, einschneidige Bohrerspitzen aus Eisen.

Nach Wagner ist die Zusammensetzung (Kohlenstoffgehalt) der Eisenwerkzeuge häufig unterschiedlich und selbst innerhalb eines Stückes inhomogen. Die Zusammensetzungen reichen von 100% eutektoiden Gefügen bis zu sehr weichem, kohlenstoffarmen Eisen⁴. Der Autor vermutet, dass die Gegenstände aus Renneisen hergestellt wurden, dass zum Härteln zunächst aufgekohlt und anschließend geschmiedet wurde. Durch das Schmieden wird nochmals eine Härtesteigerung erreicht.

In einem der Bohrlöcher eines Original-Steinpanzers wurde ein eingeriebener Eisenpartikel gefunden. Daher ist anzunehmen, dass die Löcher mit einem Eisenbohrer bearbeitet wurden (Bucher 2002: 43). Trotzdem sollte auch ein Bronzebohrer getestet werden, da man weiß, dass in China zur Qin-Zeit die Verwendung von Bronzegerät üblicher war als die Verwendung von Eisen.

³ s. auch: S. Bucher: Konservierung und Restaurierung der Kalksteinpanzer, Kap. 2, in diesem Jahresbericht.

⁴ C-Gehalt 0,06%, Brinell-Härte ca. 170 (Wagner 1993: 473).

2. 3. Auswahl des Bohrers und der Bohrerspitzen für die Bohrversuche

Der Bohrer

Für die Versuche wurde ein Fiedel- bzw. Drillbohrer verwendet, wie er schon seit der Steinzeit in vielen Gebieten der Erde verwendet wurde. Der Bohrer besteht aus einem hölzernen Handstück mit einem Vierkant-Bohrfutter. Das Handstück besitzt eingefräste, parallel verlaufende Rillen, in denen die Schnur läuft. Betrieben wird der Bohrer mit einem Bogen aus Federstahl, in den eine ca. 3 mm starke Schnur eingespannt wird, in diesem Fall ein Nylonseil mit besonders hoher Abriebfestigkeit. Die Spannung des Seils kann variiert werden.

Die Bohrerspitzen (siehe Abb. 1)

Die für den Versuch verwendeten Bohrerspitzen wurden aus gehärtetem Werkzeugstahl bzw. Bronze (CuSn8) hergestellt. Werkzeugstahl hat eine durchschnittliche Härte von ca. 580 Brinell. Die Zusammensetzung der Bronze entspricht der größten Härte, die innerhalb dieses Zweistoffsystems erreicht werden kann, und beträgt etwa 100 Brinell.

Die Spitzen wurden durch spanabhebende Techniken (Drehen, Feilen) aus dem Material herausgearbeitet. Es erfolgte keine anschließende Härtung. In diesem Punkt entsprechen die Bohrer wohl nicht den historischen Vorlagen, da diese wahrscheinlich geschmiedet waren, was dem Material eine höhere Dichte und daher eine größere Härte verleiht.

Die Bohrerspitzen wurden einschneidig gearbeitet, wobei die Schneide leicht beitelförmig gebogen ist. Praktische Versuche mit anderen Bohrerformen⁵ (z. B. angeschrägte Schneiden) wiesen nach, dass eine asymmetrische Spitzenform ein Zentrieren unmöglich machen - der Bohrer rutscht unkontrolliert über die Fläche. Denkbar wäre ebenfalls eine mittig spitz zulaufende Schneide, wie sie bei modernen Steinbohrern zu finden ist. Interessanterweise ergibt sich eine solche Schneidenform automatisch bei der Abnutzung eines Bohrers mit beitelförmig gerundeter Schneide. Die Schneiden wurden beidseitig in einem Winkel von 60° angeschliffen.

⁵ Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Heinz Plöckl, Feinmechaniker, durchgeführt.

