

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

Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege  
Ref. Z V, Zentrallabor  
München

## **Schlussbericht 2003**

**„Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien  
für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China“  
BMBF - Bundesministerium für Bildung und Forschung  
Förderkennzeichen 01GWS017/4**

## ***Final Report 2003***

***“Testing and Optimising Conservation Technologies for the  
Preservation of Cultural Heritage of the  
Shaanxi Province, PR China“  
Federal Ministry for Education and Research  
Project number 01GWS017/4***

Partner der Zusammenarbeit / *Project partners:*

Museum der Terrakottaarmee, Lintong / Shaanxi, VR China

Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, München

Ludwig-Maximilians Universität Munich, Department Chemie, Organische Chemie

Kryo-SEM und Mikrobiologie, Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen

AG Angewandte Optik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg



## Contents

Interim Report 2003 .....	3
Summary on the events in the years of 2003; Publications and papers .....	9

## Conservation of the Polychromy and Terracotta

New test series to replace PU by acrylic dispersions in the “PEG method” (C. Blaensdorf, D. Bathelt, Rong Bo) .....	13
Glossy spots – when and where do they appear, what causes them and how is it possible to avoid them (D. Bathelt, C. Blänsdorf, Zhang Shangxin) .....	21
Untersuchungen zum Vergleich verschiedener Festiger mittels ESPI (A. El Jarad) ...	25
Tests to reduce the formation of glossy spots by extracting not polymerised consolidant (monomer /cross linkers) from fragments treated with „Plex 6803-1“ in 2003 (C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, Zhang Shangxin) .....	45
Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität bei Strahlungsbelastung der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente (D. Bathelt, C. Blänsdorf).....	51
Workshop on assembling and glueing broken terracotta statues, Munich, Oct. 6 –16, 2003 (C. Blänsdorf, S. Steinegger).....	57
Workshop on air-brush cleaning of fracture edges and polychrome surface of terracotta fragments from the Terracotta Army (C. Blaensdorf, C. v. Bieberstein).....	65

## Investigations on the Conservation of the Pits /Earth Structures

Erdstrukturen in den Gruben der Terrakottaarmee in Lintong und ihre Schadensproblematik (Rupert Utz).....	71
Laboruntersuchungen zur Wirkung modifizierter chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger (F300E) auf die Originalstampferde von Lintong (Rupert Utz).....	95

## Stone armour

Improved excavation method with cyclododecane (Sandra Bucher).....	155
Script Working Stay Munich 2003 – Volatile Binding Media in Restoration (Sandra Bucher).....	161

Festigungsversuche gebrannter Kalksteinplättchen (Sandra Bucher) .....	169
Porenradienverteilung (Quecksilberporosimetrie) (Sandra Bucher) .....	185
 <b>Bronze birds</b>	
Analyses of composition, corrosion products and pigments of the bronze birds from pit 0007 – summary of results 2002 and 2003 (C. Blaensdorf).....	187
 <b>Travel Reports and Work Stays</b>	
Bericht über die Dienstreise nach China, 17. bis 31. März 2003 (Prolongation of the project and exhibition 2006) (C. Blaensdorf) .....	201
Summary on the working visit 2003 in Munich (Rong Bo, Zhang Shangxin, Liu Jiangwei, Yan Shumei).....	215
Summary on the work stay of the Chinese colleagues in Munich, Sept. 20 to Nov. 25, 2003 (C. Blänsdorf).....	221
New furnishing and equipment of laboratory and workshop rooms in the Laboratory Building of the Museum of the Terracotta Army (C. Blaensdorf, Rong Bo).....	227

**ZWISCHENBERICHT FÜR DEN ZEITRAUM: 01.01.03 BIS 31.12.03**

Förderkennzeichen: 01GWS017

Abgabetermin: 30. 06. 2004

Vorhaben:

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

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

1. Personelle Veränderungen

Innerhalb des Jahres 2003 haben keine personellen Veränderungen stattgefunden. Herr Rupert Utz hat zum 31. 12. 2003 das Projekt verlassen.

2. Besuch der deutschen Delegation in China, 17. bis 31. März 2003

Vom 20. bis 28. März fanden in Xi'an und in Beijing Besprechungen zu der für 2006 in Bonn geplanten Ausstellung statt, an der Vertreter des BMBF, der KAH Bonn, der TU Darmstadt, des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz und des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege teilnahmen. In den Tagen vor dem Treffen in Xi'an bestand für die Vertreter aus München die Möglichkeit, verschiedene Institutionen in Beijing zu besuchen, darunter die *School of Archaeology and Museology* der Beijing Universität (Beijing Daxue)/Arthur Sackler Museum. Die Professoren der Universität sind daran interessiert, eine intensive Zusammenarbeit in der Ausbildung von Studenten aufzubauen.

In Lintong wurden die in den letzten Jahren behandelten Fragmente der Terrakottakrieger begutachtet und der Fortschritt der Ausgrabungen begutachtet. Mittlerweile sind zwei weitere kniende Bogenschützen konserviert worden. Die Farbfassung ist allerdings wegen der zu schnell fortgeschrittenen Austrocknung nicht gut erhalten und hat auch während der Ausgrabung deutlich gelitten. Die ersten der neu ausgegrabenen Bronzevögel werden ebenfalls in den Werkstätten des Museums bearbeitet. Fragestellungen der Korrosion und Möglichkeiten der Oberflächenbehandlung wurden diskutiert. Auf beiden Seiten besteht Einigkeit, dass man bei den stark korrodierten Vögeln die Korrosionsschichten nicht entfernen soll, da darunter keine originalen Oberflächen mehr erhalten sind.

3. Arbeitsaufenthalt in Lintong

Der für Frühjahr geplante Arbeitsaufenthalt entfiel, weil auf Wunsch der Chinesen alle geplanten Reisen von und nach China wegen SARS abgesagt, bzw. abgebrochen wurden. Deswegen fand im Jahr 2003 kein Arbeitsaufenthalt in China statt.

4. Arbeitsaufenthalt der chinesischen Kollegen vom Museum der Terrakottaarmee

Die chinesischen Kollegen Hr. Ron Bo, Hr. Zhang Shangxin und Hr. Liu Jiangwei und Fr. Yan Shumei kamen für 10 Wochen nach München (20. 9. – 25. 11. 2003). Die Schwerpunkte des diesjährigen Aufenthalts lagen auf dem Zusammensetzen der Terrakottafragmente, der Festigung der Polychromie und Bergungsverfahren für die Steinpanzer. Es wurden auch Untersuchungen an den Korrosionsprodukten der Bronzevögel und den Pigmenten ihrer Farbfassung durchgeführt.

Daneben fanden verschiedene Exkursionen statt, darunter die Teilnahme der Jahrestagung des Restauratorenverbands in Düsseldorf, ein Besuch der Kooperationspartner im Römisch-Germanischen Zentralmuseum in Mainz und die Teilnahme an der Eröffnung der Ausstellung „Schätze der Himmelssöhne“ in der Bundeskunsthalle Bonn. In Dresden führten Ann Drexler und Christoph Herm vom Studiengang Konservierung an der Hochschule für Bildende Künste die Gruppe durch das Labor und einige der restauratorischen Abteilungen. Weiterhin bestand für die chinesischen Kollegen die Möglichkeit, einen Englischkurs zu besuchen.

5. Arbeiten zu kunsthistorischen und kunsttechnologischen Fragestellungen

Untersuchungen zu kunsttechnologischen Fragen konzentrierten sich im Jahr 2003 auf die Bronzevögel aus Grube K0007. Seit 2002 wurden insgesamt 25 Proben des Metalls, der Korrosionsschichten und der Pigmentschicht untersucht. Die Art der Kupferkorrosionsprodukte ist vor allem für die Konservierung wichtig und gibt Aufschluss über die Reaktionsbedingungen, die im Boden herrschten.

An zwei Proben, die vermutlich von zwei der Kraniche stammen, war der ursprüngliche Gusskern noch erhalten und konnte in Hinblick auf die Legierung (halb-quantitativ) untersucht werden. Die Bronzevögel sind mit

verlorenen Formen gegossen, Teile der Gusskerne sind im Inneren der Vögel in den Teilen mit kleinem Durchmesser (Hälsa, Beine) erhalten. Die Gusstechnik ist bislang noch nicht eingehend untersucht. Schon zu Beginn der Shang-Zeit (16.- 11. Jh.) war die Herstellung von Kupferlegierungen bekannt, im 14. Jh. v. Chr. war der Bronzeguss bereits hochentwickelt und technologisch ausgereift. Im Buch *Kao gong ji* (The Artificers' records) aus der Zeit der Frühlings- und Herbstperiode (771-481) werden die Maßverhältnisse für Kupfer und Zinn für sechs Legierungen angegeben, aus denen sich Gebrauchgegenstände, Waffen, Spiegel und Glocken gießen lassen. Der höchste Zinngehalt findet sich bei Pfeilspitzen, die extrem hart sein sollten, und bei Spiegeln. In chinesischen Berichten sind eine Reihe von Analysen von verschiedenen Bronzeobjekten aus der Grabanlage des Qin Shihuang publiziert. Die Zinngehalte liegen dabei bei 6-13 %, bei den funktionsfähigen Waffen bei über 13-19 % und den Pfeilspitzen bei über deutlich 20 %. Analysen von Bronzestatuen der Qin-Zeit sind nicht publiziert. Die Untersuchungen an den Bronzenvögeln ergab einen Zinngehalt von 8 % mit nur geringen Anteilen von Blei, Zink und Eisen.

Die Farbschicht war sehr dick aufgetragen. Die Federstruktur war in der noch feuchten, offensichtlich hochviskosen Farbe mit Pinseln modelliert, d.h. erst in der Bemalung wurde die Form der Oberfläche perfekt. Erstaunlicherweise sind die Bronzeoberflächen trotzdem fein ausgearbeitet, geglättet und, zumindest an Teilen wie den Füßen auch patiniert (Schwefelpatinierung). Ähnliche Modellierungen in der Farbschicht finden sich auch an den Bronzekutschen (Pünktchenmuster auf den weißen Flächen des Schildes, Pünktchenstruktur eines Jadescheiben (bi-)anhängers des ersten Wagenlenkers). Derartig modellierende Schichten sind in der europäischen Kunst und der mittelalterlichen chinesischen Kunst mit weißer Grundierungsmasse ausgeführt (sog. „Pastiglia“). Interessanterweise ist bei den Funden aus dem Grab Qin Shihuang's immer nur die weiße Farbe zum plastischen Auftrag benutzt worden. Ob es sich auch bei den anderen Beispielen um Knochenweiss handelt, ist nicht analysiert worden.

Die neuesten Untersuchungen zeigen, dass die Bemalung der Kraniche nicht rein weiss war. Es wurden Zusätze von Chinesisch Violett und Chinesisch Blau gefunden, die zu einer farblichen Nuancierung dienen. Noch ist nicht abgeklärt, um welche Unterart von Kranichen es sich handeln soll, doch deutet alles darauf hin, dass auch bei den Bronzenvögeln eine naturgetreue Darstellung angestrebt war. Demnach kommen wohl nur größere Kranicharten in Betracht. Alle in China lebenden Kranicharten sind nicht rein weiss, so dass eine Differenzierung in verschiedene Grautöne, eventuell auch bläuliche und rotbraune Federpartien zu erwarten ist.

#### 6. Untersuchungsschwerpunkt Erde

Die Laborversuchsreihen zur Konservierung der Erde in den Ausgrabungen von Lintong wurden im Sommer 2003 abgeschlossen. Im Zentrum der Versuchsreihen standen die Behandlung der Erde mit Festigungsmitteln auf der Basis von Kieselsäureestern sowie mit quellmindernden, bifunktionalen Tensiden. Die Beständigkeit der Behandlungen im Klimawechsel der Museumshallen wurde über die Modulierung der Feuchtigkeitsbelastungen in Wufi-2D eruiert.

Ergebnisse:

Die Schadensanalysen in den Gruben der Terrakottaarmee legen nahe, dass konservatorische Behandlungsansätze an den Erdoberflächen der Ausgrabungen auf die Reduktion der hygroskopischen Quellung und die Verbesserung der Resistenz gegen mechanische Abrasionen abzielen sollten. Zur Reduktion des hygroskopischen Quellens wurden bifunktionale, kationische Tenside an Erde eingesetzt. Die Formulierungen dieser Tenside, wie sie für vergleichbare Zwecke in der Steinkonservierung angewendet werden, konnten hinsichtlich ihrer Konzentrationen, Molekülgrößen und Reaktionsrückstände verbessert und auf die Anforderung der Erde eingestellt werden. Zusätzlich wurde der Einsatz von Festigungsmitteln auf Basis monomerer Kieselsäureethylester getestet. Beide Methoden und auch die Kombination der Methoden haben keine negative Auswirkung auf das optische Erscheinungsbild der Oberflächen gezeigt.

Die Versuchsreihen zur Untersuchung der Wirkung der vorgestellten Behandlungsmethoden auf die Erde wurden am ungestörten Originalmaterial durchgeführt. Dabei wurde die auf kleine Probenformate und zerstörungsarme Analytik ausgelegte Methodik der Steinkonservierung auf das Material Erde übertragen. Die komplette Erfassung aller relevanten hygrischen und physikalischen Parameter am Originalmaterial und am behandelten Originalmaterial ist beispielgebend in der Konservierung von Erde, die sich bisher zumeist auf Methoden der Bodenmechanik an nachgestellten, großformatigen Proben beschränkt hat. Die gewonnenen Daten aus Ultraschallmessungen, Biegezugprüfungen, Messungen des Dampfdiffusionswiderstandes usw. ermöglichen die Beurteilung des Materials hinsichtlich seiner Anfälligkeit für langfristige Verwitterungsprozesse.

Gestützt auf die umfangreichen Materialdaten aus den Versuchsreihen gelang es, das Schadenspotential der klimatischen Schwankungen für Erdoberflächen in den Gruben der Terrakottaarmee mit und ohne Konservierungsbehandlung abzuschätzen.

Mit Hilfe einer Wufi-2D Modellierung des hygroskopischen Feuchtigkeitstransports im oberflächennahen Bereich behandelter und unbehandelter Erde konnten die Tiefenwirkung der klimatischen Schwankungen im Tages-, Wochen-, Monats- und Jahreszyklus nachgestellt werden. Demnach wird der Feuchtigkeitshaushalt in der Erde von den untersuchten Behandlungen nicht beeinträchtigt. Über die modellierte Tiefenwirkung der Klimawechsel konnte zudem das Spannungspotential der hygrischen Dehnung in der kritischen Zone des

Übergangs von behandelter Oberfläche zur unbehandelten Erde abgeschätzt werden. Daraus ergaben sich für die bearbeiteten Behandlungstypen notwendige Mindesteindringtiefen von zwei bis drei Zentimetern.

Die Untersuchungen zu den Behandlungsmethoden ergaben, dass sich die Behandlung mit Quellminderern nur geringfügig, aber positiv auf die mechanischen Eigenschaften und die Abrasionsresistenz der Erde auswirkt. Die Behandlung erreicht eine Reduktion der hygroskopischen Quellung um über 50% und kann damit das Schädigungspotential von Schwankungen im hygroskopischen Klimabereich erheblich verringern. Die Tenside wirken sich nur auf die Mikroporen der Erde aus. Sie verhindern das Aufschlammern der Erde bei Wasserlagerung und können somit auch zum Schutz der Oberflächen bei direktem Wasserkontakt beitragen. Allerdings reduziert die Behandlung das Austrocknungsverhalten der Erde, so dass eine Anwendung im Außenbereich gründlich geprüft werden sollte. Für die Anforderungen in den Gruben der Terrakottaarmee erscheint dieser Behandlungstyp gut geeignet.

Die Festigungsbehandlung reduziert Teile der Kapillarporosität und verändert damit den Dampfdiffusionswiderstand und die kapillare Wasseraufnahme der Erde. Für die hygrischen Bedingungen in den Gruben der Terrakottaarmee (ohne flüssigen Wasserzutritt) ergeben sich daraus aber keine verwitterungsrelevanten Nachteile.

Hinsichtlich der Festigungswirkung ist die Behandlung sehr erfolgreich. Die strukturelle Stabilisierung des Porenraumes ist stark genug, um die Formstabilität kleinformatiger Säulenproben auch in mehrtägiger Wasserlagerung voll zu gewährleisten. Die Festigungswirkung und die damit erzielte Abrasionsresistenz sollte für die mechanischen Oberflächenbeanspruchungen in den Museumshallen von Lintong bei weitem ausreichen. Aus konservatorischer Sicht hat die Festigungsbehandlung jedoch einen Effekt, der die Nachhaltigkeit dieser Behandlung in Frage stellen könnte. Infolge der Festigung erhöht sich die Quellung innerhalb des hygroskopischen Feuchtigkeitsbereiches um 30 bis 80%. Für die Anwendung in den Museumshallen bedeutet dies, dass der gesteigerten Stabilität gefestigter Oberflächen ein zusätzliches, inneres Spannungspotential entgegenwirkt das langfristig zu Schäden führen kann.

Bei der Kombinationsbehandlung überlagern sich die Effekte der Quellminderung und Festigung. Demzufolge sind die behandelten Proben mechanisch gefestigt, aber ihr hygroskopisches Dehnungspotential bewegt sich auf dem Niveau der unbehandelten Erde.

Wenn man eine irreversible Festigungsbehandlung an den Oberflächen der Ausgrabungen im Museum der Terrakottaarmee haben will, dann erscheint die Methode der Kombinationsbehandlung hinsichtlich ihrer Wirkung und ihrer Nachhaltigkeit sehr vielversprechend.

Für die Untersuchung und Weiterentwicklung der Praxistauglichkeit dieser Behandlungsmethoden ist eine mehrjährige Untersuchung an Testflächen in den Gruben der Terrakottaarmee notwendig.

### 7. Erhaltung der Farbfassung

Die Versuche im Jahr 2003 konzentrierten sich auf zwei Schwerpunkte: die Modifizierung der Acrylatformulierung für die „Elektronenstrahlmethode“ und das Ersetzen des Polyurethans gegen ein Acrylat in der Methode mit PEG 200.

Ziel bei der Modifizierung der Methacrylatformulierung sind die Reduzierung der Risse aufgrund der Versprödung des Materials und die Verhinderung der Bildung nachträglicher Glanzflecken auf der Oberfläche. Hierzu wurden verschiedene Quervernetzer in unterschiedlichen Konzentrationen in der Formulierung getestet. Kürzere Quervernetzer würden im Raumklima schneller verdunsten und so die Gefahr verringern, dass sie nachträglich an der Oberfläche polymerisieren können. Die ersten Versuche zeigten, dass durch den Ersatz des in „Plex 6803-1“ enthaltenen Quervernetzers (Polyethylenglycoldimethacrylat, M= 800) durch einen kurzkettigeren (z.B. Ethylenglycoldimethacrylat) ein elastisch bleibender Film erzeugt werden kann. Dieser Quervernetzer kann ausserdem in geringerem Anteil in der Formulierung eingesetzt werden.

Es wurde auch versucht, den Anteil an HEMA in der Formulierung teilweise durch ein anderes Acrylat zu ersetzen, um den gebildeten Film durch innere Weichmacher zu elastifizieren. Bisherige Versuche zeigten zwar, dass das so entstehende Polymer elastischer ist, die schlechte Mischbarkeit mit Wasser stellt jedoch ein Problem dar, dass den Einsatz am Original ausschließt.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung überschüssigen Festigungsmittels ist die Extraktion nicht polymerisierten Materials nach der Elektronenbestrahlung. Während des Aufenthalts der chinesischen Wissenschaftler im Herbst 2003 wurden weitere Fragmente nach dem bisher verwendeten Verfahren mit „Plex 6803-1“ behandelt und getestet, ob sich das in der Terrakotta verbliebene ungefestigte Material nachträglich durch Wasserkompressen herausziehen lässt. Der Versuch war am Ende des Aufenthalts noch nicht abgeschlossen, und soll von den Chinesen in Lintong fortgesetzt werden.

Für die Methode mit PEG 200 wurden weitere Polyacrylate getestet, die das bisher verwendete Polyurethan ersetzen könnten. Nach dem Vergleich verschiedener Materialien an Prüfkörpern wurden zwei Produkte der Firma BASF („Acronal LR 9001“ und „Acronal LR 6254x“) ausgewählt und an Originalfragmenten getestet. Wenngleich vermutlich die Konzentration zu niedrig war, waren die Ergebnisse insgesamt zufriedenstellend. In

weiteren Tests soll nun der Feststoffgehalt der Klebemittel von 3 auf 5 Gew% erhöht werden, um eine stärkere Klebekraft zu erzielen.

Neun noch nicht behandelte Fragmente verblieben in München und stehen für weitere Tests zur Verfügung.

#### 8. Untersuchungen an gefestigten Fragmenten und Glasträgern mittels Videoholografie (Universität Oldenburg)

Die Messungen mittels Videoholografie dienen einer „Qualitätskontrolle“ gefestigter Qi-Lackschichten hinsichtlich ihrer klimatischen Belastbarkeit. 2003 wurde eine weitere Messserie an behandelten Prüfkörpern durchgeführt, um die Beständigkeit von Methacrylatformulierungen mit modifizierten Quervernetzern im Vergleich zu „Plex 6803-1“ zu untersuchen. Aus organisatorischen Gründen fanden die Untersuchungen am Jahresende statt, da eine neue Serie mit Festigungsmitteln erst in der zweiten Hälfte des Aufenthalts der chinesischen Kollegen (Nov. 2003) möglich war. Weitere Messungen finden gegenwärtig statt, so dass die Auswertung noch nicht abgeschlossen ist.