2. 4. Versuchsaufbau

Bei den Bohrversuchen war es wichtig darauf zu achten, dass sämtliche Bohrungen exakt senkrecht und bei identischem, kontinuierlichem Druck ausgeführt wurden. Die „Fiedelsequenz“, also die Anzahl der Umdrehungen pro Minute, musste ebenfalls einheitlich sein. Nicht zuletzt sollten alle Löcher sauber gebohrt sein, d. h. das Bohrloch durfte auf der Rückseite nicht ausbrechen, da dies eine Evaluierung der Bohrleistung beeinträchtigt hätte. Zu diesem Zwecke wurde eine Vorrichtung aus einem Stativ und einem Futter gebaut, in die der Bohrer eingesetzt werden konnte. Es wurde ermittelt, wie hoch der beim Bohren ausgeübte Druck einer Person mittlerer Statur und Körperkraft ist. Ein entsprechendes Gewicht (Bleiklotz, 1,8 kg) wurde an einem flexiblen Arm befestigt, darunter wurde der Bohrer fixiert (siehe Abb. 2). Das verwendete Gewicht gewährleistete eine relativ gute Bohrleistung, ohne dass die Lochränder übermäßig ausbrachen.

Die Schnur wurde so um den Schnurlauf des Bohrers gelegt, dass sich der Bohrer außerhalb des Raumes zwischen Bogen und Schnur befand. Der Bogen wurde etwas durchgebogen, um die Schnur unter leichter Spannung zu halten. Das Steinplättchen wurde in eine Kittmasse eingebettet, damit es beim Bohren nicht verrutschte. Bei den durchbohrten Steinplättchen handelte es sich um etwa 0,5 cm starke Scheiben aus Fuping-Sandstein.

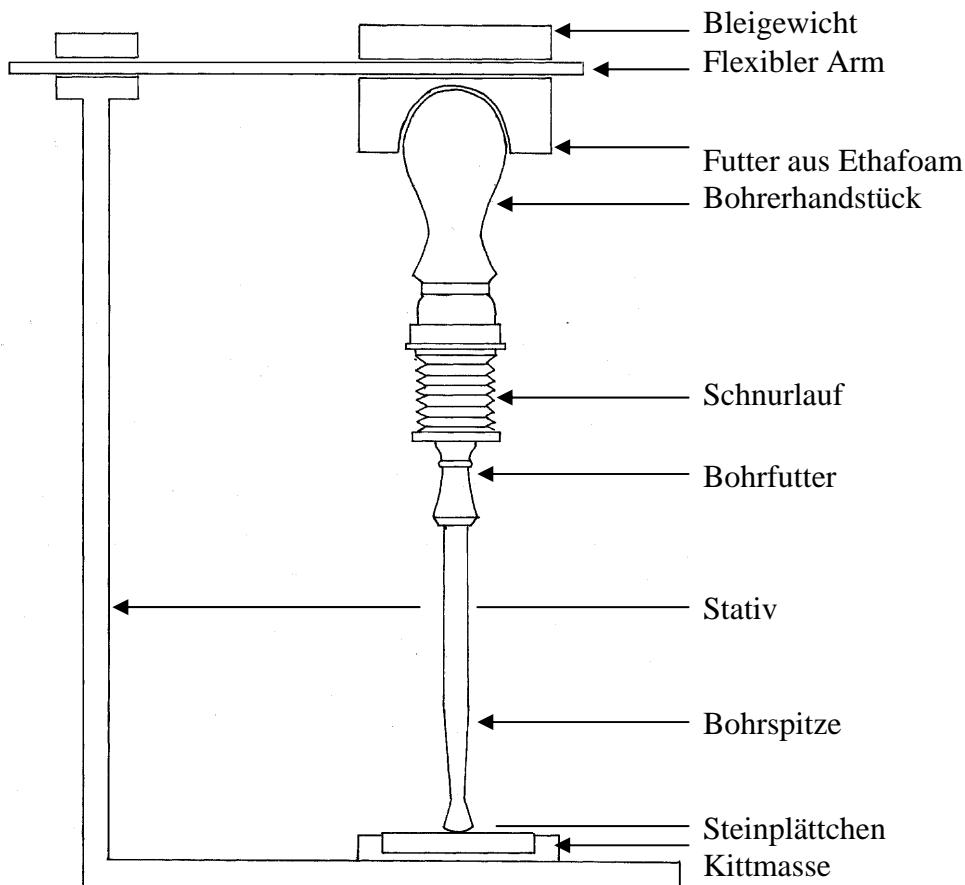


Abb. 2: Schemazeichnung des Fiedelbohrers (Versuchsaufbau)

2. 5. Das Bohren

Um die Bohrer-Umdrehungen pro Minute berechnen zu können, wurden zunächst die Umdrehungen des Bohrers pro Zug gezählt (vier Umdrehungen pro Zug). Die Zahl wurde multipliziert mit den Zügen, die im Schnitt pro Minute ausgeführt wurden (25 Züge pro Minute). Dies ergab die Summe von 100 Bohrer-Umdrehungen. Beim Ausführen der

Bohrungen wurden alle Züge laut mitgezählt, was eine erstaunlich gleichmäßige Bohrleistung ermöglichte. Es wurde ohne Wasser gebohrt. Bei Versuchen in Lintong stellte sich heraus, dass man die Bohrzeit um etwa ein Drittel verkürzen kann, wenn man mit Wasser bohrt (siehe Abb. 3). Der Druck beim Bohren und somit die Bohrleistung kann erheblich erhöht werden, indem man den Kopf auf den Bohrer stützt (Abb. 4).

2. 6. Ergebnisse und Interpretation

Bohrerform	Material	Druck	Durchbohrtes Material	Bohrzeit je Loch Ø
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	900 g	Kalkstein, parallel zur Schichtung	5 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, parallel zur Schichtung	3 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	3.43 min
Moderner Steinbohrer; spitz, gedreht	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	5.25 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Bronze CuSn8	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	Nach 15 Minuten Spitze sehr stark abgenutzt; Loch ca. 0,5 mm tief

Es wird ersichtlich, dass die Bohrleistung stark von dem beim Bohren ausgeübten Druck abhängt - je stärker der Druck, desto größer ist die Bohrleistung bei gleicher Umdrehungszahl pro Minute. Ist der Druck jedoch zu stark, bricht der Lochrand auf der Rückseite des Plättchens aus. Je höher die Umdrehungszahl pro Minute, desto größer ist die Bohrleistung. Eine Optimierung der Bohrleistung kann also erreicht werden, indem der Druck jeweils angepasst wird und der Bogen möglichst schnell hin und her bewegt wird.

Das Bohren eines Loches in Kalkstein senkrecht zur Schichtung, so wie bei den Originalplättchen der Fall, dauert länger als das Bohren eines Loches parallel zur Schichtung (3.42 min im Gegensatz zu 3 min).

Interessanterweise erzielt der moderne Steinbohrer aus gehärtetem Werkzeugstahl eine weniger gute Bohrleistung als die handgefertigten beitelförmigen Exemplare. Für den Vergleich wurde der moderne Bohrer im Bohrfutter des Fiedelbohrers verkeilt und in gleicher Weise wie die anderen Spitzen angewendet. Da die Schneide des modernen Bohrers nur einseitig geschärft ist, kann der Bohrer eigentlich nur in einer Richtung betrieben werden. Damit ein Vergleich angestellt werden kann, wurde die erreichte Bohrzeit durch zwei geteilt. Eine Abnutzung der handgefertigten Bohrer (Werkzeugstahl, beitelförmige Spitze) ist nach etwa 15 Löchern zu bemerken - die Schneide ist spürbar stumpfer. Auf die Bohrleistung wirkt sich dies jedoch nicht messbar aus. Selbst nach 50 Löchern (dies entspricht einem Dauerbetrieb von etwa drei Stunden) braucht man im Durchschnitt nicht länger, um ein Loch zu bohren (etwa 3.40 min). Im Gegensatz dazu ist der Bronzebohrer nach kürzester Zeit sehr stark abgenutzt. Nach einer Viertelstunde ist der Bohrer lediglich etwa 0,5 mm in den Kalkstein vorgedrungen, die Spitze ist stark abgerieben und entspricht ihrer Form nun annähernd dem modernen Steinbohrer (spitz zulaufend, siehe Abb. 1). Ein Bohrer aus dieser Bronzelegierung ist für das Bohren in Kalkstein offensichtlich ungeeignet, die Bohrungen wurden wohl mit ziemlicher Sicherheit mit einem Eisenbohrer ausgeführt.