#### 9. Restaurierung und Konservierung der Steinpanzer

Eines der Schwerpunkte bildete die Optimierung des Bergungsverfahrens eines kompletten Kalksteinpanzers. Die zum Teil stark beschädigten, nicht mehr miteinander verknüpften Plättchen sollen dabei unversehrt aus dem Erdrich gehoben werden, ohne die Anordnung der Einzelteile zu verändern. Bislang war es nicht möglich einen kompletten Panzer mit Verbindungsdrähten zu bergen. Die Kupferdrähte wurden zuerst mechanisch entfernt, bevor man die Plättchen einzeln aus dem Erdrich entnahm und dann durch neue Drähte ersetzte. Mit dieser Methode ging wertvolles Originalmaterial sowie wichtige Informationen zur Beschaffenheit und Herstellungstechnik unwiederbringlich verloren. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren entwickelt, das eine Bergung ohne Materialverlust ermöglicht. Bei ersten Versuchen im Jahr 2002 mit Cyclododecan (CDAN) erfolversprechende Ergebnisse erzielt. CDAN gehört zur Verbindungsklasse der unpolaren gesättigten Kohlenwasserstoffe und ist bei Raumtemperatur fest. Wegen seiner besonderen molekularen Gestalt, d.h. durch seinen relativ hohen Dampfdruck, sublimiert es nach einiger Zeit rückstandslos und ist damit besonders schonend für das empfindliche Objekt. In einem ersten Experiment wurde CDAN mit einer Heißwachspistole auf ein Panzerfragment aufgesprüht und an befestigten Schlaufen vom Boden gehoben. Nach Beendigung der Sublimationszeit - die durch Erhöhung der Raumtemperatur und Luftzirkulation stark verkürzt werden kann - konnte dann die weitere Restaurierung vorgenommen werden. Als problematisch erwies sich, dass der spröde, wachartige Film aus CDAN leicht zum Bruch neigt, was bei der Bergung eines kompletten Panzers (Gewicht ca. 20 kg) zu Schwierigkeiten führen kann. In einem verbesserten Verfahren wird nun die Applikationsart der CDAN - Schmelze modifiziert und zusätzlich durch eine Schicht Polyurethanschaum verstärkt.

Ein anderer Untersuchungsschwerpunkt lag in der strukturellen Festigung der durch Brandeinwirkung geschädigten Kalksteinplättchen. Es läuft eine Versuchsreihe mit verschiedenen Acrylharzen sowie mit silikatischen Bindemitteln. Besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Anwendung von Kieselsäureester (KSE) und dessen Modifikationen. Besonders wichtig in der Steinkonservierung ist der Kieselsäureethylester (bzw. Tetraethylorthosilikat TEOS oder Orthokieselsäuretetraethylester)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ein siliziumorganisches Monomer aus organischen (Ethylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) und anorganischen Bestandteilen ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Dieses wird als flüssiger Mono-Orthokieselsäureester  $\text{Si}(\text{OR})_4$  in den Stein eingebracht. Für die Bildung eines amorphen Kieselgels, das im Porenraum als eine Art „Stützgerüst“ fungiert, muss zuerst eine Hydrolyse und nachfolgend eine Kondensation ermöglicht werden.

Bei den modifizierten Produkten handelt es sich um einen elastifizierten KSE sowie um ein Festigungsmittel mit Haftvermittlern. Bei dem elastifizierten KSE soll die Zusetzung von Weichsegmenten in die Kieselgelstruktur einen weniger spröden und alterungsbeständigeren Film erzeugen. Bei den neu eingesetzten Bausteinen handelt es sich um elastische Polyethergruppen oder bei hydrophoben Kieselgelen um Dimethylsiloxan.

Durch die Elastifizierung kann eine stärkere Haftvermittlung, auch zwischen größeren Fugen und Rissen im Gestein erzielt werden.

KSE-Produkte mit Haftvermittlern wurden speziell für calcitische Gesteine (Marmore, Kalksteine) entwickelt. Allgemein werden Trialkoxysilane mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Polarität dem Festigungsmittel beigegeben.

Alternativ wird die Festigung mit Acrylharzen untersucht. In vorangegangenen In Situ Restaurierungen wurde zur Festigung und Klebung des Kalksteines Paraloid Bze, ein Copolymer aus Methacrylat und Ethylmethacrylat verwendet. Als für die in China extremen Klimabedingungen problematisch erwies sich u.a. dessen niedriger Glasübergangspunkt ( $T_g$ ). Steigt die Temperatur über  $38^\circ\text{C}$ , wird das Polymer weich und verliert die Klebekraft. Aus diesem Grund wurde nun alternativ ein Acrylharz mit geeigneteren Eigenschaften gesucht. Die Auswahl fiel auf ein Poly-butyl-methylacrylat, das in der Kalksteinkonservierung erfolversprechende Ergebnisse erzielte. Zudem liegt dessen  $T_g$  bei  $65^\circ\text{C}$ .

In der Auswertung werden die petrophysikalischen Eigenschaften der gefestigten Proben mit dem frischen

Steinmaterial verglichen, überprüft werden u.a. Wasseraufnahme, hygische Dilatation, thermische Dehnung und Biegezugfestigkeit.

#### 10. Untersuchungen an den Materialien und den Korrosionsprodukten der Bronzevögel

Im März 2003 waren alle Bronzevögel aus der Grube geborgen worden. Sie werden jetzt in den Werkstätten des Archäologischen Instituts restauriert. Mindestens drei der Vögel (zwei Kraniche und eine Gans) befinden sich in den Werkstätten des Museums der Terrakottaarmee. Im Jahr 2003 wurden insgesamt 18 Proben des Metallkörpers und der Pigmente untersucht, die vermutlich überwiegend von zwei der Kraniche stammen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben Aufschluss über die Legierung, typische Korrosionsprodukte und die verwendeten Pigmente der Kaltbemalung. Für gesicherte Aussagen über alle Vögel sind jedoch wesentlich mehr Proben erforderlich. Nach den bisherigen Resultate ist die Legierung eine Zinnbronze mit niedrigem Bleigehalt (7-8 % Zinn, unter 1 % Blei und Zink). Als Korrosionsprodukte wurden rotes Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) als erste Schicht auf der Metalloberfläche gefunden sowie grüne und blaue Kupfercarbonate, Chloride und Sulfatverbindungen (Malachit, Azurit (Cu-carbonate), Atacamit, Paratacamit ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), Nantokit ( $\text{CuCl}$ ), Brochantit ( $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6/\text{SO}_4]$ ) und Digenit ( $\text{CuS}$ )). Die Pigmentschicht ist nur fragmentarisch erhalten und auch bei der Ausgrabung und Freilegung weitgehend verloren gegangen. An einer Probe des Federkleids eines Kranichs wurde Knochenweiß (Hydroxylapatit) nachgewiesen, mit Zusätzen von Chin. Violett (Han Purple, Bariumkupfersilikat).

#### 11. Ausbau der wissenschaftlichen Zusammenarbeit und Kooperation

im März 2003 wurde ein Kontakt zu den Professoren aufgenommen, die an der Beijing Universität Konservierung unterrichten. Diese sind bereits seit Jahren auch in die Konservierungsfragen in Lintong involviert und haben oft die ersten Konzepte für neue Funde erstellt. Von chinesischer Seite besteht großes Interesse an einer engen, intensiven und regelmäßigen Zusammenarbeit mit Austausch von Experten und Vorträgen in Beijing. Zunächst wurde eine informelle Zusammenarbeit vereinbart, die in regelmäßigem Wissensaustausch zwischen einzelnen Mitgliedern auf beiden Seiten besteht.

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

##### Arbeits- und Zeitplan

Der Stand der Arbeiten entspricht den Vorgaben der Vorhabensbeschreibung.

##### Finanzierungsplan

Die Finanzierung der Forschungsarbeiten im Jahr 2003 erfolgte nach den Vorgaben des Finanzierungsplans. Einzelheiten sind in der Jahresabrechnung aufgelistet.

Mit der im Sommer 2003 bewilligten finanziellen Aufstockung konnten wichtige Geräte für das Projekt angeschafft werden. Von besonderer Bedeutung ist vor allem, dass es damit möglich war, die Räume der Werkstätten in Lintong zu sanieren und komplett neu einzurichten. Es wurden insgesamt vier Räume neu ausgestattet, ein Laborraum, ein Arbeitsraum für die Konservierung der Polychromie, ein Arbeitsraum für Steinpanzer und ein Untersuchungsraum mit Mikroskopen. Damit wurde die Infrastruktur der Museumswerkstätten erheblich verbessert.

Für die Projektphase 2004-2006 wurde die Computerbeschaffung für das BLfD vorgezogen.

#### Haben sich die Aussichten für das Erreichen der Vorhabensziele geändert?

Wenn ja, welche Probleme sind entstanden?

Die Vorhabensziele wurden erreicht.

#### Haben sich die Vorhabensziele geändert? Wenn ja, warum?

Die grundsätzlichen Ziele des Vorhabens haben sich nicht geändert. Die Forschungen im Bereich Erdstrukturen, Terrakotta und Polychromie sowie Steinpanzer wurden fortgesetzt. Die Vorhabensbeschreibung ist im Aufstockungsantrag des Projektes 2001 bis 2003 enthalten.

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

- Dissertation von Arne Kraft, Universität Oldenburg 2003: „Speckle-Messtechniken mit unterschiedlicher

Kohärenz zur Diagnostik des mechanischen Verhaltens geschichteter Farbaufträge auf Kulturgütern“

- Dissertation von Rupert Utz, München (geplant 2004): „Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in archäologischen Grabungen am Beispiel des Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi“

Sind für Vorhabensergebnisse

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

Wenn ja, bitte spezifizieren.

trifft nicht zu

Liste eigener Publikationen von Vorhabensergebnissen

(bitte Sonderdruck gemäß Zuwendungsbescheid beifügen)

- H. Langhals, D. Bathelt, „The Restoration of the Largest Archaeological Discovery – a Chemical Problem; Conservation of the Polychromy of the Chinese Terracotta Army in Lintong“, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5854-5859, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5676-6581.

- D. Bathelt, C. Blänsdorf, „PEG, PU und Acrylate – Entwicklung von Konservierungsverfahren für die Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers“, Vortrag auf der Fachtagung „Über die Konservierung und Restaurierung von und mit Kunststoffen“, Bern, 18.- 20. 9. 2003

- C. Blänsdorf, D. Bathelt: Vortragsreihe mit insg. 15 Stunden am Institut für Ostasiatische Kunstgeschichte in Heidelberg über die Forschungs- und Konservierungsarbeiten innerhalb des chin.-dt. Projektes (Schwerpunkt Terrakottaarmee und Lehmfiguren des Shuilu’an)

- Vorträge Rupert Vortrag und wissenschaftlicher Austausch zum Thema Erdkonservierung bei Treffen des Project Terra, September 2003 in Grenoble.

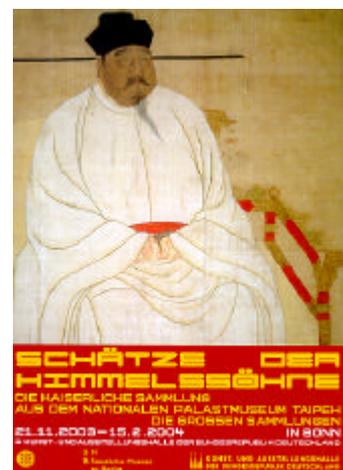
## Summary on events of the years of 2003

- March 17–31 Visit of a German Delegation in China (Prof. Dr. Greipl, Prof. Snethlage, Chen Ganglin, C. Blaensdorf; replacing the 10<sup>th</sup> Steering Committee Meeting) discussion about the exhibition about the results of the co-operation in 2006
- April 7 series of experiments for modification of methacrylates in Dresden
- Sept. 7-21 Mr. Qi Yang and Mr. Liu from the Technical Center come to Munich to participate in a congress on magnetometer prospection in Poland; they present the results of the prospection campaigns in China together with Jörg Fassbinder
- Sept. 18-19 Congress “On the conservation and restoration of and with Plastics”, University Bern; Catharina Blänsdorf and Daniela Bathelt are presenting a paper



- Sept. 20– Nov. 25 Mr. Rong Bo, Mr. Zhang Shangxin, Mrs. Liu Jiangwei and Mrs. Yan Shumei in Munich for a work stay with focus on terracotta gluing, techniques for lifting stone armours from the pit with the help of cyclododecane and conservation of the polychromy of the terracotta statues

- Sept. 29 – Oct. 4 Annual Meeting of German Restorers Association (VDR) in Düsseldorf and visit of the exhibition “Söhne des Himmels” in the KAH Bonn



## Publications, Papers and Lectures

- May/June Catharina Blänsdorf / Daniela Bathelt, lecture on the China project with emphasis on the findings in the tomb area of Qin Shihuang and their conservation as well as the technique and conservation problems of the clay figures in Shuilu'an, in 10 units, Institute for East Asian Art History, University of Heidelberg
- July 8 Prof. Heinz Langhals, lecture at the LMU Munich, department of Chemistry "Die Restaurierung der Tonkriegerarmee des ersten chinesischen Kaisers – ein chemisches Problem"
- Sept. 19 Daniela Bathelt / Catharina Blänsdorf, "PEG, PU und Acrylate - Entwicklung von Konservierungsmethoden für die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers", oral presentation at the conference "On the conservation and restoration of and with plastics" in Bern
- Nov. Heinz Langhals, Daniela Bathelt, "Die Restaurierung des größten archäologischen Fundes – ein chemisches Problem: die Erhaltung der Farbfassungen der chinesischen Terrakotta-Armee in Lintong", *Angewandte Chemie* 2003, 115, 5854-5859
- Dec. 2 Public Lecture by Prof. Langhals, in the LMU Munich, "Die Restaurierung der Tonkriegerarmee des ersten chinesischen Kaisers. Wie kann man den größten archäologischen Fund erhalten?"

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

- April John Komlos, The size of the Chinese terracotta warriors – 3<sup>rd</sup> century BC, *Antiquity* Vol. 77, No. 296, June 2003
- 2003 Chinas Erster Kaiser: Sohn des Himmels, Beherrscher der Erde, in: *Das Grosse Buch der Archäologie*, GEO 2003
- Nov. 27 Philip Ball, Terracotta Army saved from crack up, *Nature*, Science update (internet)  
Salvare l'armata di terracotta cinese, *Scienza* 7, *ulisse.sissa.it*
- Nov. 28 Chemistry helps Save Chinese Terracotta Army, *chemistry.about.com*  
Andy Coghlan, Scientists find ways to preserve Terracotta Warriors, *u-magazine.com*
- Nov. 29 Alexandra Goho: The March of History: Terra-cotta Warriors show their true Colors, *Science News*, Vol. 164, No. 22 (internet)  
Germans to rescue China's terracotta warriors, *teage.com.au*
- Dec. 1 Ingrid Spilde, Leirsoldatenes farge reddet, *forskning.no* (internet)

- Dec. 4            Terraotta Glue, *Guardian unlimited* (internet)
- Dec.             Electron beam saves Chinese army, *spectroscopyNOW.com*
- Dec. 31         Manfred Lindinger, Für Chinas Terrakotta-Armee machen deutsche Chemiker mobil, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, No. 303, p. N 2
- Dec. 31         Geneviève Lüscher, Erste Hilfe für Chinas Terrakotta-Krieger, *Neue Züricher Zeitung*, No. 303, p. 11



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

C. Blaensdorf, D. Bathelt, Rong Bo

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

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

### **Experimental procedure**

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

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

- the material has to be able to penetrate between lacquer and terracotta and into the pigment layer and to “glue” the lacquer to the terracotta
- it has to be miscible with water and PEG 200 in any ratio
- it should stick in a wet environment, if not at 99 % rH, then as soon as the surface starts to dry
- it should not form a glossy film on the surface when used in the preferred “standard method” for the consolidation of the fragments
- it should not change the visual impression, e.g. by discoloration or darkening
- the dispersion should be almost neutral (pH-value around 7)
- the dispersion should not contain any reactive groups which remain reactive inside the polymer structure and could lead to undesirable side effects
- the film should be soluble after hardening (reversibility)
- minimum film formation temperature c. 10 °C
- high flexibility of the film, but no sticky surface
- density c. 1,09 g/cm<sup>3</sup>
- viscosity c. 100 cP (20 °C)
- charging (as the dispersions used up to now) anionic

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

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

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

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

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

Table 1: Acrylic dispersions tested in 2003

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

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

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

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

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

Table 2. Test slabs and tested dispersions

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

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

## Evaluation

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

\*\* sticks immediately after removal of poultice, film formation in wet environment

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

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

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

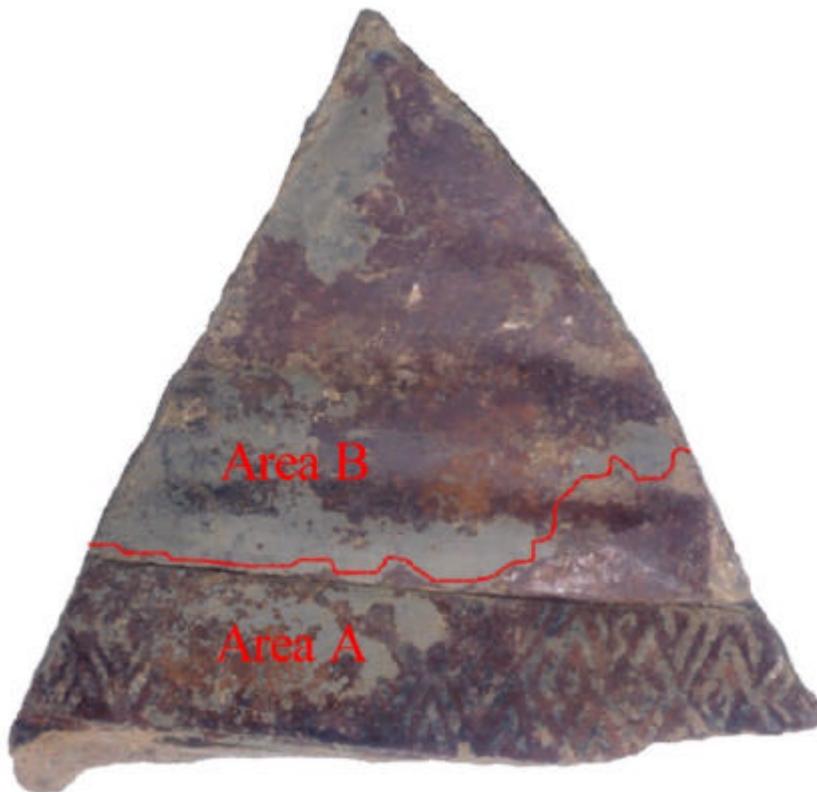


Fig. 1. F-012/03 after removal of the soil from the surface. The surface was divided into two sections:

Area A: Acronal LR 6254x

Area B: Acronal LR 9001

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

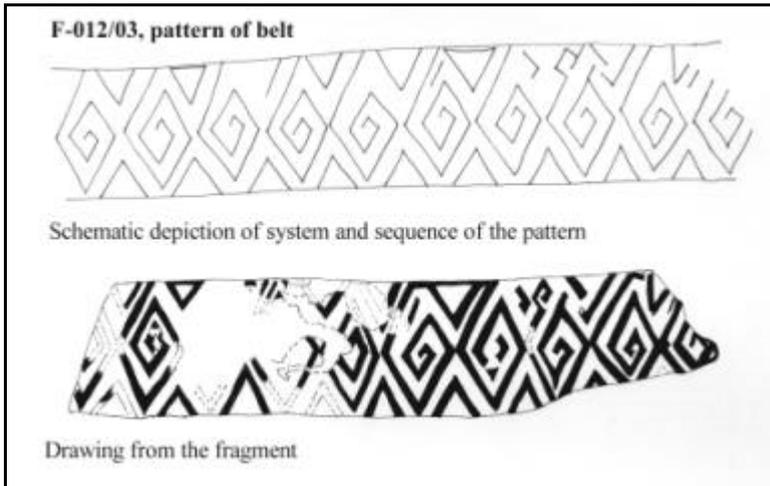


Fig. 2. Pattern on the belt



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



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

## Glossy spots – when and where do they appear, what causes them and how is it possible to avoid them

D. Bathelt, C. Blaensdorf

### Introduction

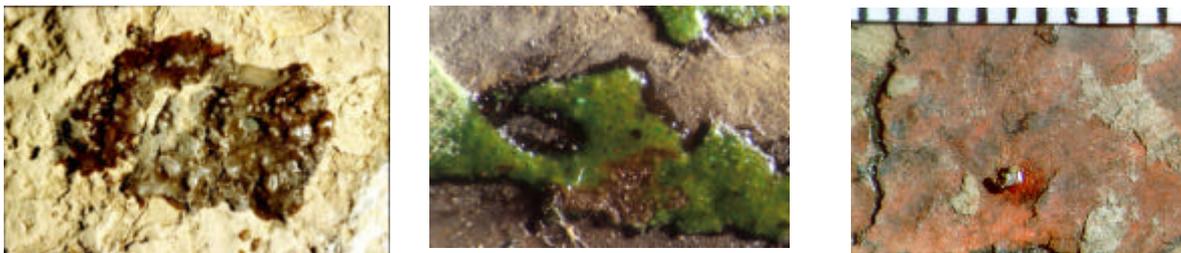
As reported in the annual report 2001/02, several fragments with polychromy had been consolidated using “PLEX 6803-1”, which has been polymerised *in situ* by electron beam irradiation. This treatment was successfully affixing the polychromy to the terracotta leaving the surface matt.

PLEX 6803-1 is a formulation from Röhm & Haas containing 85 % 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA) and 15 % polyethylenglycol (400)-dimethacrylate (PEG-400-DIMA) as crosslinker. This formulation can be polymerised in many different ways using any kind of irradiation or heat in combination with starter. The most useful way for our purposes so far is electron beam irradiation.

Fragments with consolidated polychromy are stored in normal room ambience. The first ones were treated in the year 1998. Up to now, the polychromy is still well adhering but shows glossy spots on the surface. These spots should not occur as they affect the visual appearance.

### Development of shiny spots

The spots become visible some months after irradiation, usually after warm and humid summer periods in Lintong. There is a great effect of the climate as the fragments are stored in room ambience and therefore underlie these influences. The spots form on the surface of the fragment as small glossy and sticky little spots and become bigger and harder by time.



Glossy spots on back side and pigmented surface

### Investigation of substance forming the spots

For consolidation of the polychromy the fragments are soaked with the acrylate-formulation using poultices. Therefore all pores of the fragment get filled with acrylate, but only the region below the surface will be reached by the electron beam. Only there the polymer will be formed; in the remaining bulk of the fragment, the consolidant will stay as monomers or oligomers respectively.

In this condition the monomers are able to migrate through the terracotta. This is most likely in a warm and humid ambience as they occur in the summer periods in Lintong, i.e. during in summer in China. It is noticeable that these glossy spots never occur on the fragments stored in Germany where the climate is much more moderate.

Spots appear on all sides of the fragment, on the backside, i.e. on the fracture edges of the terracotta, as well as on the painted surface. Here it should be stated, that some of the most affected areas are covered with pigments like Han violet ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ), malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) and azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO})_3(\text{OH})_2$ ).

FT-IR clearly shows that the polymer found forming the glossy spots consist of PEG-DIMA and HEMA (see appendix). The peak at 1729 and 1720 clearly show that the system is a ether which in this system can only be achieved by the acrylate.

### **What causes the glossy spots**

When fragments are consolidated with the “EB-method” only, the monomers near the surface, which has been reached by the electron beam, are polymerised. In the remaining bulk of the fragment a lot of unpolymerised and oligomerised methacrylate and dimethacrylate stays as a liquid. This liquid can migrate through the porous structure of the terracotta and reach the surface. On the surface, HEMA can evaporate, but the dimethacrylates cannot. They remain and can polymerise; if there are any copper containing pigments even better for polymerisation. It is known that dimethacrylates can polymerise via metal-catalysis quite easily, especially copper containing substances.

### **How to avoid glossy spots**

In order to avoid these glossy spots, the composition of the consolidant has to be changed. So far, PLEX 6803-1 is used. This formulation consists of 85% HEMA and 15% PEG (550) – DIMA as crosslinker.

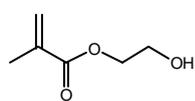
PEG-(550)-DIMA cannot evaporate under the given conditions, it therefore polymerises on the surface of the terracotta. It has to be replaced by a crosslinker which is able to evaporate. Furthermore it should therefore also be used in a lower concentration.

A crosslinker which could solve this problem would need to have a lower boiling point and a higher vapour pressure than PEG-(550)-DIMA. It must be a dimethacrylate in order to be able to crosslink HEMA under the given conditions and it should result in a not too rigid network.

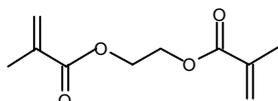
## Changing the composition of the consolidant

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

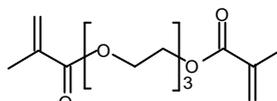
Number	HEMA	EG-DMA	TEG-DMA	PEG-DMA	Consolidant in Water
1	95%	5%			100%
2	90%	10%			100%
3	85%	15%			100%
4	80%	20%			100%
5	95%		5%		100%
6	90%		10%		100%
7	85%		15%		100%
8	80%		20%		100%
9	95%			5%	100%
10	90%			10%	100%
11	85%			15%	100%
12	80%			20%	100%
13	95%	5%			80%
14	90%	10%			80%
15	85%	15%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



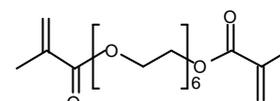
HEMA



EG-DMA



TEG-DMA



PEG-DMA

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

Next to these tests mentioned above, samples of original lacquer flakes have been placed on test slabs modern terracotta and have been treated with new consolidants (30/60/80 %

consolidant, each step 2 days) and irradiated with accelerated electrons (1 MeV, 2mA, 60 kGy).

The consolidants used in this case were the following:

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

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



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

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

# Untersuchung zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI

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

## 1 Einleitung

Dieser Bericht behandelt Untersuchungen zum Verformungsverhalten verschiedener Festigerkombinationen aufgebracht auf Glasträger während eines definierten Feuchteverlaufs der Umgebungsluft in einer Klimakammer. Die Festiger unterscheiden sich zunächst in dem verwendeten Quervernetzer (Ethylenglycoldimethacrylat EG-DMA, Tri- und Polyethylenglycoldimethacrylat TEG-DMA bzw. PEG-DMA) und damit in der Länge der entstehenden Querverbindungen, wobei längere Quervernetzer die Flexibilität des Festigers erhöhen. Ferner wurde bei den Proben der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat HEMA und Wasser variiert. Alle Proben sind unter gleichen Bedingungen (1 MeV, 2 mA, 60 kGy) unter dem Elektronenstrahl gehärtet worden. Die genaue Liste der Proben ist im Anhang A zu finden. Während der Messungen befinden sich die Proben in einer kleinen Klimakammer, in der die relative Luftfeuchte definiert eingestellt werden kann. Alle Proben werden bei konstanter Lufttemperatur von etwa 21°C zunächst einem nahezu identischen Feuchtezyklus ausgesetzt, wobei die minimale Feuchte bei etwa 30% r.F. und die maximale Feuchtigkeit bei etwa 85% r.F. liegt. Es werden somit ‚natürliche‘ Feuchtebedingungen simuliert, wie sie auch vor Ort im Museum auftreten. Abschließend werden die Proben einem ‚unnatürlichen‘ Härtetest unterzogen, wobei die Luftfeuchte bis ca. 95% r.F. erhöht und danach bis auf 10% r.F. abgesenkt wird. Diese Luftfeuchtevariationen sollten so in den Grabanlagen und im Museum nicht auftretend.

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

Anhand der durchgeführten Untersuchungen sollen folgende Sachverhalte geklärt werden.

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

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

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

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

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

### Mit dem Auge

Schon bei der rein visuellen Betrachtung mit dem Auge lassen sich deutliche Unterschiede bei den Proben erkennen. Für die Deutung der Messergebnisse in den weiteren Untersuchungen ist eine visuelle Betrachtung deshalb ein wichtiger Grundstein. Alle Proben weisen einen stark variierenden Dickenverlauf des Festigers auf. Zum Rand hin werden die Festiger immer dünner. Außerdem finden sich auf allen Proben Stufen zwischen unterschiedlich dicken Schichten. Diese sind mit dem starken Luftstrom während der Aushärtung zu erklären.

Weiterhin findet man in den Proben unterschiedlich viele Fremdpartikel (Härchen, Staub, usw.).

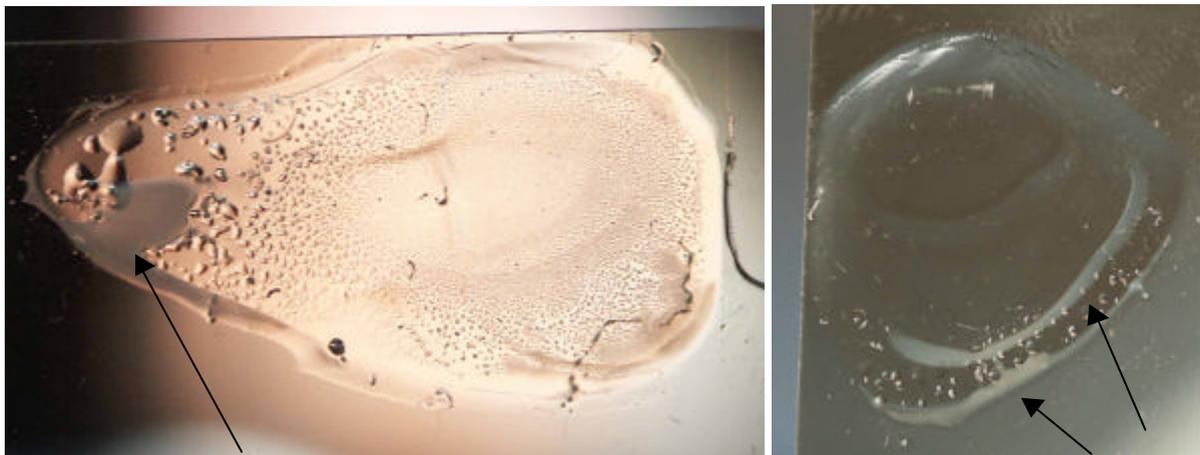


Abbildung 1: Fotos von den Proben 7 (links) und 8 (rechts), Pfeile Kennzeichnen die Eintrübungen

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

### Unter dem Mikroskop

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

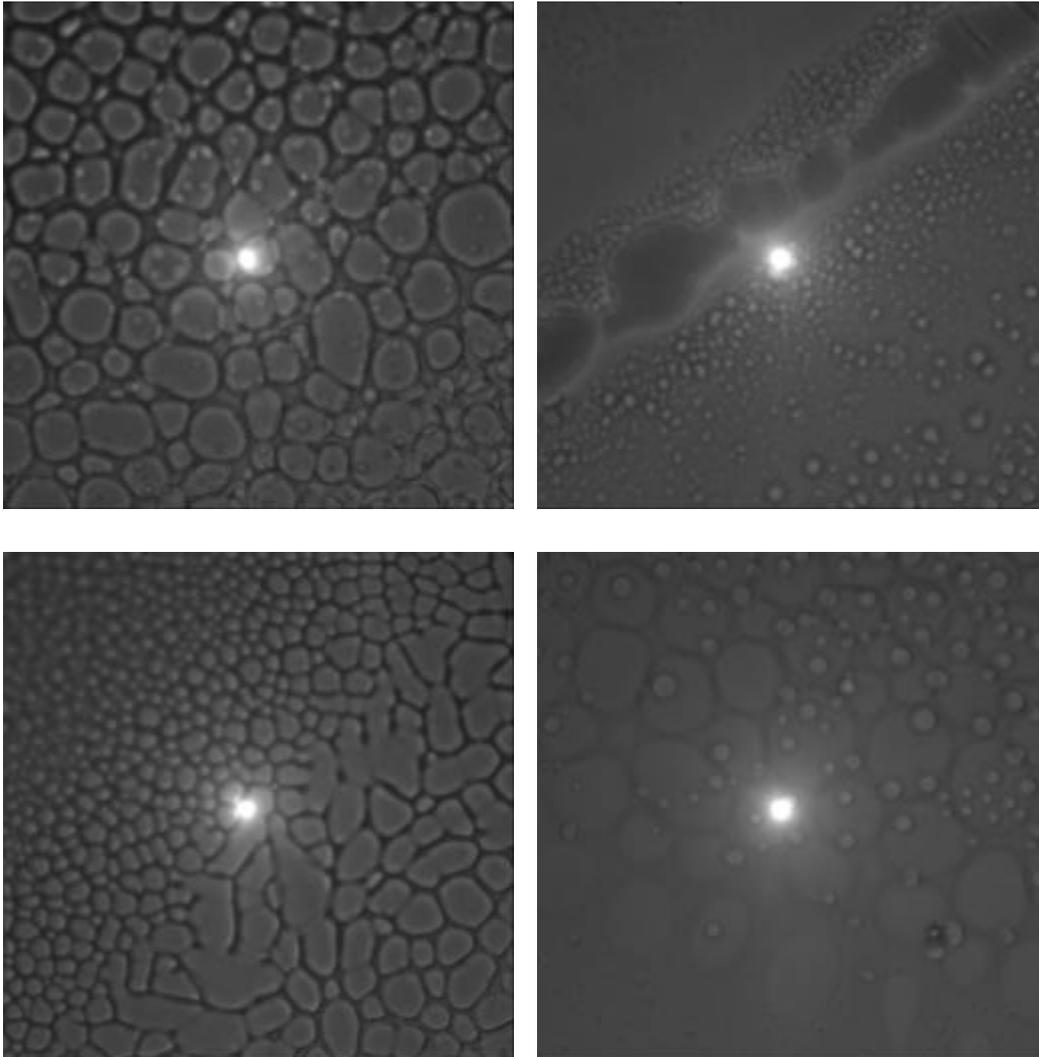


Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Gebieten der Probe 8 zeigen wabenartige Bläschen unterschiedlicher Größe; Kantenlänge des fotografierten Bereiches ca. 120  $\mu\text{m}$ ; heller Punkt in der Mitte resultiert aus nichtoptimierter Beleuchtung.

Größe der Bläschen variiert über der Probe stark, so dass die Bläschen teilweise mit dem Auge klar erkannt werden können. Teilweise findet man solche Wabenstrukturen in zwei Schichten über einander. Eine kleine Auswahl an mikroskopischen Weißlichtaufnahmen ist in Abb. 2 dargestellt.

Wie auch bei der Betrachtung mit dem Auge zeigt sich, dass die größte Bläschenbildung bei den Proben mit TEG-DMA und die geringste bei denen mit EG-DMA zu finden ist. Ob und welchen Einfluss die Bläschen auf die Eigenschaften der Festiger hat, konnte anhand der Untersuchungen nicht geklärt werden. Auch ist nicht bekannt, was zur Bildung der Bläschen geführt hat.

### 3 Interferometrische Verformungsmessungen mittels ESPI

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

wird. D.h., hebt oder senkt sich die Probenoberfläche aufgrund von Quellung oder Schrumpfung, so resultiert dies in einer Weglängenänderung des Laserlichtes und kann entsprechend registriert werden. Zur Erinnerung: Die ESPI-Ergebnisbilder zeigen in solchen Fällen Streifenmuster, die einen sägezahnförmigen Intensitätsverlauf haben. Diese Sägezahnstreifen oder auch Phasensubtraktionsbilder modulo  $2\pi$  verbinden Objektgebiete, die die gleiche Verformung erfahren haben. Der Verformungsunterschied zwischen zwei benachbarten Streifen hängt von der Wellenlänge des benutzten Lasers und von der Geometrie der Beleuchtung und Beobachtung ab und ist in der Größenordnung der Wellenlänge. Aus der Farbfolge der Sägezahnstreifen kann die Richtung der Verformung bestimmt werden.

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

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

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

### 3.0 Nullmessung auf Glasträger

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

#### Verformungen:

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

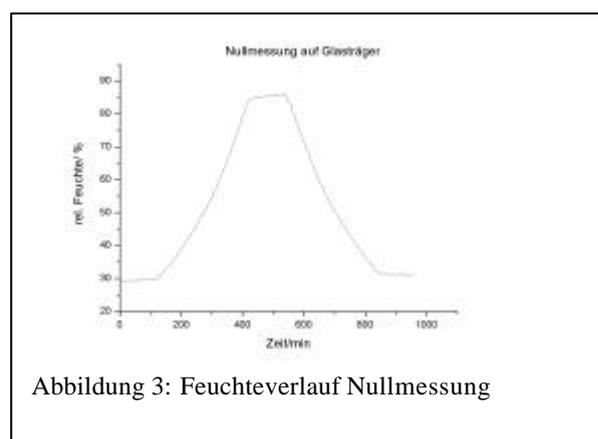


Abbildung 3: Feuchteverlauf Nullmessung

### 3.1 Messung an Probe 1

#### *Festiger:*

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

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

#### *Verformungen:*

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

Während des Feuchtezyklus entstehen keine Risse auf dem Festiger.

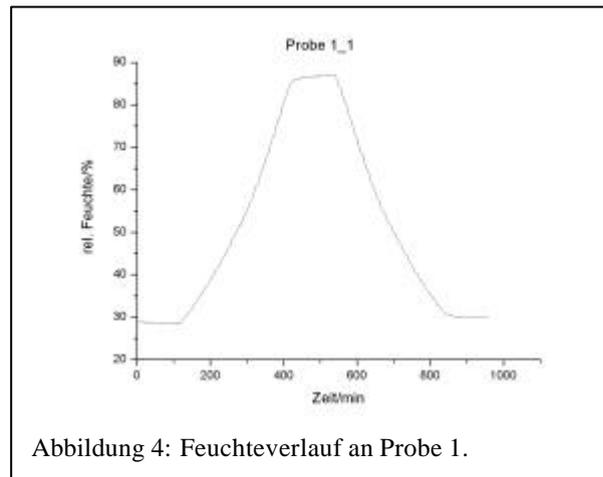


Abbildung 4: Feuchteverlauf an Probe 1.

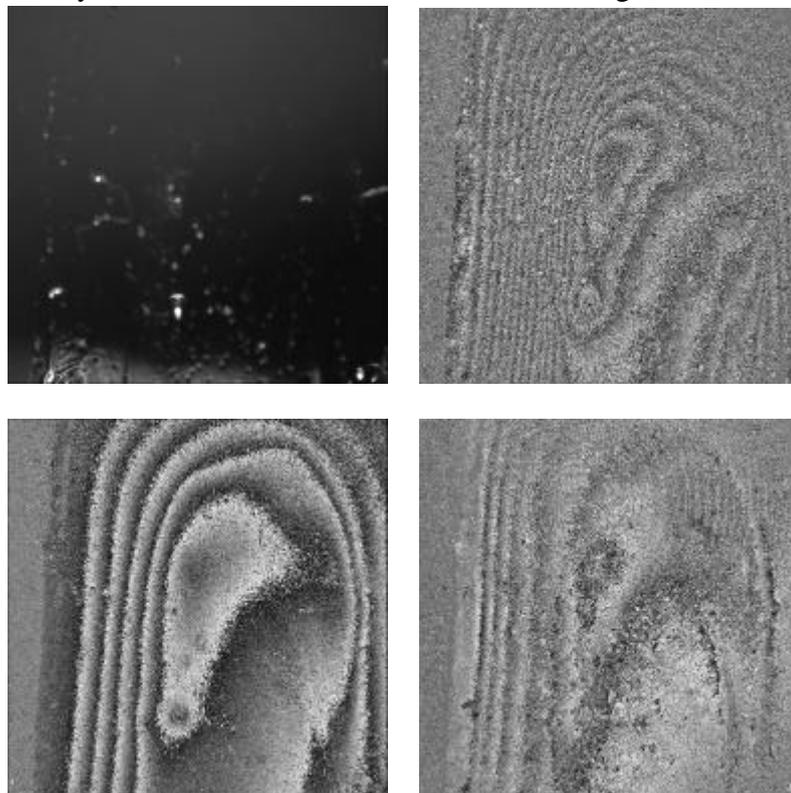


Abbildung 5: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 435-405 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

### 3.2 Messung an Probe 2

#### *Festiger:*

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

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

#### *Verformungen:*

Erste Verformungen sind wieder ab ca. 42% r.F. zu erkennen. Die maximale Verformung

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

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

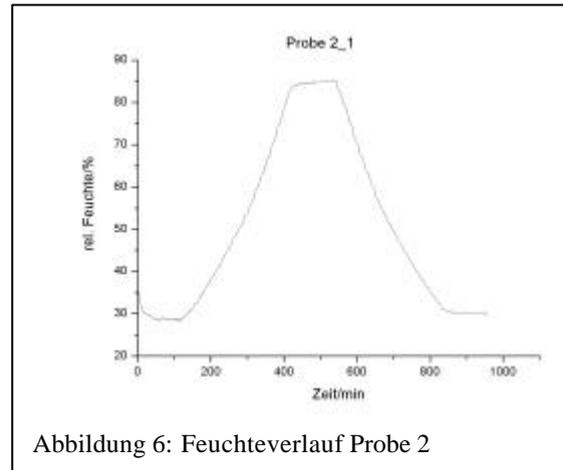


Abbildung 6: Feuchteverlauf Probe 2

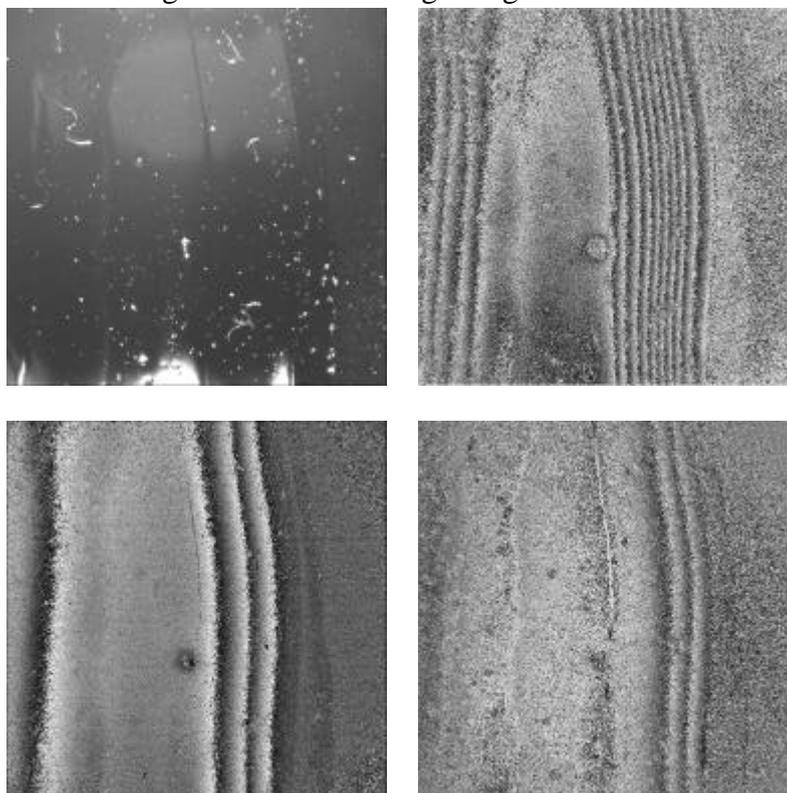


Abbildung 7: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 470-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 430-400 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

### 3.3 Messung an Probe 3

*Festiger:*

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

*Feuchtezyklus* wie in Abbildung 8 zu sehen.

*Bildbereich:*

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

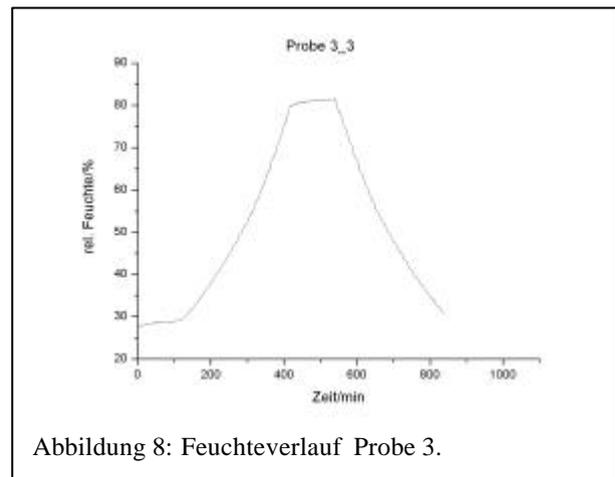


Abbildung 8: Feuchteverlauf Probe 3.