In den Steinplättchen wurden runde und polygonale Löcher entdeckt; diese Lochformen konnten im Versuch reproduziert werden (siehe Abb. 5). Die Versuche ergaben, dass ein rundes Loch entsteht, wenn man entweder mit einer Bohrerspitze gleich welcher Form in eine Richtung drehend bohrt, oder aber mit einer spitz zulaufenden Bohrerspitze, die sich nicht nach oben hin verjüngt. Geht man davon aus, dass die Löcher in der „Fiedeltechnik“, also vor und zurück drehend, gebohrt wurden, kann daraus geschlossen werden, dass die runden Löcher wohl in Verwendung einer spitz zulaufenden, sich nicht verjüngenden Bohrerspitze (ähnlich moderner Steinbohrer) entstanden sind.

Polygonale Löcher wurden wahrscheinlich mit einer einschneidigen Bohrerspitze hergestellt. Es stellte sich in den Versuchen heraus, dass die Anzahl der „Ecken“ des Lochs mit der Anzahl der Umdrehungen der Bohrerspitze pro Bogenzug zusammenhängt. Im Falle eines dreieckigen Lochs z. B. beschreibt der Bohrer drei Umdrehungen in eine Richtung (Bogen bewegt sich vor) und drei Umdrehungen in die andere Richtung (Bogen bewegt sich zurück).

3. Literurnachweis

Bucher, Sandra

Vorläufiger Zwischenbericht 2002, Stone Armour, Untersuchungen zur Arbeitstechnologie, unveröffentlichter interner Bericht des BLfD, 2002.

Hangleiter, H.M., Jägers, Elisabeth, Jägers, Erhard,

Flüchtige Bindemittel - Teil 1: Anwendungen, Teil 2: Materialien und Materialeigenschaften, in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung (2/1995): 385-392.

Wagner, B. Donald

Iron and Steel in Ancient China , in: Handbuch der Orientalistik, Bd. 9, Vierte Abteilung, China, E. J. Brill (ed.), Leiden (1993).

4 Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik



Abb. 1:
Verwendete Bohrerformen; von oben:

- moderner Steinbohrer aus gehärtetem Werkzeugstahl,
- abgenutzter Bronzebohrer (Form ursprünglich wie unterer Bohrer),
- Bohrer aus Werkzeugstahl nach historischem Vorbild.



Abb. 5:
Ergebnis der Bohrversuche:
Runde und polygonale Löcher (in diesem Fall
dreieckige), missglückter Versuch einer Bohrung
mit dem Bronzebohrer



Abb. 3:
Bohren mit Wasser
(Lintong)

Bronze birds: material, corrosion products, painting technique – analyses 2002

C. Blaensdorf

In 1999 /2000 another pit with burial gifts for Qin Shihuang was discovered. The pit called 0007 is located 1.5 km north of the north-western corner of the outer wall around the tumulus. It is the pit with the largest distance to the centre of the burial complex known so far. The pit was discovered accidentally by a peasant who was digging a grave.

Since 2001 large parts of the F-shaped pit have been unearthed. The pit contains an underground river with at least 23 bronze waterfowls, such as swans, geese and cranes. In a side arm of the pit eleven terracotta figures have been found. They are kneeling with the right arm lifted or sitting bent forward with their legs stretched out. The figures had been positioned in small niches above a wood-paved “canal”. It is still not clear what they were doing and what they represent.