*Verformungen:*

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

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

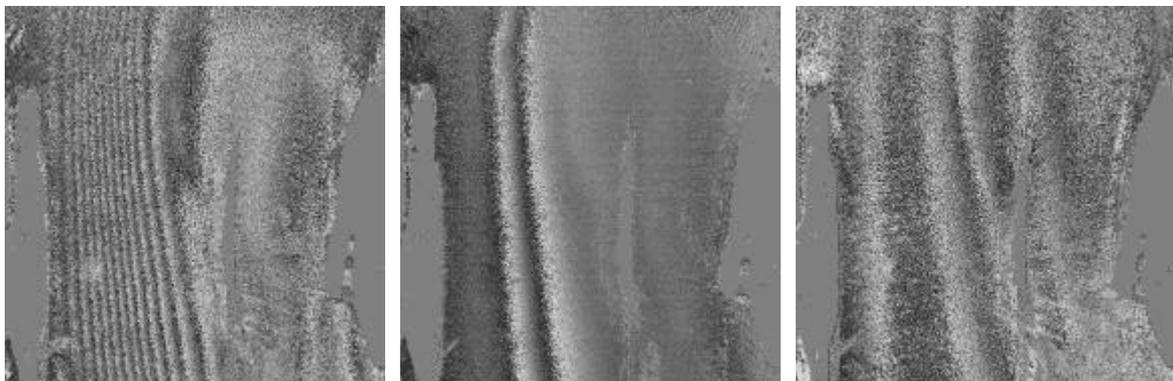


Abbildung 9: Phasensubtraktionsbild 550-100 (links), Phasensubtraktionsbild 465-435 (mitte), Rechts Restverformung (1000-0)

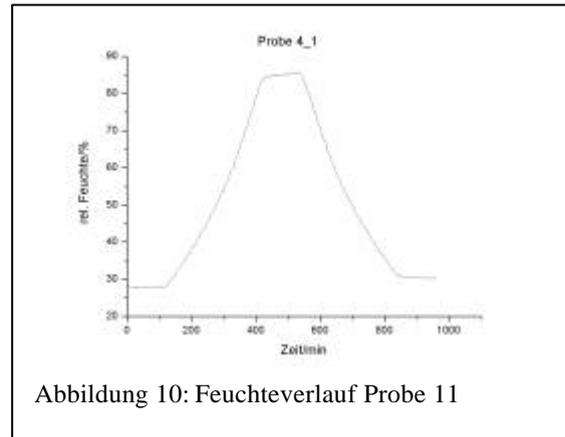
### 3.4 Messung an Probe 4

*Festiger:*

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

*Feuchtezyklus* wie in Abb. 10 zu sehen.

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



*Verformungen:*

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

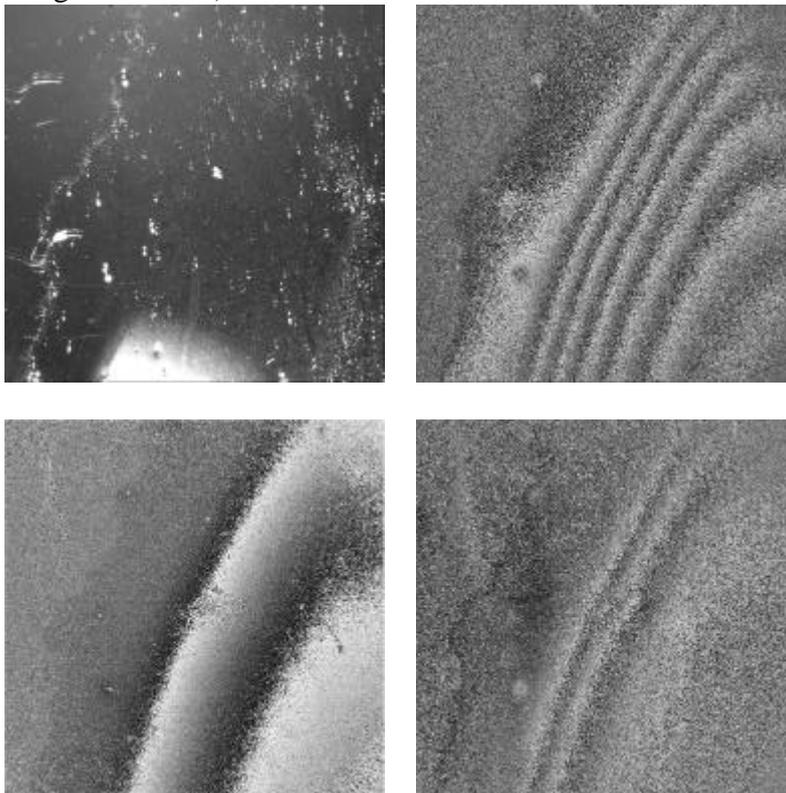


Abbildung 11: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 420-390 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.)

### 3.5 Messung an Probe 6

#### *Festiger:*

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

#### *Feuchtezyklus:*

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

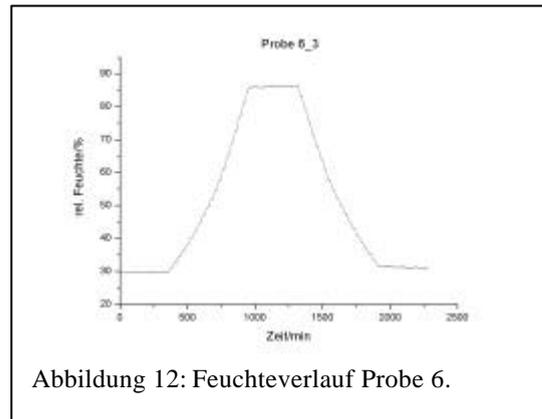


Abbildung 12: Feuchteverlauf Probe 6.

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

#### *Verformungen:*

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

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

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

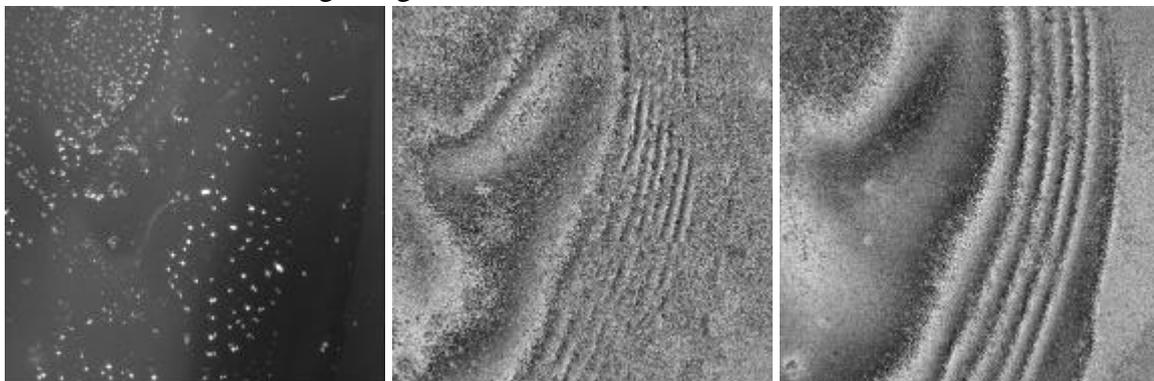


Abbildung 13: Weißlichtbild (links), Phasensubtraktionsbild 950-0 (mitte), Phasensubtraktionsbild 1300-1200 (rechts).

### 3.6 Messung an Probe 13

*Festiger:*

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

*Feuchtezyklus* wie in Abbildung 14 zu sehen.

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

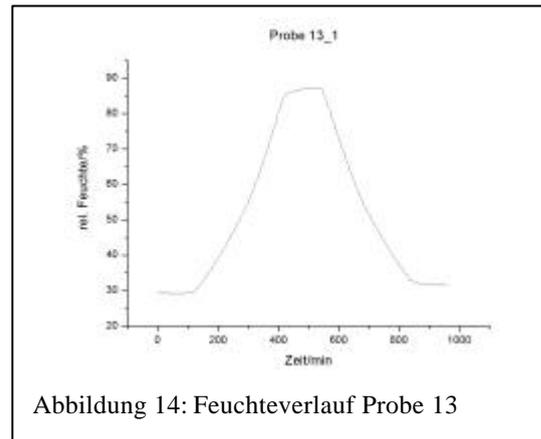


Abbildung 14: Feuchteverlauf Probe 13

*Verformungen:*

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

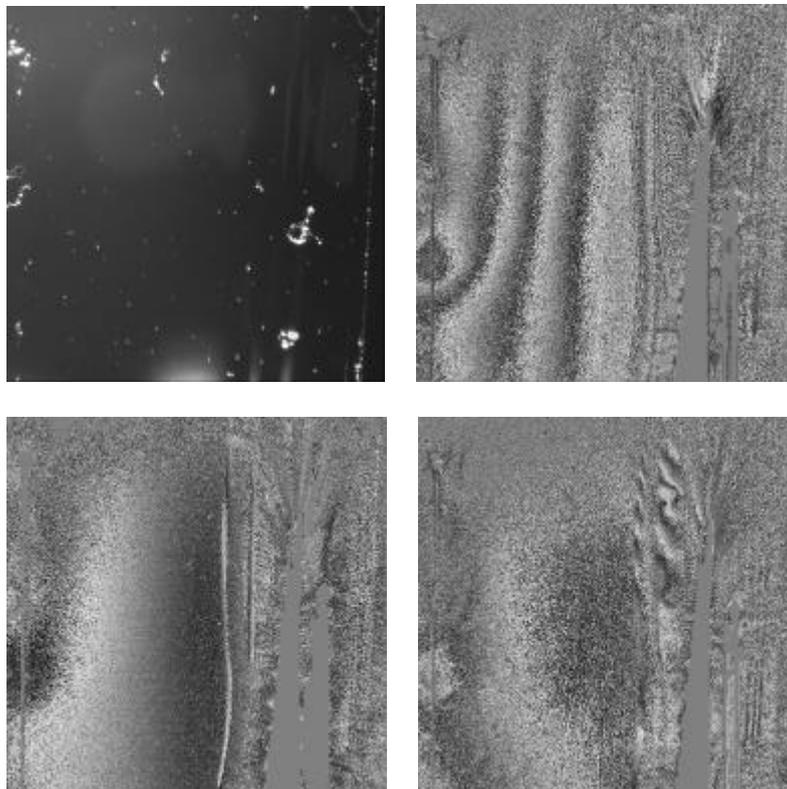


Abbildung 15: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-100 (r.o.), Phasensubtraktionsbild 470-440 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

### 3.7 Messung an Probe 14

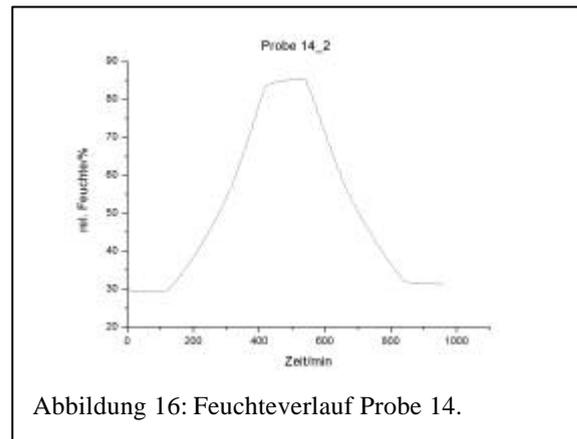
*Festiger:*

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

*Feuchtezyklus:*

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

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



*Verformungen:*

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

Die Verformungen finden hauptsächlich im linken Bildbereich statt. Die maximale Relativverformung beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$  (siehe Abb. 17 (r.o.)). Am Ende des Messzyklus bleibt eine kleine Restverformung zum Startbild.

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

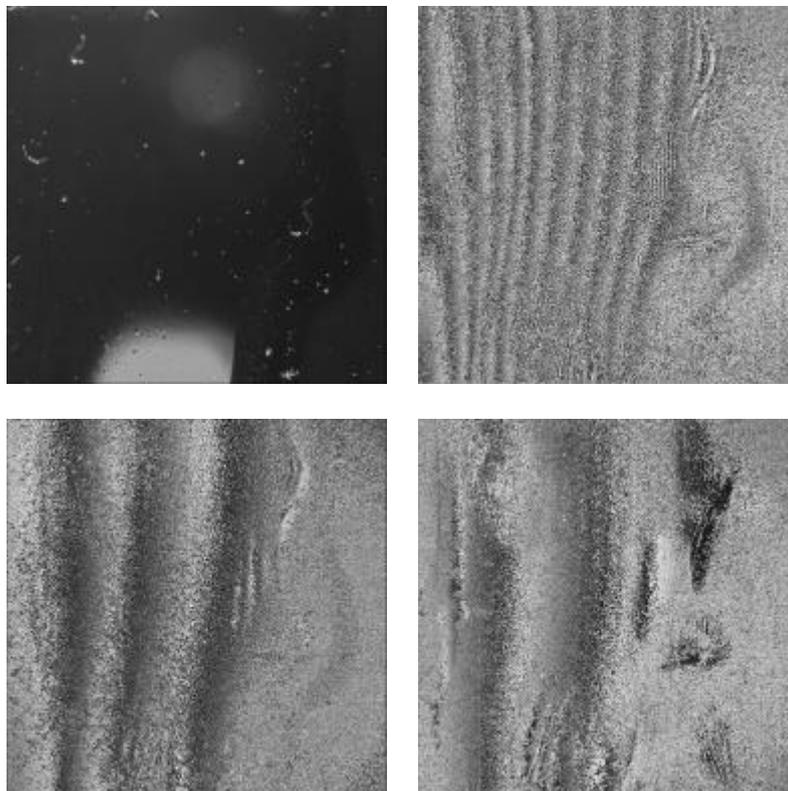


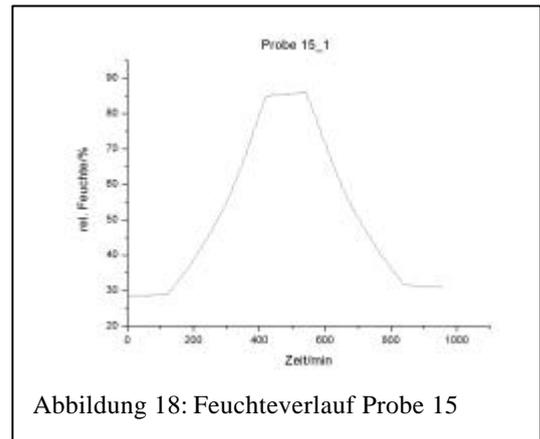
Abbildung 17: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 430-400 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.)

### 3.8 Messung an Probe 15

#### *Festiger:*

15% EG-DMA, 85% HEMA, 100% Festiger  
*Feuchtezyklus* wie in Abbildung 18 zu sehen.

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



#### *Verformungen:*

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

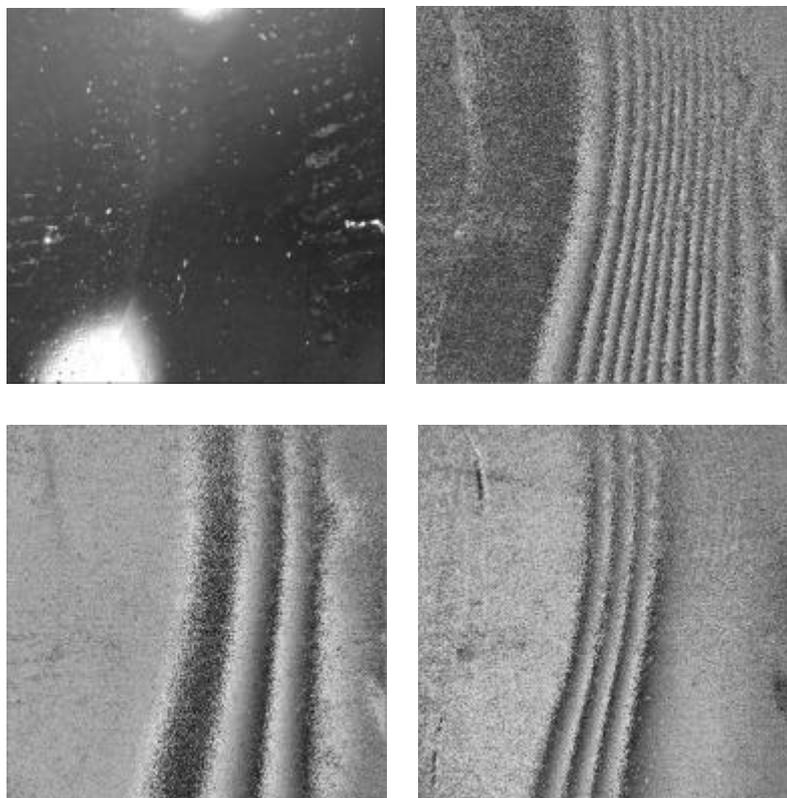


Abbildung 19: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.),  
 Phasensubtraktionsbild 450-420 (l. u.), Restverformung  
 Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.).

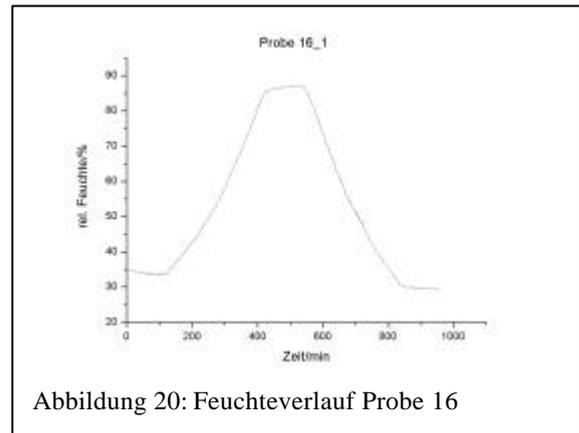
### 3.9 Messung an Probe 16

#### *Festiger:*

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

#### *Feuchtezyklus:*

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



*Bildbereich:* Abb. 21 (l.o. ); der Beobachtungsbereich unterteilt sich in drei Bereiche: ganz rechts Glasträger, daran anschließend der Rand des Festigers und links eine dicke Schicht Festiger.

#### *Verformungen:*

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

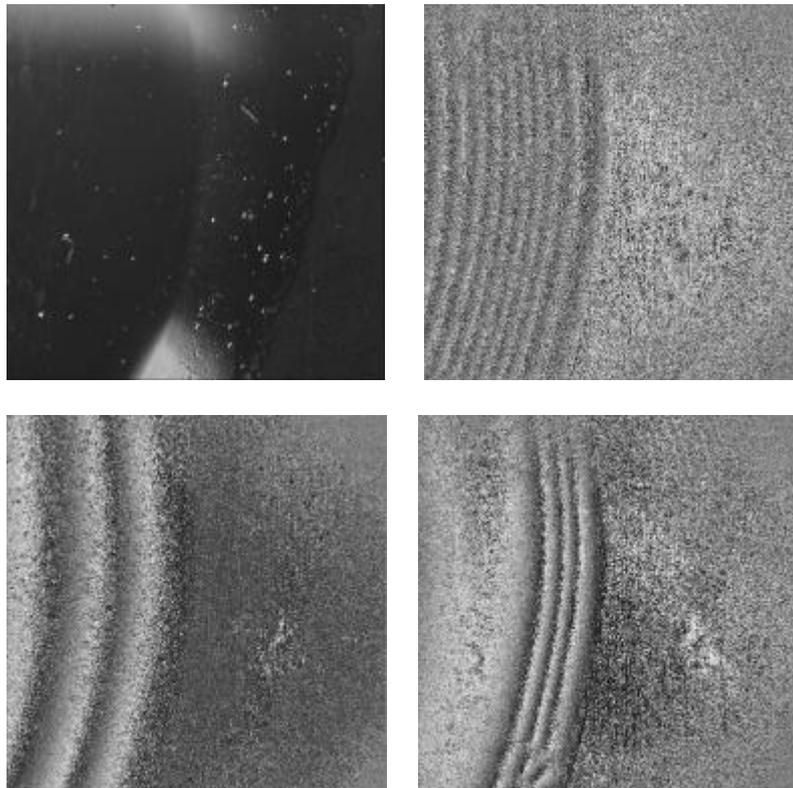


Abbildung 21: Weißlichtbild (l. o.), Phasensubtraktionsbild 500-0 (r. o.), Phasensubtraktionsbild 430-400 (l. u.), Restverformung Phasensubtraktionsbild 1000-0 (r.u.)

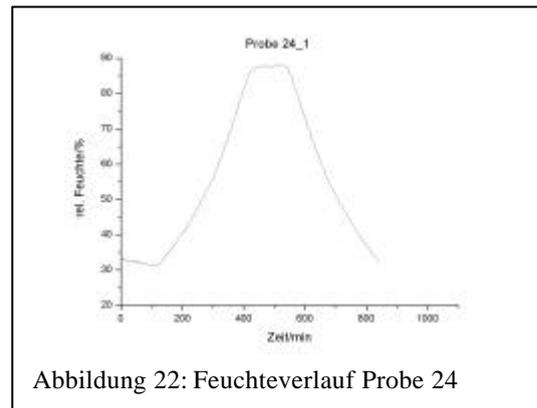
### 3.10 Messung an Probe 24

#### *Festiger:*

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

#### *Feuchtezyklus:*

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



#### *Verformungen:*

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

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

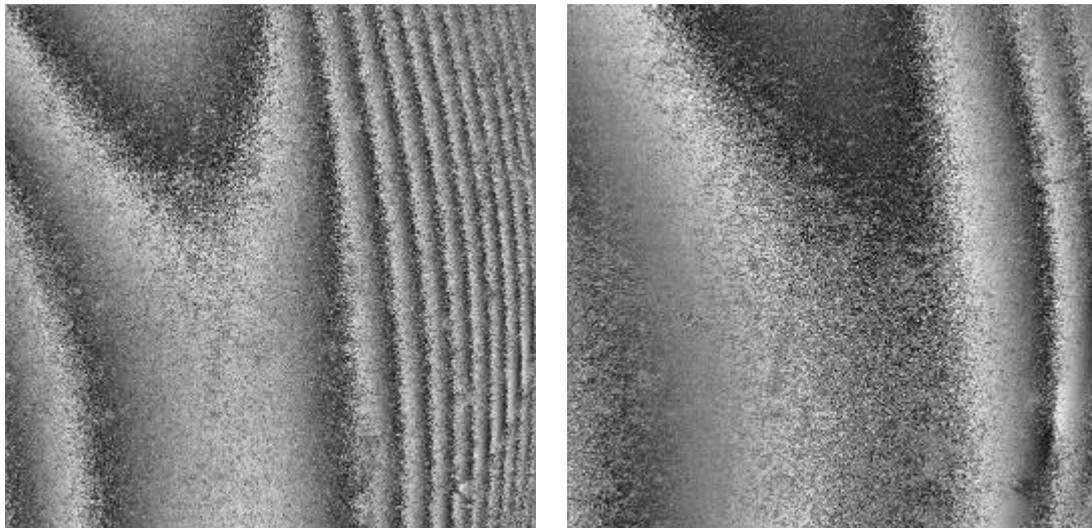


Abbildung 23: Phasensubtraktionsbild 740-580 (links), Phasensubtraktionsbild 620-590 (rechts)

## 4 ,Unnatürlicher' Feuchtewechsel

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

### 4.1 Visueller Befund

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



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

## 4.2 Messung an Probe 2 bei hoher Feuchte

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

### *Festiger:*

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

### *Vorbehandlung:*

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

### *Messablauf und Ergebnis:*

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

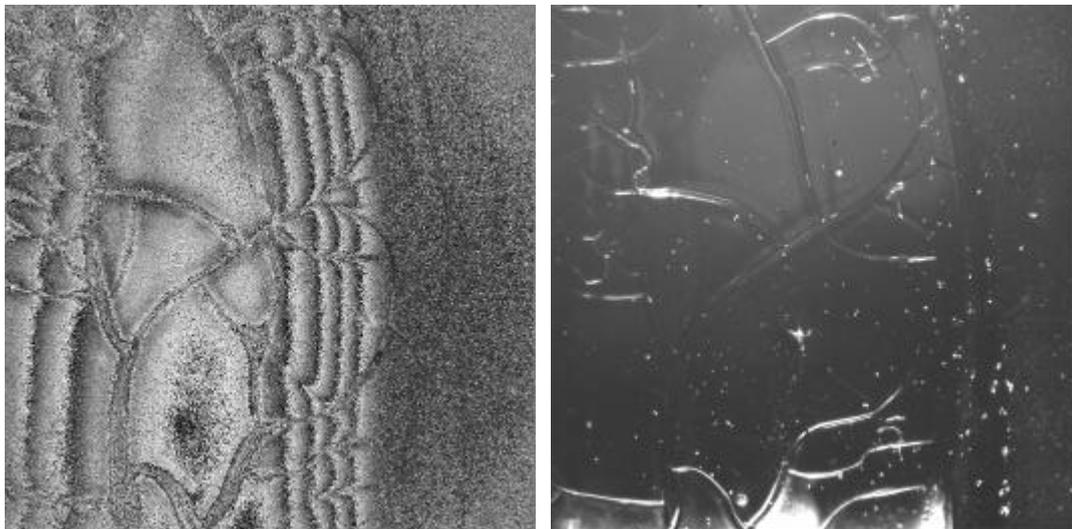


Abbildung 25: Phasensubtraktionsbild aus der Trocknungsphase (links), Weißlichtbild (rechts).

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

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

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

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

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

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

## Anhang A: Variation des Festigers

<b>Festiger 80 % in Wasser:</b>			<b>Rissystem</b>
Nr.			
1	5% EG-DMA	95%	fein, stark ausgeprägt
2	10% EG-DMA	90%	fein, stark ausgeprägt
3	15% EG-DMA	85%	Nein
4	20% EG-DMA	80%	Nein
5	5% TEG-DMA	95%	grob, stark ausgeprägt
6	10% TEG-DMA	90%	Nein
7	15% TEG-DMA	85%	Nein
8	20% TEG-DMA	80%	Nein
9	5% PEG-DMA	95%	Nein
10	10% PEG-DMA	90%	Nein
11	15% PEG-DMA	85%	Nein
12	20% PEG-DMA	80%	Nein
			Nein
<b>Reiner Festiger:</b>			
Nr.			
13	5% EG-DMA	95%	grob, wenig ausgeprägt
14	10% EG-DMA	90%	nur partiell, ausgehend von „Löchern“
15	15% EG-DMA	85%	Nein
16	20% EG-DMA	80%	Nein
17	5% TEG-DMA	95%	Nein
18	10% TEG-DMA	90%	Nein
19	15% TEG-DMA	85%	Nein
20	20% TEG-DMA	80%	Nein
21	5% PEG-DMA	95%	Nein
22	10% PEG-DMA	90%	Nein
23	15% PEG-DMA	85%	Nein
24	20% PEG-DMA	80%	Nein

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

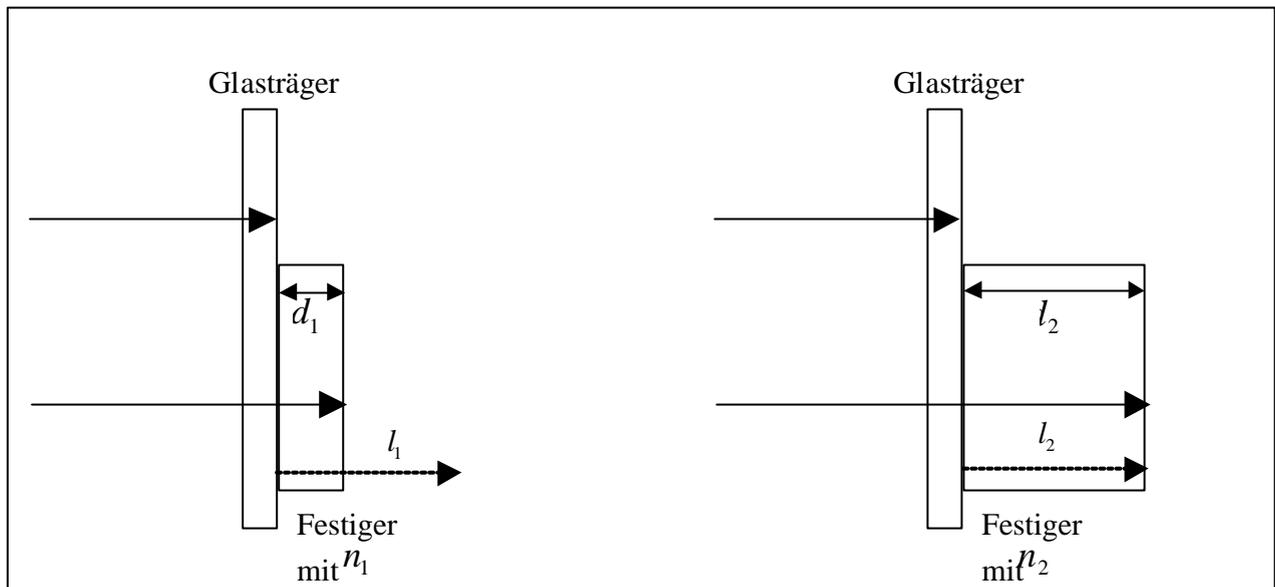
**EG-DMA:** Ethylenglycoldimethacrylat

**TEG-DMA:** Triethylenglycoldimethacrylat

**PEG-DMA:** Polyethylenglycoldimethacrylat (M~550)

**HEMA:** 2-Hydroxyethylmethacrylat

## Anhang B: Bestimmung der Weglängenänderung bei ESPI in Durchlicht



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

Es ergibt sich daher folgender optischer Weglängenunterschied:

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

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

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

Für  $n \approx 1,5$  ergibt sich:

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

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



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

Catharina Blänsdorf, Daniela Bathelt

### Principal idea

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

Investigations have proofed that these spots emerge from the cross linker remaining – not polymerised - inside the terracotta. Different from HEMA, the cross linker in the formulation is unable to evaporate, but it can react and polymerise under certain conditions. The factors influencing this reaction which results in the formation of glossy spots can be summarised as follows<sup>1</sup>:

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

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

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

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

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

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

---

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

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

### **Extract monomer from the terracotta after irradiation**

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

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

#### *Test objects*

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

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

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

#### *Experimental procedure*

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

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

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

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

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

### Record of treatment

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

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

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

\* overheated during EB

\*\* spots partly removed

\*\*\*also front side of fracture edges

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

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

\* overheated during EB



## Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität bei Strahlungsbelastung der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente

Daniela Bathelt, Catharina Blänsdorf

*While treatment with electron beam the pigments have to stand irradiation with a dose of at least 60 kGy. Investigations were necessary to make sure that there are no side reactions of the pigments which lead to a change in their chemical composition.*

*Seven pigments were applied on terracotta and irradiated under different conditions. Visual impression and spectroscopical analysis lead to the conclusion, that there is no harm to these pigments while irradiation.*

Bei der Konservierung mittels der Elektronenstrahlmethode wird das Material einer relativ hohen Strahlendosis ausgesetzt. Die angewendete Dosis beträgt 60 kGy; als Vergleich: um Lebensmittel zu sterilisieren ist in verschiedenen Fällen eine Bestrahlung mit maximal 7 kGy erlaubt. Bei höheren Dosen finden in organischen Materialien wie Lebensmitteln dort ungewünschte Reaktionen statt.

In dem vorliegenden Fall sind Reaktionen im organischen Material, d.h. den Monomeren gewünscht. Es kommt hier zu Primär- und Sekundärreaktionen, die zur Polymerisation des Materials und damit zur Festigung der Farbfassung führen. Bei dem bestrahlten Material handelt es sich um silicatisches Gestein (Terrakotta), ein natürliches Polymer (Qi-Lack, der zum Hauptanteil aus Brenzcatechinderivaten besteht) und anorganische Pigmente wie Azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Muschelweiß (Aragonit,  $\text{CaCO}_3$ )<sup>1</sup>, Malachit  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , Zinnober ( $\text{HgS}$ ) und Ocker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ).

Es sollte nun untersucht werden, ob die Bestrahlung durch Elektronen mit einer Energie von 1MeV und 2mA bei einer Gesamtdosis von 60 kGy die Farbfassung unbeschadet lässt oder ob auch hier Reaktionen stattfinden. Mögliche Reaktionen könnten zur Farbveränderung, eventuell auch Destabilisierung und damit zur starken Beeinträchtigung der zu erhaltenden Farbfassung führen.

Im Folgenden wurden Pigmente, die den auf den Terrakottakriegern verwendeten entsprechen, in China gekauft und mittels eines Bindemittels – Pflanzgummi – auf nachgestellte Terrakotta aufgetragen. Diese wurden nach Trocknung mit einer 80%igen Acrylat-Formulierung (Plex 6803-1) getränkt und unter unterschiedlichen Bedingungen (1MeV, 4mA, 90/100/200/400 kGy) bestrahlt. Als Referenz wurden Pigmente vollkommen unbehandelt gelassen (Pigment unbehandelt, nicht mit Plex getränkt und auch nicht bestrahlt) und auch Pigmente mit verhältnismäßig geringer Dosis bestrahlt, die nicht mit der Acrylatformulierung behandelt waren. Beide zeigen bei den Reflexionsmessungen sehr ähnliches Verhalten, d.h. relativ starke Reflexionen.

Der erste optische Eindruck lässt keine Veränderungen der Farbigkeiten erkennen, lediglich Bleiweiß zeigt eine leichte Rosfärbung, die aber mittels Reflexionsmessungen nicht nachgewiesen werden kann. Diese Färbung könnte zurückgeführt werden auf die

---

<sup>1</sup> Das zweite getestete weiße Pigment, welches sich als Aragonit herausstellte, sollte eigentlich – wie bei der Terrakottaarmee verwendet – Kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) sein.

thermische Zersetzung (Decarboxylierung oder Dehydratisierung) von  $2 \text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_2$  zu  $\text{PbO}$ , welches in seiner tetragonalen Modifikation rot auftritt.

- Thermisch angeregte Decarboxylierung:



- Thermische Decarboxylierung



Ähnliche Untersuchungen zur Veränderung von Pigmenten unter Bestrahlung wurden bereits von M. Serra und Rossi – Doria durchgeführt.[3, 4]

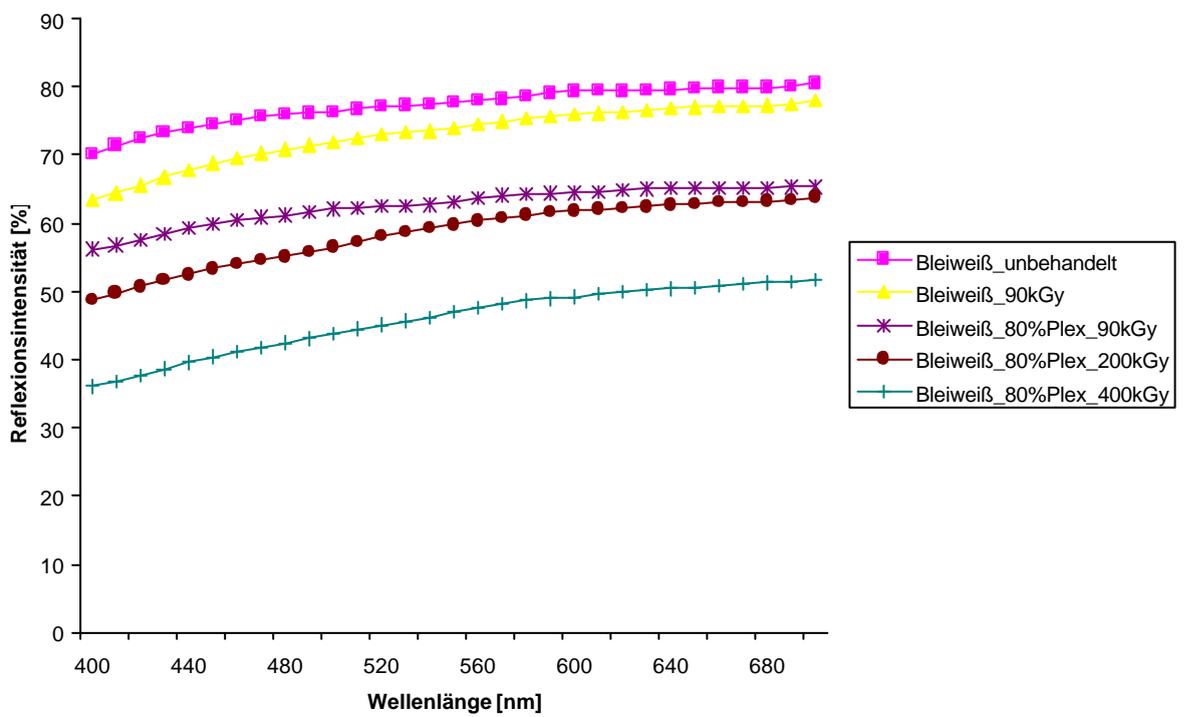
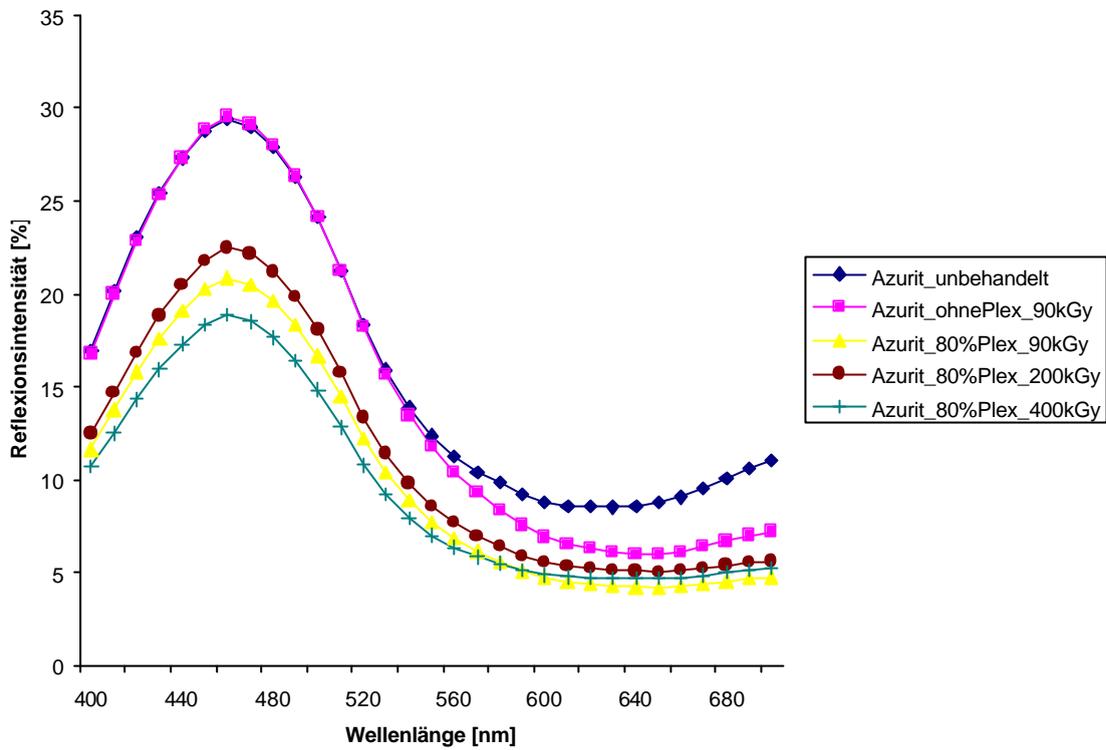
Ein Jahr nach der Bestrahlung wurden mit Hilfe eines Colorimeters (Minolta CCD Kamera Kolorimeter, Auswertung mit SpectraMagic) Lab-Werte und Reflexionsdaten ermittelt. Die interpolierten Spektren sind unten dargestellt. Es lässt sich hier deutlich erkennen, dass keine Färbveränderung stattgefunden hat, die Reflexionsmaxima bleiben bei den untersuchten Pigmenten unverändert. Was jedoch festzustellen ist, ist dass mit zunehmender Dosis (90 -> 400 kGy) eine Farbvertiefung, d.h. insgesamt eine Abnahme der Intensität der Reflexion, stattfindet. Diese ist jedoch nicht auf die Einwirkung der Strahlung auf die Pigmente zurückzuführen; durch die erhöhte Dosis wird zunehmend mehr Polymer direkt auf der Oberfläche gebildet, was einer Beschichtung ähnlich kommt. Durch dieses „Beschichten“ kommt eine Farbvertiefung zustande, welche an der abnehmenden Intensität der Reflexion zu erkennen ist.

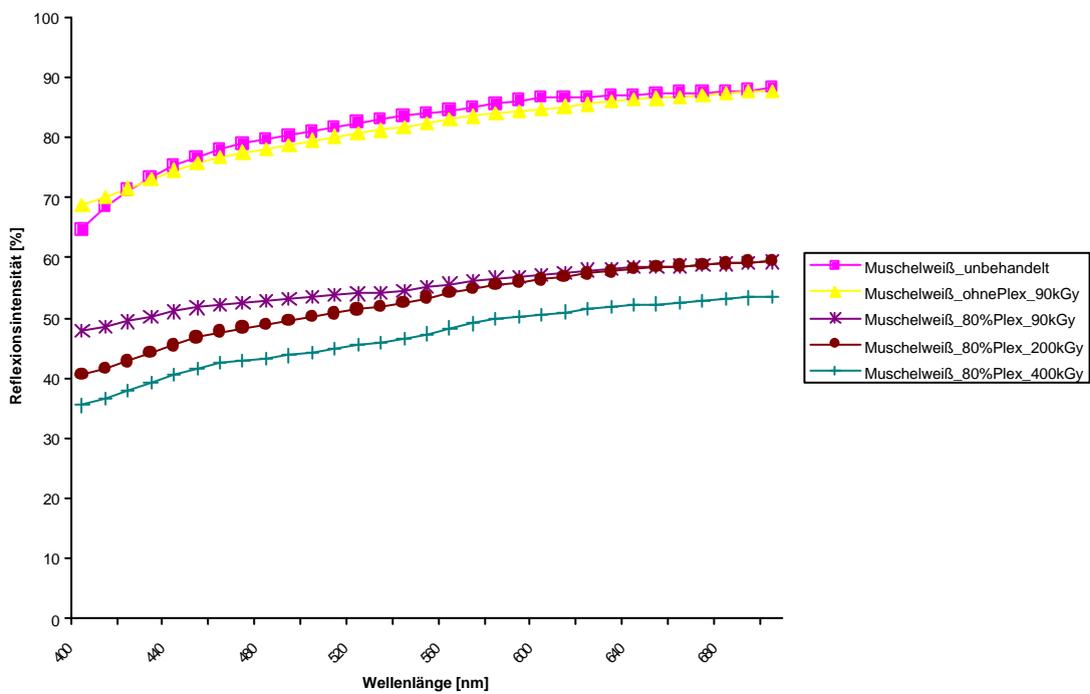
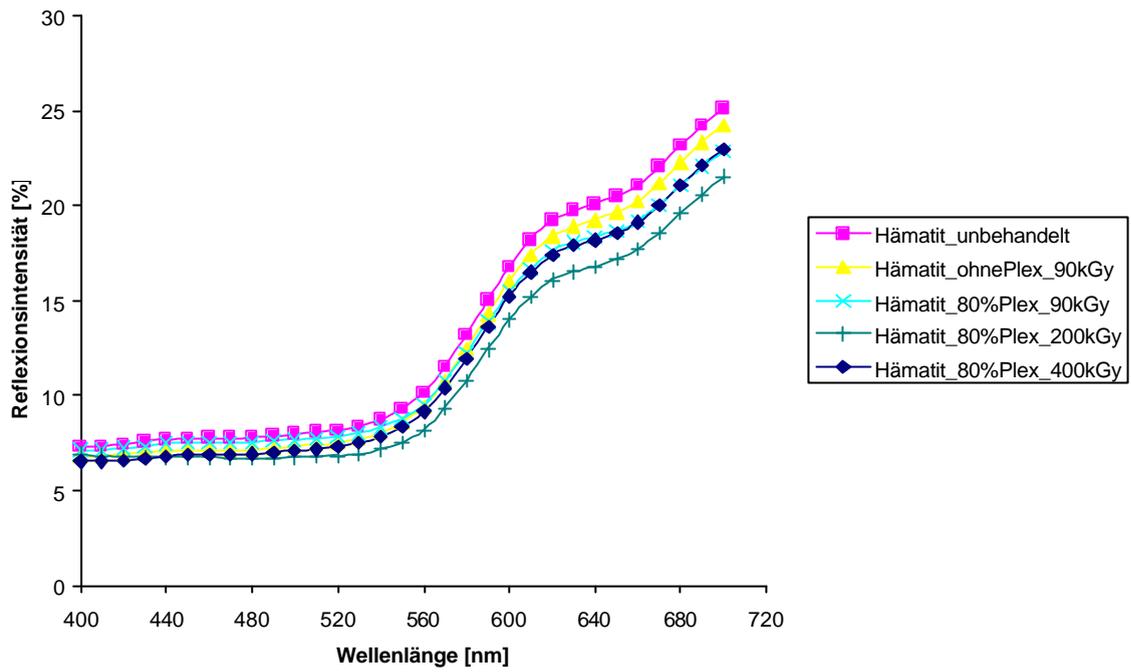
Es kann festgehalten werden, dass die Bestrahlung bezüglich der Pigmente unbedenklich ist, jedoch sollte die Bestrahlung nur bei einer relativ geringen Dosis stattfinden um einer ungewollten Beschichtung vorzubeugen.