The floor of the pit was laid out with wooden beams. In the part that represents a river, wooden benches are arranged around the water-filled centre. The waterfowls were standing on these benches. The walls were also panelled with wooden beams. The roof was also made of wood.

The pit was severely damaged by the pillaging rebels in 206 BC: All wooden parts are charred, the surfaces of the walls have turned red and most of the terracotta fragments are also red from the additional firing. Before the arson, the invaders pushed the figures down into the canal and broke them in many small pieces. They also knocked over the bronze birds. Imprints of bare feet and shoes have been found in the mud of the underground river: Obviously thieves tried to steal the bronze birds. They dropped one of the life-size cranes after only some meters. Maybe it was too heavy. Larger areas of the “underground river” part of the pit are empty. The middle part was destroyed long time ago by the nearby stream that changes its course – as many rivers in the area – from time to time.

The bronze birds are life-size or slightly larger than that (height of crane: 1.5 m). Their bodies are cast and partly have a thickness of about 2 cm or more. Some details as eyes, beak and feet are elaborated with fine decorations. All birds had been painted with a thick pigment layer.

The bronze birds have been damaged by the fire and the storage in the wet soil for 2200 years. Feet, necks, beaks and base slabs are broken. Thin parts as the legs of the crane bent. All birds show severe problems of corrosion: At some of them, there seems almost no metal core left. The polychromy is reduced and missing on the very damaged birds. Smaller parts of a well-preserved crane survived the excavation and cleaning of the surface.

Meanwhile all birds and all terracotta figures have been taken out of the pit and. Conservation and restoration is carried out, partly in the archaeological institute and partly in the workshops of the Museum of the Terracotta Army. The German project partners are involved only in material determination, but not in the conservation work.

1 Determination of the metal composition¹

In October 2002 several cross sections of corroded bronze were taken to Germany for investigation. Two of them contain particles of non-corroded material. On sample 3/02 the alloy could be characterised:

Energy dispersive analysis by means of a scanning electron microscope (SEM-EDX): The cross section was compared with a German material standard (tin bronze with zinc and lead)². Though the alloy composition was not strictly homogeneous it can be characterised as a pure tin bronze, i.e. it consists of copper and tin only, lead and zinc are below the detection limits of our SEM-EDX (lead < 0,3 percent, zinc < 0,7 %). Roughly estimated the overall chemical composition should be close to CuSn8, i.e. a tin bronze consisting of about 92% copper and about 8 % tin.

The *metallographic cross section* reveals a texture which is embrittled to a large extent. The grain structure has begun to dissolve. Green and red corrosion products have penetrated into a complex tunnel system of grain boundary cavities and are sometimes clustered around small lead globules situated along the grain boundary lines as well.

This extremely high degree of embrittlement and intercrystalline corrosion might be attributed to high age or to some kind of shock (mechanical, thermal) influence.

The copper oxide crystals (Cuprite, Cu₂O) which look brown in plain daylight and blood red in the polarised light are well crystallised, a fact which might also be interpreted as an indication for a considerable age of the sample.

2 Determination of corrosion products

In January 2002, the Chinese experts brought of the bronze birds four samples to Munich. The samples have been collected inside the pit no. 7. The exact position is known for two of the samples (B-001 and B-003/02), a documentation or description for the taking of the samples does not exist. The samples comprise solid particles of corrosion products (B-001/02) and three samples of powdery material (B-002, B-003 and B-004/02).

B-001/02: The particles collected for the sample come from the inside of the body of a crane. There are four bigger particles with a size of ca. 1 x 1.5 cm and a thickness of 2-3 mm, one smaller of ca. 3 x 3 x 2 mm and isolated small flakes. The bigger particles show a distinct layer structure with a wavy surface. Under the microscope green crystals in the shape of needles, slabs and blocks and several blue crystals can be identified, growing on the flat sides of the particles (fig. 2). The (fracture ?) edges of two of the particles show reddish-brown and green stripes corresponding to the layer structure visible on the sides. The brown layers are protruding (fig. 1).