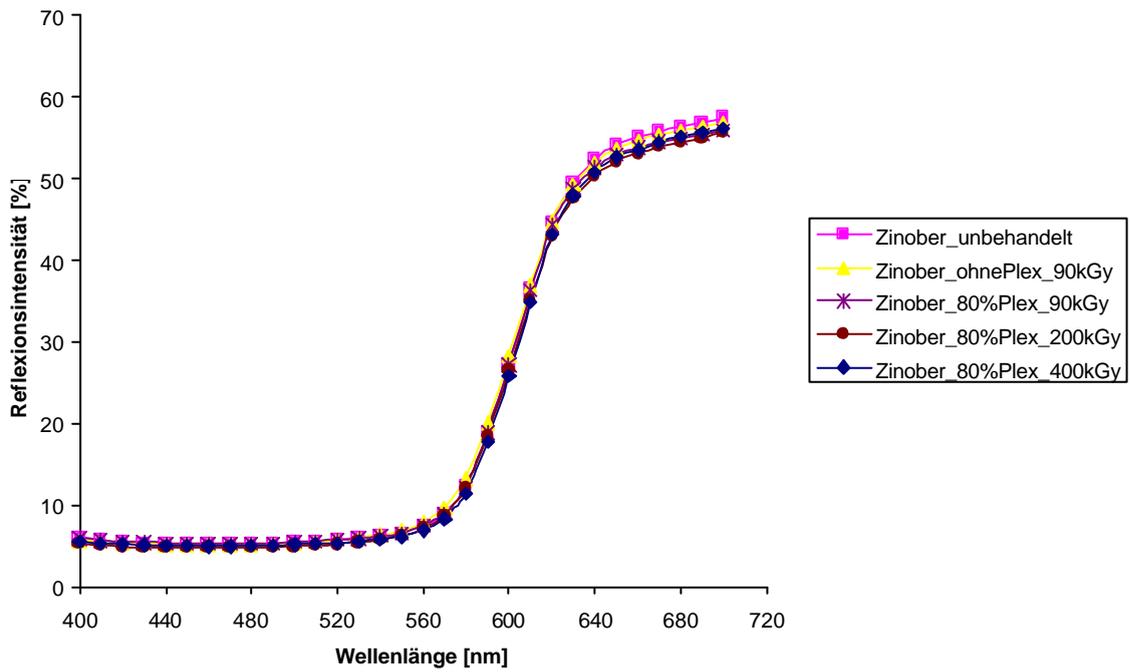
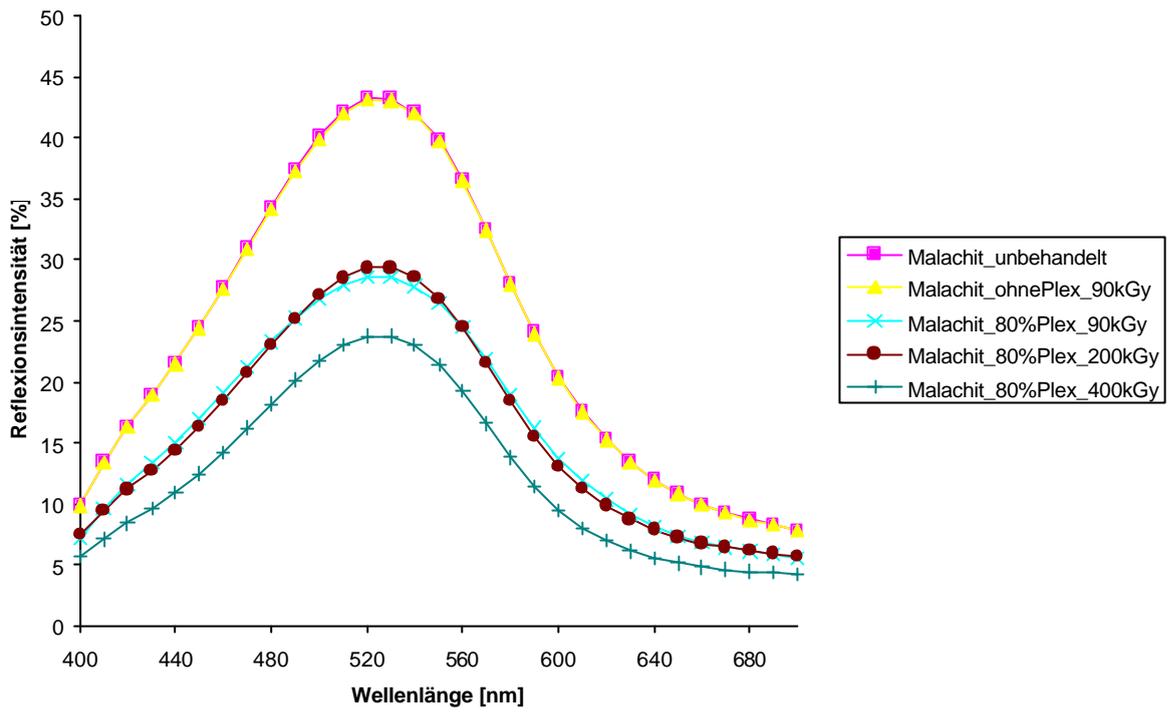
#### Literatur:

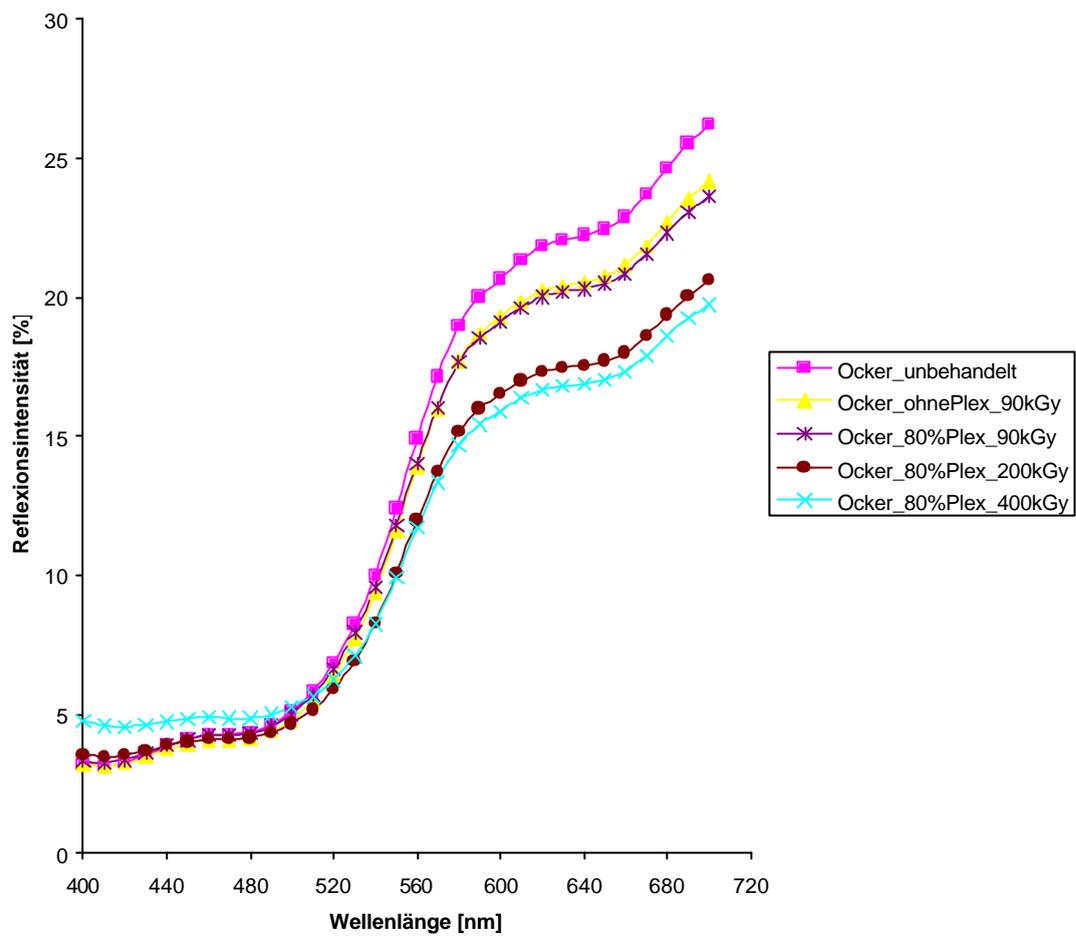
- [1] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. ed, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, Blei Teil C – Lieferung 2, 699ff.
- [2] A. Geuther, Liebigs Ann. Chem. 1883, 219, 59.
- [3] M. Serra, *Quaderni de la Ricera Scientifica* **1972**, 81, 50.
- [4] V. Barcellona, G. Magaouda, P. Rossi-Dori Rota, *Applicazione dei metodi nucleari nel campo delle opere d'arte*, Roma – Venezia, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, **1976**, 603.

**Interpolierte Reflexionsspektren der untersuchten Pigmente nach unterschiedlicher Bestrahlung:**









---

## **Workshop on assembling and gluing broken terracotta statues, Munich, Oct. 6 –16, 2003**

Catharina Blaensdorf, Stephanie Steinegger

### **Introduction**

The improvement of techniques and the material choice for assembling and gluing the broken terracotta statues has been a subject of discussion since many years. In 1999, the first practical test, based on a detailed analyses of the problems, have been executed (see: annual report 1999/2000). Experiments with several methods for assembling the terracotta shards were made on a modern replica produced in Lintong.

After that, the focus of the joint work in the project shifted to other questions. For the work stay of Chinese colleagues in Munich in 2003, the problem of assembling the broken statues was scheduled again. This time, the emphasis laid on principal questions regarding the rejoining of the terracotta shards with adhesives and was organised in the form of a workshop.

### **Workshop organised by Stephanie Steinegger**

The workshop “Adhesive Joining of Archaeological Ceramics with Regard to Specific Problems of the Chinese Terracotta Army“ was organised by Stephanie Steinegger (née Schäuffelhut) who had written her diploma on the subject of gluing archaeological terracotta<sup>1</sup>. After these two weeks, the Chinese together with the German colleagues, continued with practical tests.

#### *Theoretical introduction*

The first two days of the workshop were used for the general introduction. This focussed on how adhesives work, how an ideal joint should be and the special problems of archaeological terracotta:

- Structure and chemical properties of adhesives: long-chain molecules (as Paraloid B72) and network polymers); natural and synthetic polymers; solvent-based and reaction adhesives
- The mechanism of adhesive joining and structure of a joint with adhesive; the ideal joint and the possibilities to influence the quality of a joint (correct aligning; cleaning of edges; moistening of the surface with adhesive; necessary properties of used adhesives)

---

<sup>1</sup> Diploma thesis: “Adhesive joining of Archaeological Ceramics” in 2000, Fachhochschule für Wissenschaft und Technik Berlin

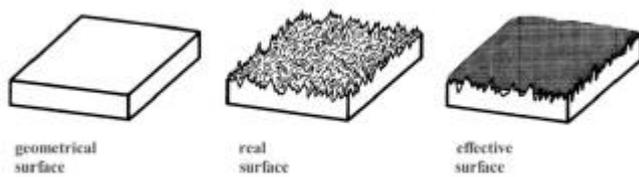


Fig. 1. Difference between the calculated (geometrical), real and the effective surface

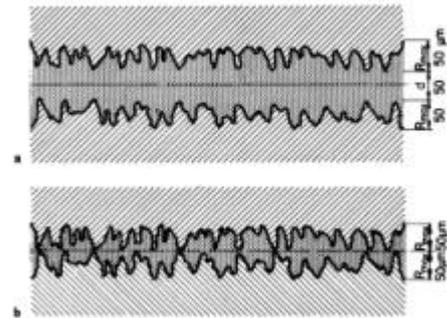


Fig. 2. Micro-relief of joints

- Specific problems of joining archaeological terracotta: porous material; butt joints (edge on edge) as “technical” the least favourable type of joint; bad fitting edges caused by damages of the shards (chipped off edges, also inappropriate cleaning techniques) and missing pieces; how to choose an adhesive with properties adequate to the terracotta (“strength” of materials, technique of application and assembling); modification of the adhesive with fillers to increase its bulk; priming the edges (consolidation of the surfaces; anchoring of the adhesive film; making a non-reversible adhesive reversible).

- Bonding forces in adhesive joints (nature of bonding forces; adsorption; adhesion; cohesion)

- breaking behaviour of adhesive joints (breaks inside the terracotta, at the interface (adhesion loss), inside the adhesive film (cohesion loss), mixed adhesion and cohesion loss)

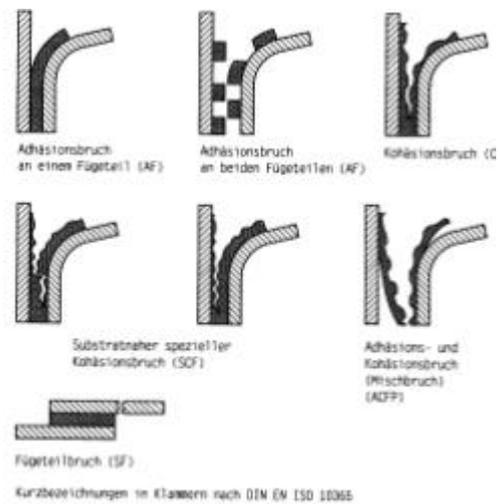


Fig. 3. Different types of breaking behaviour

### *Organising the practical work*

As a next step, the organisation of the practical work and the order of working steps were discussed:

- cleaning the surfaces and edges (methods, tools)
- priming the edges
- recommended concentrations of primer and ways of application (1-5%, but several times, with a brush)
- recommended concentrations of solvent-based adhesives; adding thixotropic agents
- fillers (classification and properties, inorganic and organic fillers, particle shape and distribution of grain size; influence on the behaviour of the adhesive)

- dowels (type, length, materials)
- support systems and jigs for holding the fragments during setting time of adhesives (sandbox, tapes, ropes and strings, wedges)

#### *Introduction on the special problems of the Terracotta Warriors and the practical work*

Starting from the general points, the special problems of the life-size terracotta warriors, the properties and special damages of this terracotta and the working conditions in Lintong were discussed together with the Chinese colleagues.

#### **Practical part of the workshop**

The practical work should be carried out on upper part of the replica of a warrior or fragments of it. For preliminary tests several large flower pots could be used. Several priorities were set up for these tests:

1. Proper adhesive joining of fragments with Mowital B30H in Ethanol. Different adhesive properties will be discussed in comparison to the currently used epoxy resin.
2. The use of dowels for strengthening the joints between fragments with badly fitting joints or a small surface area in comparison to the weight of the adjoining fragments.
3. Fillers in adhesives for badly fitting joints.
4. Combination of dowels and fillers for maximum stability.
5. Break-test as proof for the stability of the joints.

#### *Preparation of the edges and priming*

The work started with the preparation of the edges. They were cleaned with paint brushes and a vacuum cleaner to free them of dust and primed with 3 % solution of Mowital B30H in ethanol. The margins of the fracture edges were omitted to avoid discoloration visible on the surfaces. The priming was applied in a way that no shiny film formed and only were the fragments were subsequently joint. If the terracotta was very porous, a solution of 5 % solid content could be used.

Joints with epoxy resins can only be solved again when the edges have been primed with a solvent-based adhesive. This system was tested already in 1999 (Paraloid B 72 and Araldite 2010) and is in use in Lintong now.

#### *Preparation of adhesive*

The adhesive was prepared in a 25 % solution and filled in tubes which can be purchased empty. The tube is placed upside down, open end upside in a sandbox and filled without adhesive touching the metal at the top end. The tube is sealed by squeezing the metal with a pair of tongs and folded several times to make it tight. The adhesive can be stored in these tubes for a longer period ready for use.

Mowital B30H consists of poly (vinyl butyral). The industrial use is for gluing glass because it is clear and light stable. Long-term tests showed that there are no considerable changes after 20 years (slight yellowing and loss of solubility ?). Mowital is more resistant against climatic changes than Mowilith. In the tension tests performed in 2000 by Rupert Utz, Mowital gave rather weak results. If Mowital might be suited to glue an entire stature has to be tested on a 1:1 replica.

#### *Application of adhesive*

Before the fragments are glued, the optimal position is determined by a “dry” building up of a reasonable part of the statue. The fragments can be placed in a sandbed or fastened with reversible adhesive tape or strings (if there is no paint layer !). Supports cut from foamed plastic material (“Ethafoam”, “Plastazote”) are also helpful. It is necessary to find the right “order” of gluing, so all fragments fit in. Very often, nooks or larger edges of fragments prevent smaller fragments to be inserted later on. After the optimal position is found, the first two fragments are glued.

The quantity of adhesive should be restricted as far as possible: the edges should be covered evenly and everywhere, but no glue should be pressed out and edges that are glued later on should not be touched, because a dried film impairs the quality of a joint and has to be removed again. Therefore, two “strings” of adhesive are applied lengthwise on one edge. The shards are pressed together and separated again to control that the gluing surface has been completely and evenly covered. Afterwards the final aligning can be performed. The fragments should dry for at least one hour in a stabilised position.

#### *Gluing a statue*

The fragments can be stabilised until the adhesive is set in a sand box, with strings or tape or other support structures. The curing time is 24 h for epoxy resins and probably several days for solvent-based adhesives.

A statue is built-up from the feet or the collar, working in “rings”. The heavy parts and not very well-fitting edges very obviously make it necessary to make corrections and open already glued joints. Even with only a part of a statue, rather undamaged edges and no missing parts several attempts were necessary until the upper part of the body was properly joined.

Already glued joints can be opened again applying ethanol poultices until the joint can be separated. The edges have to be cleaned again with ethanol. Though this can be repeated several times in principle, after a second attempt discoloration of the edges became visible.

#### *Fillers*

As fillers for – in this case deliberately – damaged edges, only inorganic materials were used as micro-balloons of glass, glass lamella (elastic) or ground quartz (hard, stable, but brittle). As an organic material micro-balloons made of phenolic resin can be used

as they do not react with the adhesive and are inert against climatic changes. They are softer than glass balloons.

### Result of the work shop and plan for further experiments

Liu Jiangwei already had a lot of experience in gluing terracotta statues. The other three colleagues, Rong Bo, Zhang Shangxin and Yan Shumei got a more basic introduction in the matter and had the possibility to practise on “simple” terracotta objects.

The practical work showed the difficulty of joining a larger and more complicated object without bad-fitting joints and without re-opening joints to often.

The used adhesive tape (“Kreppband”) left visible marks of residues on the surfaces and does not seem an ideal material. Quite good results gave the method often used in China: Strings are tightened around the objects and stretch by twisting them.

The insertion of dowels was only tested once and was not very successful as it is not easy to drill a hole in the exact angle in the walls of a rounded object. These tests should be repeated again.

More tests with fillers should be performed to determine the ideal amount of filling material.

For the work in Lintong special jigs should be designed to lift, turn and hold statues during the gluing process as rotating tables, scaffolds or block and tackle devices.



Fig. 4-6. Exercise in gluing on simple object

Anhang: Skizzen der Kopie mit Nummern der Fragmente (rot)

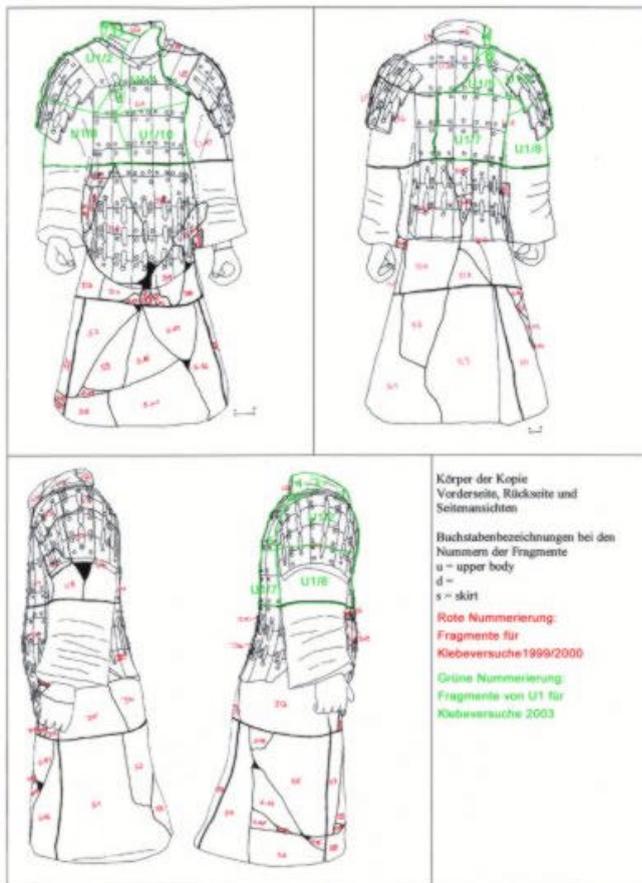


Fig. 7. Documentation of gluing tests on the replica



Fig. 8. Parts of replica smashed for experiments



Fig. 9. Preparing shards for gluing



Fig. 10. Inserting dowels



Fig. 11. Gluing fragments of the replica

---

## English Literature on adhesives<sup>2</sup>

- K. W. **Allen**, Adhesion and Adhesives. Some fundamentals, in: N.S. Brommelle, Elisabeth M. Pye, Perry Smith, Gary Thomson (Ed.), Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributors to the IIC Paris Congress 2-8 Sept. 1984, p. 5-12.
- Jonathan **Ashley-Smith**, Science for Conservators. Book 3: Adhesives and Coatings, London 1987.
- Susan **Bradley**, Strength Testing of Adhesives and Consolidants for Conservation Purposes, in: : N.S. Brommelle, Elisabeth M. Pye, Perry Smith, Gary Thomson (Ed.), Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributors to the IIC Paris Congress 2-8 Sept. 1984, p. 22-25.
- N.S. **Brommelle**, Elisabeth M. Pye, Perry Smith, Gary Thomson (Ed.), Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributors to the IIC Paris Congress 2-8 Sept. 1984.
- Susan **Buys**, Victoria Oakley, The Conservation and Restoration of Ceramics, Oxford 1993.
- Jane **Down**, A. MacDonald, Jean Tetrault, R. Scott Williams, Adhesive testing at the CCI. An evaluation of selected Polyvinylacetate and acrylic adhesives, in: Studies in Conservation, 41/1, 1996, p. 19-44.
- C.V. **Horie**, N.S. Allen, M. Edge, Polymers in Conservation, Cambridge 1992.
- Stephen **Koob**, The Use of Paraloid B72 as an Adhesive. Its Application for Archaeological Ceramics and other Materials, in: Studies in Conservation 31/1, 1986, p. 7-14.
- Irving **Skeist** (Ed.), Handbook of Adhesives, New York 1977<sup>2</sup>.
- Anne **Burton**, Theory of Bonding, Adhesives and Consolidants, 1991.
- A.J. **Kinloch**, Adhesion and Adhesives, London 1987.
- Alphonsus V. **Pocius**, Adhesion and Adhesives Technology. München 1997.
- Keith J. **Saunders**, Organic Polymer Chemistry. An Introduction to the Organic Chemistry of Fibres, **Paints**, Plastics and Rubbers, London 1998.
- John **Shields**, Adhesive Handbook, London 1976.