The isolated particles are green flakes, bright blue particles and single black needles.

B-002/02 is a green powder, collected from the soil around the base slab of one bird (exact position unknown).

B-003/02 are flakes from a white polychromy preserved in small areas of a cranes' feathers.

B-004/02 is a lump of blue powdery material, also collected from the soil (exact position unknown).

¹ Carried out by Martin Mach, May 2003

² Standard "Rg7" provided by Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin, Germany.

As investigation methods PLM (polarised light microscopy), XRD (x-ray diffraction) and SEM-EDX have been used:³

<i>Sample no.</i>	<i>description</i>	<i>methods of analysis</i>
B-001/02	pit no. 7, corrosion fragments from inside of a bird green with a little blue; aggregates of needles and slabs; fracture edge: layer with green and reddish brown stripes	PLM: prep. no. 11 and 14 XRD EDX (XRD and EDX: same particle)
B-002/02	pit no. 7, corrosion powder from one of the birds, collected around one base slab, green, a little shiny	PLM: prep. no. 15 XRD EDX
B-003/02	pit no. 7, white pigment from a bird's feather, white or light pink	PLM: prep. no. 9 XRD
B-004/02	pit no. 7, piece of blue pigment or corrosion product (?) from one bird, collected from the soil, blue and green	PLM: prep. no. 16 XRD EDX

Table. 1. Samples and method of analysis

Results of the analyses

The reddish, green and blue particles are products of corrosion of the bronze. At least on the visible surfaces there are no remnants of the original bronze left. Probably the samples do not contain non-corroded material.

B-001/02: The layers of the samples can be explained as a consequence of the structure of the bronze sheeted in thin layers parallel to the surface. This structure was already observed on other bronze objects and might be caused by the cooling of the metal after the casting, resulting in layers and micro-cracks. The brownish layers, visible on the (fracture ?) edges, can be interpreted as the remnants of the bronze while the green layers represent the cracks.

The brownish layers consist of cuprite (Cu_2O). In some areas also tin (Sn) was determined, with a quantity of about 3-4 %. Lead (Pb) was not detected, the content could be below 3 or 4 % (i.e. below the sensitivity limit of the EDX). The cuprite layer is interspersed with green crystals (atacamite and brochantite), so probably it is totally corroded. The composition of the original bronze alloy is not known yet.

The green layer consists of two copper salts: Next to the brown-red cuprite there is a thin layer of brochantite ($\text{Cu}[(\text{OH})_6\text{SO}_4]$), the thicker central part of the green layer consists of atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). The needle-shaped crystals of the atacamite are very well visible. No malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) was found. According to the semi-quantitative analysis with XRD the surface of the small particle from B-001/02 contains 68 % cuprite, 20 % brochantite, 9 % atacamite and 3 % malachite.

A black needle found in the sample box consisted of cuprite (Cu_2O) covered with tenorite (CuO) on the surface). Cuprite and tenorite also are found together in copper deposits; the cuprite can oxidise to tenorite on the surface, so the cuprite turns black.

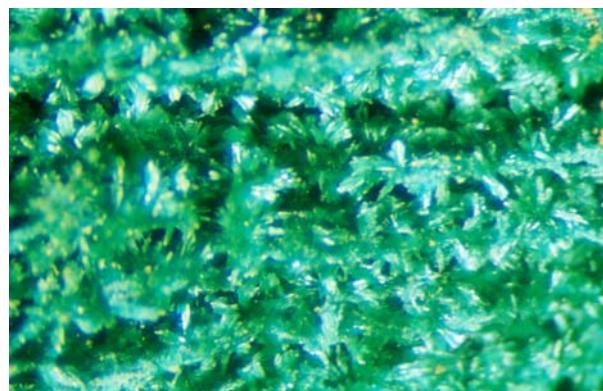
A small blue particle from the same sample was identified as azurite with spots of brochantite needles by EDX. Azurite was also determined with PLM on a blue particle.

It seems surprising that azurite was detected, but only very little malachite, because these minerals very often are found together. It might depend on the properties of the environment if brochantite (i.e. copper sulfate), atacamite (copper chloride) or malachite (copper carbonate) is formed.

³ PLM: Blaensdorf, Xia Yin; Jan. 31, 2002; XRD, (RFA): Tucic, Feb. 5, 2002; SEM-EDX: Rapp, Geological Institute of LMU; Feb. 7, 2002.



Fig.1. B-001/02: particle with visible layer structure (red and green) on the fracture edge, 8.0x magnified



B-001/02: detail of the green needles, surface of a particle from B-001/02, 12.8x magnified

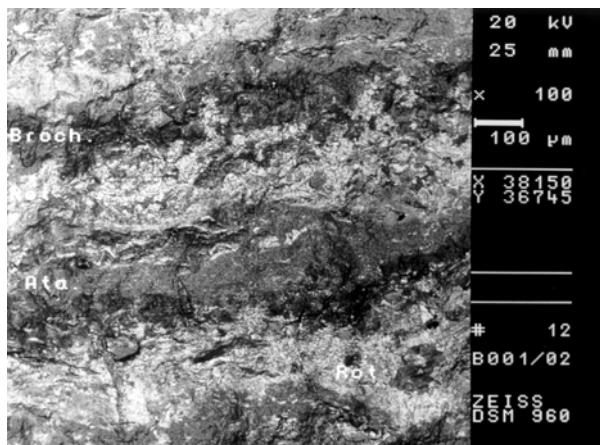


Fig. 3. B-001/02: layer structure of fracture edge under SEM

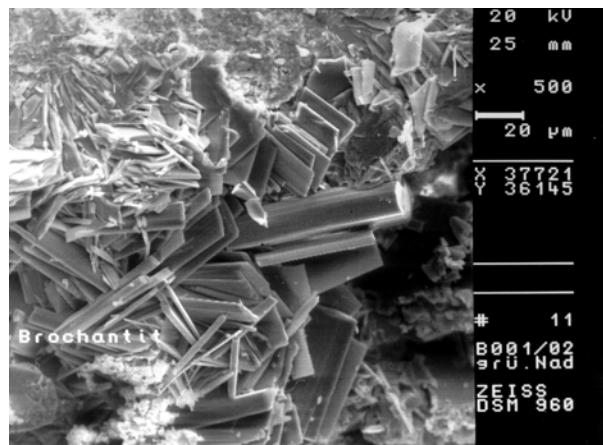


Fig. 4: B-001/02: Brochantite needles on the surface

B-002/02: The powder sample consists of malachite. With XRD also quartz, feldspar and mica could be determine, which come from the surrounding soil. (Components of the soil - in changing quantities - can be found in all samples from the birds and other burial objects).

Under transmitted light at 400x magnification different shapes are visible: there are fibrous particles, needle-shaped particles and clusters of small rounded particles. The fibrous particles are bluish green while the rounded are rather yellow-green and paler. The different shapes could also be detected with SEM. All particles are malachite. The different colours could be a consequence of the number of OH-groups (more OH-groups > more intense colour). The fibrous particles look unusual for malachite, but have been found in another samples of bronze corrosion already.

It would be necessary to know the exact position of the samples to understand why the samples B-001/02 and B-003/02 differ so much in composition.



Fig. 5. B-002/02, prep. no. 15, transmitted polarised light, 100x magnified: Malachite in various shapes including "banana"-shaped fibrous particles

The blue powder of the sample B-004/02 consist of azurite. There is also a lot of soil in the sample. The SEM showed that the azurite was not used as a pigment, but is a corrosion product: There are areas with crystals growing inside small void. If the material had been used as pigment, these structures would have been crushed during grinding of the pigment. The larger crystals measure about 20 µm in length. There are some particles of a lighter colour in the powder: They could be azurite or malachite (no difference in the EDX).