---

<sup>2</sup> Compilation by Stephanie Steinegger



---

## **Workshop on air-brush cleaning of fracture edges and polychrome surface of terracotta fragments from the Terracotta Army**

Catharina Blaensdorf, Christoph v. Bieberstein

### **Air brush cleaning of archaeological objects**

The removal of soil from archaeological objects provides a difficult problem if the soil is adhering to sensitive surfaces and porous, soft materials. Mechanical cleaning with scalpels and brushes often gives unsatisfying results because it damages the surfaces, leaving visible tool marks and thus destroying the original structure. Crumbs or flakes of the soil already taken away tend to spread over the surface; often they cannot be removed without damaging the surface because this would require more mechanical stress than the surface can stand. Very fine grained material as clay tends to form a “veil” on the surfaces that cover the surfaces and impedes the legibility of detail information. Furthermore this cleaning process often is very time consuming which is a problem of planning, financial expenses and conservation treatment.

Christoph Rogalla von Bieberstein, restorer for archaeological objects at the “Archaeological Service of the canton Bern” (Bern/Switzerland), demonstrated the method of air brush cleaning for the treatment of fragile archaeological objects. He has adapted this method for this purpose since several years. On Friday, October 24, presented his experiences before trying the method on fragments of the terracotta army. The objects preferably are taken from the ground as a block together with the adhering soil. The block can be stabilised with aluminium foil (for household purposes); larger blocks can be mounted in a support of fibreglass fleece with a binder consisting of gypsum/PVAc. This support systems are very stable and have a low weight. For the stabilisation of fragile object during the removal of the block from the soil, cyclododecane is used. A support system can be imbedded in the layer to avoid cracks and breaks.

The cleaning with air brush in the workshop is performed on work tables surrounded with perspex walls and equipped a drain for the used water. The air brush is used with water. Pressure and amount of water can be varied according to the special conditions. For the use on archaeological sites during excavation, the air brush can be connected to an air compressor (for pressure) and a larger thermos flask (water). Warm water can be stored in the thermos; this makes working more agreeable for the restorer and sometimes also increases the cleaning effect.

After some time of training it can also be performed by assistant workers. Mr. von Bieberstein showed some examples of objects treated with this kind of air brush cleaning, among them waterlogged and very fragile bones of infants or new-borns, a sarcophagus made of porous lime stone and a Roman mosaic floor.

For many purposes this kind of cleaning is much faster and gives better results than traditional cleaning methods. Saving time is important in the course of excavations. Mechanical cleaning with pointed tools not only takes a lot of time, but also has the disadvantage that the tools easily damage the surfaces, small parts tend to be dislocated during cleaning and scratched-off soil is smeared on the (already cleaned) surfaces. Air brush cleaning proved to be successful especially if the soil is clay-containing and smeary and adhering to porous surfaces.

*Example for a block excavation of fragile objects<sup>1</sup>*

The skeleton of a young child was found in Bern, Bundesgasse. After a removal of the soil without touching the bones too much (fig. 1), the skeleton was cleaned with air brush (fig. 2). After three hours, the surface of the small skeleton was completely cleaned (fig. 3).

After the cleaning, the surface was sprayed with cyclododecane (fig. 4). A stabilising “capsule” was built around the skeleton, by carefully removing the soil around, leaving the skeleton on a “pedestal” of soil. This pedestal was mounted in glass fibre and gypsum (fig. 5). The block was stabilised with bars laid on top and sprayed with cyclododecane again before it was separated from the ground (fig. 6).

Afterwards, the block can be taken from the site and transported upside down. The conservation of the bones was done in the workshop.

---

<sup>1</sup> All photographs of the excavation by Chr. v. Bieberstein, Bern.

*Block excavation of a fragile object, including air brush cleaning and cyclododecane stabilisation*



Fig. 1



Fig. 2

Fig. 1  
Skeleton of a child in the site, after excavation.

Fig. 2. Cleaning the bones with air brush..



Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3  
Situation after 3 hours cleaning with air brush

Fig. 4  
Surface sprayed with cyclododecane for 1 hour



Fig. 5



Fig. 6

Fig. 5  
Preparation of the "capsule"

Fig. 6  
Separation of the block from the ground

### **Cleaning fragments of the terracotta army**

On the base of the experiences with air brush and the difficulties in cleaning the surfaces of the terracotta fragments from Lintong, the possibility of air brush cleaning has been discussed. Preliminary tests were made in the workshop of the restoration of archaeological objects in Munich under the supervision of Mrs. Steinegger and Mrs. Gasteiger. A supply for compressed air is installed in the workshop; a plastic basin was used to work in.

These tests showed that the removal of adhering soil from the fracture edges of the shards was possible without damaging the terracotta and without contaminating and wetting of the painted surface. The cleaning took some time; it was not possible to remove all of the soil.

During the workshop with Mr. Bieberstein, the aims were not only to clean the fracture edges, but also the painted surfaces.

Preliminary tests were made on terracotta shards without polychromy, but with adhering soil on the edges. These fragments have been stored in Munich since at least 10 years and had been completely dried out. The fragments were soaked in water for several hours before the cleaning test to simulate the situation after excavation. A large perspex box of about 80-90 x 100 cm x 60 cm was used for the air brush cleaning (fig. 7 and 8). The box had a front flap with two openings for the hands. The set-up inside the box was arranged as inside the boxes normally used for storing or cleaning polychrome fragments (dish with water for high humidity under a perforated plate or glass pane; fragment on a box used as support on this plate; fig. 8).

#### *Cleaning fracture edges*

The first tests concerned the cleaning of the fracture edges. The loess clay is adhering very firmly to the irregular terracotta surface and is very hard to remove from the many “crannies” and small crevices without abrading the nooks. The terracotta is quite soft due to the low firing temperature and even gets softer when wet. Even harder paint brushes leave marks.

For the cleaning, warm water was used from the thermos flask. The used pressure of 6-8 bar was much higher than in the preliminary tests carried out in the workshop for archaeological objects. Commercially available air brush sets are designed for lower pressures of about 1 or 2 bar, so the air brush tool had to be adapted for this purpose. With maximum pressure combined with a maximum of water it was possible to remove most of the soil. After a first stage of cleaning, a longer break was made, allowing the retained soil to soften and thus to be easier to remove.

With this method, most of the soil could be removed in a considerably short time. Some very hard “crusts” of fine-grained “sintered” soil could not be softened or removed.

### *Cleaning painted surfaces of the terracotta fragments*

The use of air brush on sensitive pigment layers had not been experienced before. The special problem is that the sand and clay are adhering to the rough surface of the pigment layers which often mostly exhibit a very poor cohesion and often is much softer than the soil on top. The experiment should show if it possible to remove the soil without “washing off” the pigments.

The air brush cleaning was tested on the painted surfaces of three fragments that were in the process of cleaning during that time: F-007/03 and F-008/03 are smaller parts from a bright red robe (fig. 7-10). The pigment layer (cinnabar) is thick, but has a very poor cohesion. Fragment F-006/03 belongs to a violet brown robe with a very thin, but rather stable pigment layer (Fig. 12).

For the cleaning of the sensitive pigment layers, a lower pressure had to be used. In tests, the pressure was slowly increased up to 2 bar. Warm water was used in small bottles. It became obvious that

- if the pressure is too high, loose lacquer flakes are ripped off and are blown away.
- if too much water is applied, the pigments are detached from the lacquer and “washed” off. Loose lacquer flakes float on the water and get lost.
- The fragment should be sprayed with water and low pressure before the cleaning.

After air brush cleaning and drying, the red pigment layer of F-007/03 looked slightly reduced and “roughened” after the cleaning. Sand grains had been distributed on the surface and some sand had been transported under loose edges of the lacquer. Some small lacquer flakes have been ripped off. Layers of fine grained sand remained on the surface and adhere very firmly to the cinnabar layer.

On F-008/03, more lacquer flakes have been detached and are lying distributed on the surface, partly upside down.

On 006/03, on the major part of the surface only the lower layer is retained. These areas look very clean now. The areas with still more intact pigment layer could not be cleaned.

### **Conclusion**

The air brush cleaning can help a lot in removing the adhering soil. In principal it is possible to clean the edges and partly also the painted surface of the fragments. The method is suited very well for a careful cleaning of the fracture edges.

The cleaning of the polychrome surface can be tested and can be successful if carried out with much caution. A smaller nozzle could be used for this. If it is not possible to remove the soil in one stage of air brush cleaning and with a rather low pressure, no further attempts should be undertaken. If the pigment layer is quite stable, this method is as successful as mechanical cleaning and can be much faster. There is always a problem of minor damages, but they also occur if the soil is removed with brushed and scalpels.

*Cleaning the pigment layers of fragments from the terracotta army*

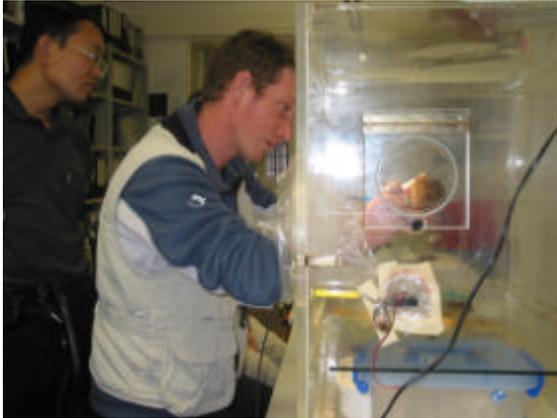


Fig. 7. Cleaning of the painted surface with air brush in a large perspex box



Fig. 8. Perspex box during cleaning of F-008/03. The set-up inside the box is visible. For illumination, a "cold light" lamp was placed on top of the box. The air brush is introduced through the right arm hole of the front flap.



Fig. 9. Cleaning fragment F-008703.



Fig. 10. Detail of the cleaning of the painted surface of F-008/03.



Fig. 11. Test for a suited pressure on the back of fragment F-006/03.



Fig. 12. Cleaning the paint layer of F-006/03.

---

# **Erdstrukturen in den Gruben der Terrakottaarmee in Lintong und ihre Schadensproblematik**

Rupert Utz

1	Zur Schadensproblematik an den Erdstrukturen in den Gruben der Terrakottaarmee.....	71
1.1	Antike Erdstrukturen in der Ausgrabung der Terrakottaarmee.....	72
1.2	Schadensbilder und Schadensursachen an den antiken Erdstrukturen.....	76
2	Anhang.....	85
2.1	Pläne.....	85
2.2	Ausgrabungsgeschichte.....	89
	Bodenfeuchteprofile.....	90

## 1 Zur Schadensproblematik an den Erdstrukturen in den Gruben der Terrakottaarmee

Im März 1974 wurden die ersten Fragmente der über 2200 Jahre alten Terrakottaarmee des ersten Kaisers von China Qin Shishuangdi (259-210 v. Chr.) bei einer Brunnengrabung nahe der Kleinstadt Lintong entdeckt. Die Armee wurde vermutlich zum Schutz des nahegelegenen Kaisergrabes angelegt (Abb.2). Ihre Entdeckung galt als archäologische Sensation, denn sie wird vom chinesischen Geschichtsschreiber Siam Qian in seinen ausführlichen Beschreibungen zum Kaisergrab nicht erwähnt (Nienhauser, 1994). Vor ihrer zufälligen Entdeckung hatten daher weder die Archäologen noch die Historiker mit ihrer



Abb.1 In situ wiedererrichtete Tonsoldaten in Grube 1.  
(Foto: Museum der Terrakottaarmee)

Existenz gerechnet. Bis heute dauern die Ausgrabungen an den unterirdisch aufgestellten Formationen der tönernen Armee an. Die Archäologen prognostizieren über 7000 Terrakottasoldaten, von denen bislang etwa 1000 Figuren ausgegraben, restauriert und in situ aufgestellt worden sind (vgl.: Abb.1). Seit 1979 sind die Gruben der Terrakottaarmee für die Öffentlichkeit zugänglich.

Die Terrakottaarmee gehört - neben der Großen Mauer und dem Kaiserpalast in Beijing - zu den wichtigsten und bekanntesten chinesischen Kulturdenkmälern. Das Terrakotta Museum zählt jedes Jahr 1,5 Millionen Besucher. Die Grabanlage des Qin Shihuang wurde 1987 in die Liste des Weltkulturerbes der UNESCO aufgenommen worden. Alle Funde im Bereich dieser Anlage sind künstlerisch und historisch von höchstem Wert.

### 1.1 Antike Erdstrukturen in der Ausgrabung der Terrakottaarmee

Die Architektur der Terrakottaarmee:

Die Terrakottaarmee ist eine von vielen unterirdischen Anlagen ähnlicher Bauart, die zum Kaisermausoleum (genannt "Qin Ling") gehören (vgl.: Anhang 2.1). Die Tonfiguren wurden, verteilt auf drei separate Gruben, in unterirdischen Korridoren aufgestellt. Die Korridore sind mit Ziegelböden versehen. Dicke Wände aus Stampflehm (chinesisch "hangtu") trennten die Korridore. Sie trugen die Dachkonstruktion, bestehend aus einer geschlossenen Balkenlage, die mit Strohmatte abgedeckt und anschließend mit einer dicken Erdschicht überlagert worden ist. Um die Dachlast auf den Stampferdewänden zu verringern, waren an den Wänden der Korridore im Abstand von 3 Metern zusätzliche Stützbalken eingezogen (vgl.: Abb.3).

Die Technik der Stampflehmwand ist in China bis heute weit verbreitet. Zum Aufbau dieser

Wände wird feuchter Lehm in einer Holzschalung verdichtet. Sukzessive wird die Schalung nach oben gezogen, so dass die Wand bei jedem Schritt um eine Lehmlage in Höhe der Schalungsbretter emporwächst (Abb.4). Vereinzelt sind an den Zwischenwänden der Terrakottaarmee heute noch die Abdrücke der Schalungsbretter sichtbar. Die Aufbauhöhe einer Lage betrug demnach ca. etwa 8-10cm. Zwischen den Lagen waren keine stabilisierenden Materialien eingebaut. Besonders in Europa verwendete man häufig Flechtmatten, Zweige, Kalk oder ähnliche stabilisierende Zusätze zwischen den Lagen der Stampflehmwände (Houben, 1994). Auch der Lehm selbst enthält keine strukturverbessernden organischen Zuschläge wie zum Beispiel Stroh oder Hanffasern.

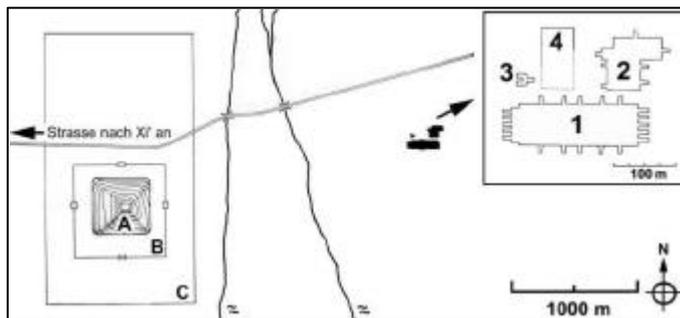


Abb.2 Die Armee mit den Gruben eins bis vier (Grube 4 enthält keine Soldaten) liegt außerhalb des eigentlichen Grabbezirkes. Die Erdpyramide (A) über dem Grab des Kaisers und Teile der Ummauerungen der Grabanlage (B u. C) sind heute noch weithin sichtbar (Bild aus (Rogner, 2000)). Ein detaillierter Plan der Grabanlage ist in Anhang 2.1 abgebildet.

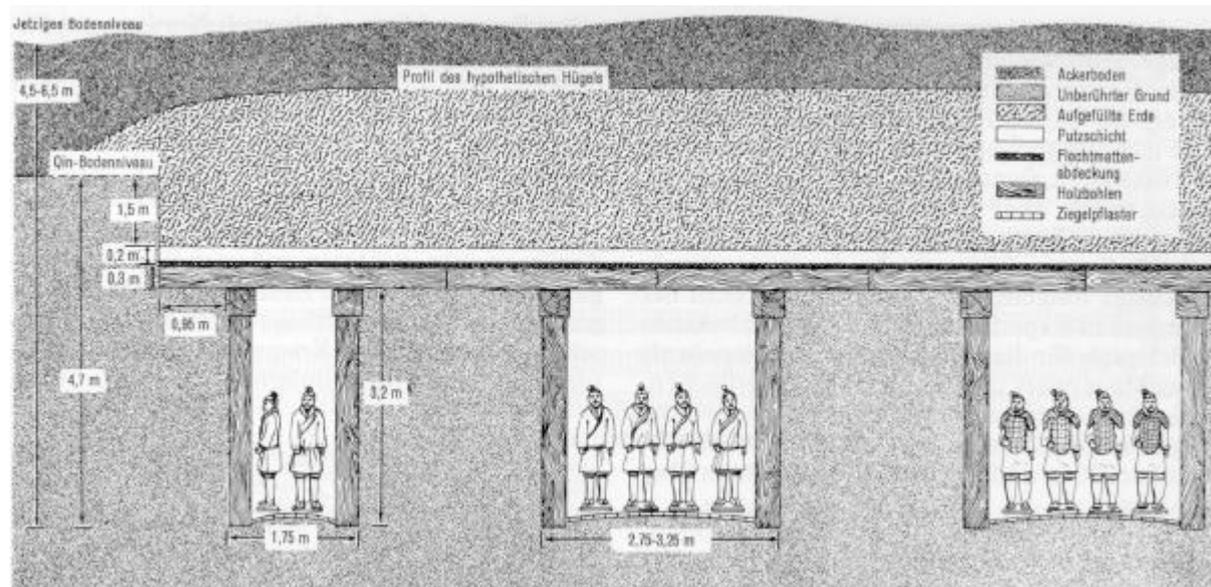


Abb.3 Rekonstruktion der Grubenkonstruktion am Beispiel der Grube 1 (Bild aus (Brinker, 1980)). Vor der Errichtung der Stampflehmwände wurden die Gruben bis zum Bodenniveau ausgehoben. Weiterer Querschnitt im Anhang 2.1

Abb.4 Technik der Stampflehmwand im alten China. Die Holzverschalung wird mit einer Zange aus Rundhölzern und Flechtwerk zusammengehalten. Von unten wird sie gegen Abrutschen abgestützt (Bild aus (Schmidt, 1993)).



### Geschichte des Zerfalls:

Nur wenige Jahre nach der Fertigstellung wird die Tonarmee von einer Rebellenarmee geplündert. Dabei brennen Teile der Gruben aus, Deckenbalken kollabieren und Korridore stürzten ein. Verkohlte Holzreste, rotgebrannte Erde und Terrakotta zeugen heute von den Verwüstungen. In den folgenden Jahrhunderten biegen sich die feuchten Balkenlagen unter dem Auflastdruck der überlagernden Erde bis auf 50 – 100cm über dem Ziegelboden durch. Die darunter stehenden Tonfiguren fallen um und zerbrechen. Die verbliebenen Hohlräume in den Korridoren füllen sich in Folge zahlreicher Überschwemmungsereignisse mit Sand und Schlack. Bei den Ausgrabungen im Bereich des Mausoleums wurden bis heute bis zu sieben Überschwemmungsablagerungen nachgewiesen (Arbeitsbericht, 2000).

### Ausgrabungsgeschichte und die Situation heute:

Erste Probegrabungen an der Ostseite der **Grube 1** begannen bereits im Jahr der Entdeckung 1974 – damals noch unter freiem Himmel. Nach einer Vielzahl von Probegrabungen wurde 1979 über Grube 1 eine geschlossene Hallenkonstruktion aus Stahl und Blech fertiggestellt. Seither ist die Halle täglich für Besucher geöffnet. Bis heute schützt sie die Ausgrabung vor Regen, bietet ihr allerdings keinen ausreichenden Schutz gegen klimatische Schwankungen, Staubeintrag oder andere Umwelteinflüsse, wie dies in TEUTONICO (2001) für archäologische Schutzbauten gefordert ist. Große Teile der Grube 1 waren zwischenzeitlich bis zu den Deckenbalken ausgegraben, wurden später aber wieder verfüllt. Der östliche Teil ist komplett ausgegraben. Die Deckenbalken sind vollständig entfernt und die restaurierten Figuren an ihrem alten Platz wiedererrichtet (Abb.1). Am westlichen Ende der Grube wurde bislang noch nicht in größerem Umfang gegraben (vgl.: Anhang 2.1). Derzeit ruhen die Grabungen in Grube 1.



Abb.5 Freilegung der Deckenbalken in Grube 2  
(Foto: Museum der Terrakottaarmee, 1997)

In **Grube 2** wurde erst 1994, nach der Fertigstellung einer überdachenden Museumshalle, mit umfangreichen Grabungen begonnen. Die Hallenkonstruktion der Grube 2 kann aufgrund ihrer massiveren Bauweise die Ausgrabung vor Regen, Sonneneinstrahlung, Klimaschwankungen und Staub schützen. Allerdings werden seit Jahren die baulichen Vorteile (bezüglich Staub und Klimaschwankungen) durch den täglichen Einsatz einer ungefilterten Belüftungsanlage weitgehend aufgehoben (Utz, 2001b).

Zwischen 1994 und 1997 wurde die gesamte Grube 2 bis zum Niveau der Deckenbalken freigelegt (Abb.5). Freilegungen bis zum Bodenniveau der Korridore konzentrieren sich bisher auf die Sektoren T15 bis T21 (vgl.: Anhang 2.1). Nach zweijähriger Grabungspause um das Jahr 2000 setzten 2001 erneut Grabungen im Sektor T21 (G18 – G20) ein. Eine detaillierte Auflistung der Ausgrabungsgeschichte findet sich in Anhang 2.2. Die Ausgrabungstätigkeit in den Gruben 1 und 2 blieb in den letzten 15 Jahren begrenzt, weil die Konservierungstechniken für die zutage tretenden Funde – insbesondere für die Farbfassungen an den Terrakottafiguren – noch in der Entwicklungsphase sind.