3 Determination of painting materials

The pigment layer of the birds is mainly lost or very reduced. Only on one feather of a crane the original surface is still visible. This feather shows that the pigment layer was applied in a thick layer. The surface was structured imitating the feather structure that is not designed in the bronze. A similar surface design with polychromy is also visible on parts of the bronze chariots: On the shield from chariot no. 1, the white is applied in little dot giving a relief to the smooth bronze surface. The treatment of the pigment layer is like a pastiglia decoration (three dimensional decoration created with priming layer).

In the only sample analysed so far (B-003/02), the white pigment from the cranes' feather (B-003/02) could be identified as bone white (hydroxyl apatite). The particles are very fine, much finer than in the incarnation layers of warriors from pit no. 2 (analyses of the year 2002). The material could be identified using PLM; the result was confirmed by XRD.

4 Conclusion

The alloy of the birds is a tin-bronze with about 92 % copper and very low quantities of zinc and lead. In one cross section, the metal core shows a severe embrittlement caused by mechanical or thermal influence.

The bronze is corroded to a large extent. As corrosion products copper carbonates (malachite, azurite), copper sulfate (brochantite) and copper chlorite (atacamite) could be identified. In the samples no remains of the original surface could be detected. The red cuprite layer(s) do not come from an artificial patina, but are corrosion products. An elaborate treatment of the surfaces with patina seems not very probable as all surfaces were painted.

The only pigment that could be identified so far is bone white from a white paint layer. All blue, green and red particles, found in the samples, come from corrosion layers. Black particles originate from the charred wood. Partly the cell structure is still visible.

The remnants of polychromy on one of the cranes show that the pigment layer not only coloured the birds, but also served as detail modelling of the surface. The structure of the feathers was depicted realistically with the impasto of brush strokes.

Most of the examined samples could not be located exactly, a detailed description is still missing. Therefore a more detailed interpretation is not possible in the moment.

For a relevant statement about the used pigments more analyses are necessary.

Appendix

Determination of corrosion products (and pigments) from the bronze birds in pit no. 7, January/February 2002

sample no.	Prep. no.	description	analysis with PLM	XRD	SEM-EDX
B-001/02	11	blue particle in the green corrosion	- azurite (?)		blue particle with green spots: blue: azurite, green (needles) brochantite
B-001/02	14	green particle from the corrosion material	green and green blue, n>1.662: malachite ?	semi-quantitative: 68 % cuprite, 20 % brochantite, 9 % atacamite, 3 % malachite	red layer: Cu ₂ O, interspersed with brochantite and atacamite, containing Cu, Sn (3-4 %), completely corroded, green layer next to red: brochantite (Cu[(OH) ₆ /SO ₄]), green layer, central area: acamite (Cu ₂ (OH) ₃ Cl) black needle: cuprite (Cu ₂ O) covered with black tenorite (CuO)
B-002/02	15	green powder from corrosion of bird	- green-brown rounded particles; bluish green fibrous particles (like natural fibres), n > 1.662 - brown to black (isotropic ?, charcoal ?)	semi-quantitative: 65 % malachite, 25 % quartz, 8 % orthoclase, 2 % muscovite	Cu, O, C > malachite; (needles, fibrous particles and clusters of rounded particles: same result; number of OH-groups influences colours)
B-003/02	9	white polychromy	- bone white, very fine - 1 blue particle	semi-quantitative: 61 % hydroxyapatite, 27 % malachite, 12 % quartz	
B-003/02	10	green particle adhering to the white	- malachite		
B-004/02	16	mixture of green and blue	rounded, blue and green, n> 1.662, CF: no red: does not look like azurite	semi-quantitative: 70 % azurite, 23 % quartz, 7 % albite	blue: Cu > azurite; big particles: ca. 20 µm; crystals growing inside a void > corrosion, no pigment; particles of lighter colour: azurite or malachite soil: biotite (Fe, K) and others (no detailed analyses)