**Die Erdstege** sind innerhalb der 2000 Jahre unter der Last der überlagernden Erde kleiner und breiter geworden. Auf ihren gerundeten Oberflächen haben sich die Abdrücke der Deckenbalken erhalten (vgl.: Abb.6, Anhang 2.1). Die Standhöhe der Zwischenwände beträgt bei der Freilegung 1,2 – 1,5m. Vermutlich haben die hohen Wassergehalte während der Überschwemmungsereignisse, bei denen die Korridore teilweise geflutet wurden, eine plastische Verformung der Wände ermöglicht. Erstaunlicherweise sind dabei die steilen Flanken der Wände erhalten geblieben. Kollabierte Zwischenwände werden nur äußerst selten gefunden.

**Die Klimasituation** in den Hallen der Grube 1 und Grube 2 wird in UTZ (2001B) diskutiert. Sie lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Außenlufttemperatur kann in Lintong Spitzenwerte von 45°C und –10°C erreichen. Die Sommer sind heiß, so dass im Juli Monatsmittelwerte um 25°C gemessen werden. Die Wintermonate sind kalt, und aufgrund der geringen Niederschlagszahl oft sehr trocken (vgl.: Anhang).

In der Halle 2 werden die Temperaturschwankungen der Außenluft über die Wände soweit abgedämpft, dass im Winter nur selten Frost entsteht (es sei denn, die Belüftungsanlage wird eingeschaltet). In der Halle 1 hingegen folgt die Lufttemperatur nahezu den Werten der Außenluft.

Bei frischen Ausgrabungen dunstet sehr viel Wasser von den feuchten Erdoberflächen ab. In Bodennähe stellen sich Luftfeuchtigkeiten zwischen 70 und 95% rel. F. ein. Das führte bei den großflächigen Ausgrabungen in Grube 2 (1994-1997) zu erheblichen Schimmelproblemen. Der Schimmelpilzbefall verschwand aber bereits innerhalb eines Jahres nach Beendigung der Grabungstätigkeiten infolge der raschen Abtrocknung der Erde (Warscheid, 2001).

Im Zuge der Abtrocknung nähern sich in den letzten Jahren auch in Grube 2 die Werte der relativen Luftfeuchtigkeit mehr und mehr den Monatsmittelwerten der Außenluft an. Die Tagesschwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit werden in Bodennähe aufgrund der hohen sorptiven Reaktivität der abgetrockneten Erde stark abgepuffert.

## 1.2 Schadensbilder und Schadensursachen an den antiken Erdstrukturen

Die Erdstege mit den Abdrücken der Deckenbalken haben als Zeugnis der Grubenarchitektur hohen Erhaltungswert. An den Oberflächen der Erde haben sich zudem oft die Abdrücke organischer Gegenstände (Schilf- und Strohmatte, hölzerne Streitwagen, hölzerne Armbrüste etc.) erhalten, deren materielle Existenz sich unter Umständen schon vor Jahrhunderten aufgelöst hat (vgl.: Abb.8). Auch die Deckenbalken bestehen nicht mehr aus Holz, aber ihre Struktur wird von der Erde, die das Holz ersetzt hat, nachgebildet. Weil diese Oberflächenstrukturen der Erde vielfach die einzigen Zeugen der genannten Materialien und Gegenstände sind, sollten sie ebenfalls erhalten bleiben.

Bezüglich der Erdstrukturen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee sind zwei in Maßstab und Ursache sehr verschiedene Schadensbilder zu beobachten:

### **A: Zerreißen großer zusammenhängender Erdstrukturen während der Abtrocknung**

### **B: Materialverlust an den Oberflächen der Erdstrukturen**

#### **Zu A: Abtrocknung und Schrumpfrisse**

Die Abtrocknung der Erdstrukturen in den Gruben setzte mit dem Bau der Hallen ein. Entsprechend der Sorptionsisothermen kann die Oberfläche des Bodens auch bei konstanten Raumlufffeuchtigkeiten über 90% rel. F. ohne Wassereintrag nicht mehr als 6 Gewichtsprozent Wasser halten.

Wird, wie in großen Bereichen der Grube 2, nur bis zu den Deckenbalken ausgegraben, dann entsteht innerhalb der ersten zwei Jahre nach Grabungsende ein ausgeprägtes **Risssystem** mit durchlaufenden Parallelrissen entlang der Scheitel und Kanten der Erdstege. Ihr Abstand beträgt zwischen 1 und 1,5 Meter. Es entstehen auch Risse, die dieses dominante System spitz- oder rechtwinklig kreuzen. Die ersten Risse treten immer dort auf, wo die Erde am schnellsten abtrocknet. Die Scheitellinien der Erdstege sind prädestiniert, weil sie am weitesten vom Grundwasser entfernt sind – also bereits bei der Freilegung die geringsten Wassergehalte haben – und von der Raumluff besser belüftet werden, als die Senken zwischen den Erdstegen (vgl.: Abb.5).

Werden die Erdstege ganz freigelegt, dann trocknen die zweiseitig belüfteten Oberkanten am schnellsten ab, so dass sich **gefährliche flankenparallele Risse** entwickeln (Abb.6), an denen mit Unterstützung gravitativer Zugkräfte auch Teile der Erdstege abrutschen können (Abb.6).

Große Risse mit über einem Zentimeter Spaltweite haben die freigelegten Erdstege in Grube 1 erheblich beschädigt. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass durch abstürzende Flanken die wiedererrichteten Tonfiguren beschädigt werden (vgl.: Abb.6). Grundsätzlich kann man die Austrocknung der Erde und die dabei entstehenden Schrumpfrisse nicht verhindern. Für die Sicherung der Erdstege in den Gruben wurde daher in den letzten Jahren ein geeignetes Verankerungssystem mit innenliegenden Sandankern eingeführt (Miculitsch, 1996), (Utz, 2003b).

**Die Abtrocknung** der Erde gefährdet auch die Polychromie der noch in der Erde verbliebenen Terrakottafiguren. Der Grundierungslack der Figurenbemalung hebt sich bei Luftfeuchtigkeiten unter 94% von der Terrakotta ab (Thieme, 1993). Dringen die Schrumpfrisse bis zu den Terrakottafragmenten vor oder trocknet die Erde, in der die Fragmente eingebettet liegen, bis unter einen Wassergehalt von 6 Gew. -% ab, dann kann die Malschicht bereits vor der Ausgrabung Schaden nehmen. Es war deshalb wichtig herauszufinden, wie schnell und wie tief die Erde in der Ausgrabung abtrocknet und ob sich die Schadensbilder, die in Grube 1 bereits offenkundig waren, in der später geöffneten, offensichtlich feuchteren Grube 2 wiederholen würden.

Der entscheidende Faktor für die Feuchtigkeit des Bodens bei der Ausgrabung, und für die Geschwindigkeit und Tiefenwirkung der folgenden Austrocknung ist der jeweilige Abstand des Grabungshorizontes von der Grundwasseroberfläche. Auch die relative Luftfeuchtigkeit beeinflusst wenigstens die Entwicklung in den ersten Monaten nach der Grabung. Freigelegte Oberflächen werden in den trockenen Wintermonaten erheblich schneller abtrocknen als im Sommer. Die längerfristigen Trocknungsfortschritte werden allerdings vom Jahresmittelwert der Luftfeuchtigkeit bestimmt, der in der Gegend von Xi'an um die 75% rel. F. liegt (vgl. Anhang).

Unter den Bodenziegeln in den Korridoren der Gruben steht bis zum Grundwasser homogener, ungeschichteter Löss an. Innerhalb des Areals der Museumshallen bleibt das Gefälle der Grundwasseroberfläche bei weitem unter dem Betrag der normalen jährlichen Schwankung von 20 – 25cm. Der mittlere Grundwasserabstand der Bodenziegel in Grube 1 beträgt zehn Meter. Die Grube 2 liegt tiefer. Das Niveau der Bodenziegel steigt in Grube 2 von Nordosten nach Südwesten um zwei Meter an, so dass in Grube 2 vom Bodenziegelniveau Grundwasserabstände zwischen vier Metern in der Nordostecke und sechs Metern in der Südwestecke der Grube gemessen werden (Utz, 2001c).

Im Frühling 1999 und im Herbst 2000 wurde die Feuchtigkeitsverteilung im Boden mit Bohrstocksondierungen an zwei Erdstegen und in einem Brunnschacht der Grube 2 gemessen (vgl.: Anhang 2.3). Die Austrocknungsentwicklung der Erde wurde für diese drei Positionen mit dem Computerprogramm "Wufi – 2D" für 25 Jahre nach der Ausgrabung modelliert (vgl.: Abb.7 und Anhang Feuchtigkeitsverteilung). Als Außenklima wurden die Monatsmittelwerte von Xi'an angesetzt. Einzelheiten zum Wufi 2D Modellierungsprogramm finden sich in Kapitel

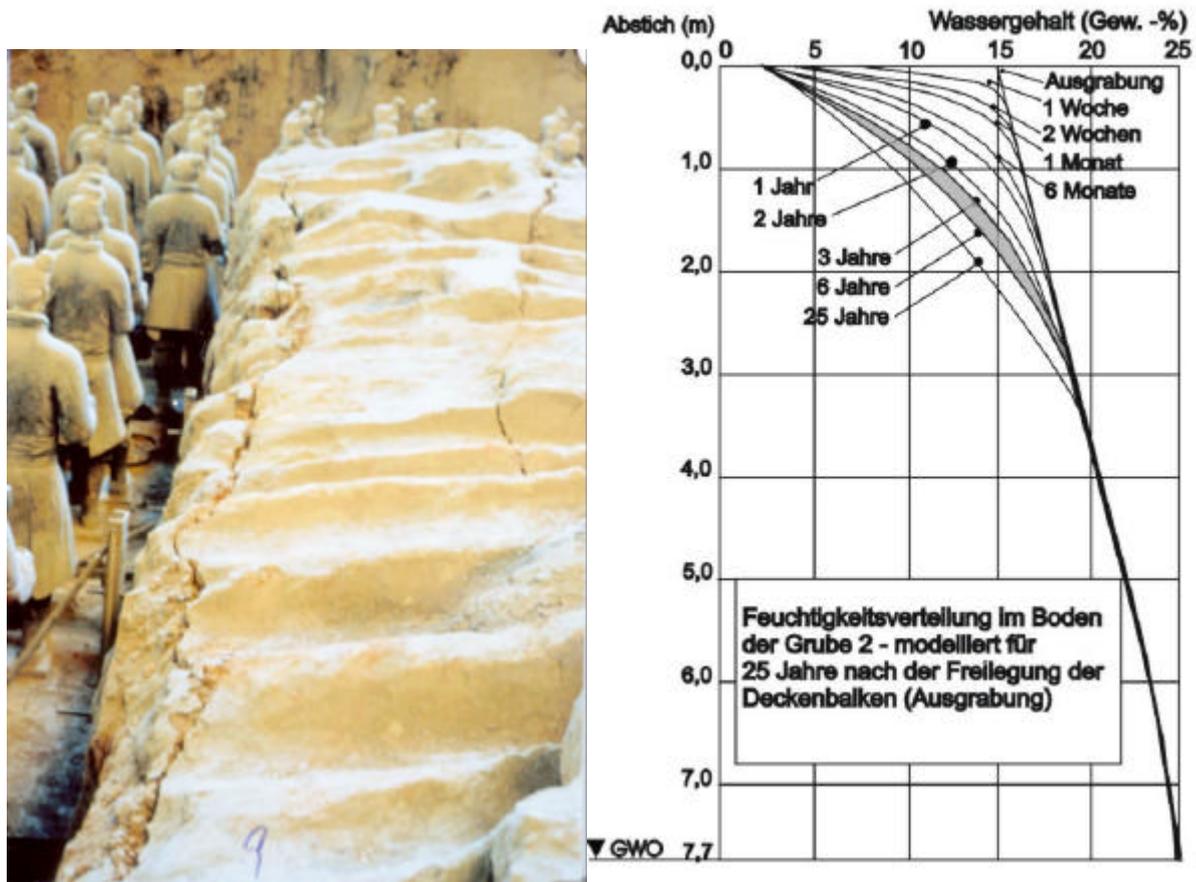


Abb.6 Links: Abgetrockneter Erdsteg in Grube 1. An kantennahen Schwundrissen droht die Flanke des Erdsteges abzurutschen. Der Erdsteg sowie die Schultern und Köpfe der Tonsoldaten sind mit einer grauen Staubschicht bedeckt.

Abb.7 Rechts: Wufi-2D Modellierung der Austrocknung im Boden der Grube 2 an der Position des Brunnenschachtes. Die Modellierung wurde mit den Monatsmittelwerten des Klimas in Xi'an berechnet (vgl.: Anhang). Die Feuchtekurven zwischen 3 und 6 Jahren stimmen gut mit den Sondierungsergebnissen vom Brunnenschacht aus den Jahren 1999 und 2000 überein (vgl.: Anhang 2.3).

Die Ergebnisse der Modellierung decken sich im Trocknungsbereich sehr gut mit den Zustandsmessungen aus den Bodensondierungen in den Jahren 1999 und 2000. Bei Abstichtiefen über 4 Meter und im Bereich des Kapillarwassersaumes gibt es Abweichungen zwischen Modell und Messung, die auf die Veränderung der Porosität durch den Überlagerungsdruck und die steigende Wassersättigung zurückzuführen sind (vgl.: Abb.7 und Anhang 2.3).

Ausgehend vom Zustand im Jahr 2000 ergeben die Bodensondierungen und Modellierungen folgende Entwicklungsprognosen für die Trocknung in Grube 1 und 2:

- bezüglich des Ausgrabungsstandes in 2000 ist die Entwicklung der Trocknungsrisse in der Grube 1 abgeschlossen.
- in Grube 1 sind die Farbfassungen von Terrakottafragmenten mit weniger als 90cm geschlossener Erdbedeckung gefährdet.

- die Abtrocknung in der Grube 2 wird sich in den nächsten Jahren in erheblich abgeschwächter Form fortsetzen.
- in der NE – Ecke der Grube 2 werden sich die Trockenrisse bis zu einem Meter unter die Balkenlage ausbreiten. Im SW – Teil der Grube bis zu 1,4 Meter.
- für die sichere Lagerung polychromer Terrakotta ist in Grube 2 eine geschlossene Erdbedeckung mit 0,5 Meter Mächtigkeit notwendig.
- bei weiteren Ausgrabungen müssen die Trocknungsentwicklungen neu berechnet werden.
- die gefährlichen Rissbildungen an den Seiten freigelegter Erdstege werden sich in Grube 2 ähnlich entwickeln wie in Grube 1, da die Flankentrocknung von der höheren Feuchtigkeit im Profilkern der Stege nicht ausreichend gebremst wird.
- die Freilegung feuchter Erdstege in Grube 2 – ein Beispiel ist der beprobte Erdsteg in Sektor T 21 – lässt stärkere Risschäden als in Grube 1 erwarten. Aufgrund der hohen Feuchtigkeitswerte im Kern der Stege, stellen sich bei der Flankentrocknung sehr steile Feuchtigkeitsgradienten ein. Die schrumpfungsbedingten Spannungen zwischen getrockneter Oberfläche und feuchtem Kern werden daher stärker sein als dies bei den Grabungen in Grube 1 der Fall war. Dieser Effekt kann reduziert werden, wenn mit der Freilegung der Erdstege möglichst lange gewartet wird. Dann kann sich die Trockenfront weiter in die Tiefe ausbreiten und die Schrumpfungsgradienten an den Flanken der Erdstege werden nach deren Freilegung geringer ausfallen.

## **Zu B: Materialverlust an den Oberflächen der Erdstrukturen**

Die Erdoberflächen der Zwischenwände mit den Abdrücken der auflagernden Balken sind bei der Ausgrabung noch gut erhalten. Unmittelbar nach der Freilegung sind auch die Abdrücke von Strohmatte und hölzernen Streitwagen sowie in Erde gebettete Pigmentrelikte der Figuren deutlich zu sehen (Abb.8).

Kleinformatige Schrumpfrisse:

Die Entwicklung kleinformatiger Schrumpfrisse in den obersten Zentimetern der Erde vollzieht sich schon innerhalb der ersten Wochen nach der Freilegung (vgl.: Trocknungs-Modellierung im Anhang 2.3). Die Oberflächen werden von den Schrumpfrissen im Dezimeterbereich zergliedert. Zwischen den Rissen bleiben abgetrocknete Felder erhalten, auf denen sich keine neuen Schrumpfrisse bilden. Es sei denn, sie werden von den Archäologen erneut bewässert, so dass sich der Schrumpfungsprozess wiederholt und dabei neue Rissstrukturen entstehen (Manchmal werden die Erdabdrücke wiederbefeuchtet, um für Fotoaufnahmen die Schrumpfrisse zu schließen und kurzzeitig den Farbeindruck zu verbessern).

Es ist möglich den Schrumpfungsprozess und die Aufgliederung der Oberflächen mit temporären Folienabdeckungen zu verzögern. Weil sich dadurch die Trocknungsgradienten zur unterlagernden Erde verkleinern, ergibt sich aufgrund dieser Maßnahme ein gröberes Rissmusters. Je schneller die Oberflächen getrocknet werden, um so mehr kleinformatige

Oberflächenrisse entstehen und desto schwerwiegender ist der Schrumpfschaden an den zu erhaltenden Abdrücken.

Wie bereits bei den Erdstegen erwähnt, kann die Schrumpfung auch unter optimierten klimatischen Bedingungen nicht verhindert werden (Miculitsch, 1996). Im Normalfall aber ist das Trockenschwinden an den Oberflächenstrukturen ein einmaliges Schadensphänomen, das nach der Trocknung auf ca. 4 - 5 Gew. -% Wassergehalt abgeschlossen ist und keine flächigen Materialverluste verursacht.

Oberflächenverluste:

Abstaubende Oberflächen

Wie in Abb.8 sehr deutlich zu sehen ist, stellen sich in den Jahren nach der Freilegung an den Oberflächen der Erde schwerwiegende, flächige Materialverluste ein. Die obersten Kornlagen der Abdrücke lösen sich vom Untergrund und stauben ab. Durch diesen Prozess sind in den letzten Jahrzehnten die meisten erhaltenen Erdabdrücke in der Grube 1 unwiederbringlich verloren gegangen. Für dieses Schadensbild hat sich der Begriff der "abstaubenden Oberflächen" eingebürgert.



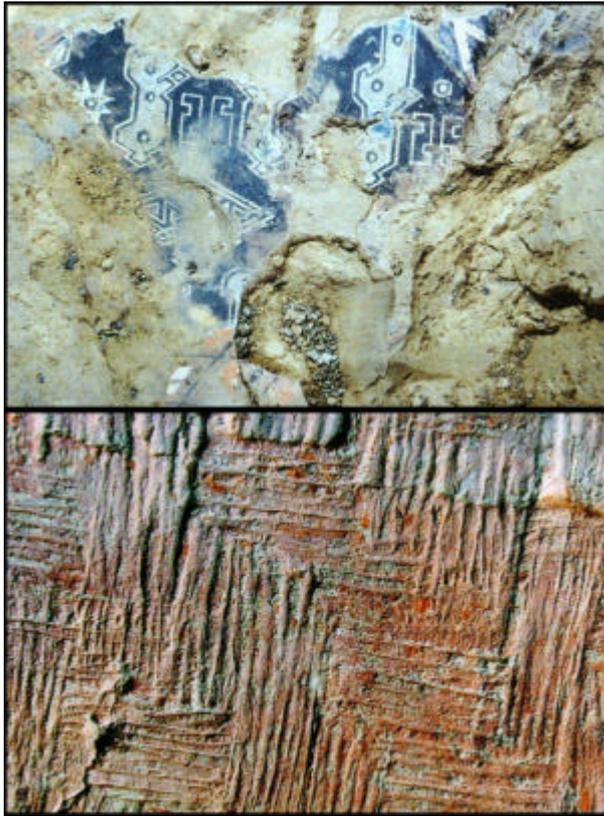


Abb.8 An den Erdoberflächen haben sich viele wichtige archäologische Befunde erhalten (Fotos: Museum der Terrakottaarmee).

Oben: Abdrücke von Wagenrädern hölzerner Streitwagen (links: kurz nach der Ausgrabung; rechts: nach mehrjähriger Exposition); Bildunterkante ca.: 1,8m.

Unten links: Beim Ausgraben der Terrakottafiguren kann sich die von der Terrakotta abgelöste Malschicht in der Erde erhalten. Bildunterkante ca.: 0,4m.

Unten rechts: Abdruck einer Schilfmatte an der Oberfläche eines Erdsteges. Bildunterkante ca.: 0,1m.

Schalenablösung:

In untergeordneter Brisanz wird auch das Problem oberflächlicher Schalenbildung beobachtet. Wie in Abb.8 (links unten) deutlich zu sehen ist, lösen sich dabei kleinteilige Schalen mit 0,2 bis 1cm Dicke vom Untergrund ab.

Theorien zur Ursache der Oberflächenverluste:

Für die abstaubenden Oberflächen und die Schalenablösungen in den Gruben der Terrakottaarmee wurden in der Vergangenheit mehrere Ursachen diskutiert, von denen heute einige aufgrund genauerer Beobachtungen und einiger Testversuche in den Gruben sowie der umfassenderen Materialkenntnis ausgeschlossen werden können:

- Frost als Ursache für Oberflächenverluste durch Schalenbildung:

Die Stampferde von Lintong ist keineswegs frostsicher. Allerdings kann Frost nur bei Annäherung an die Wassersättigung die Porenraumstruktur der Erde sprengen. Nach dem Bau der Museumshallen war und ist die Erde in den Gruben zu trocken, als dass sie von Frost – der im Winter durchaus vorkommen kann – geschädigt würde. Einige der Schäden im Ostteil der Grube 1, die hier Anfang der 70er Jahre noch unter freiem Himmel ausgegraben wurde, sind vermutlich auf oberflächliche Frostablösungen zurückzuführen. Auch ausgedehnte, oberflächliche Befeuchtungen, wie sie während der Ausgrabungen häufig zur Reduktion der Staubentwicklung praktiziert werden, könnten theoretisch Frostschäden auslösen. Allerdings wird im Winter nicht gegraben, so dass auch diese Möglichkeit ausscheidet.

- Schalenbildung durch Befeuchtung und Verdichtung der Oberflächen

Die bereits erwähnten Befeuchtungen der Oberflächen während der Ausgrabung verursachen zusätzliche starke Quellbewegungen und fördern die Rissbildung. Gleichzeitig dienten die Erdstege früher als Laufwege der Grabungsarbeiter. Gefördert durch eingebrachte Feuchtigkeit kann sich durch den Druck der Füße die Gefügestruktur der obersten Erdschicht irreversibel verdichten. Ist die Veränderung der oberflächlichen Gefügestruktur so stark, dass sie sich in ihren mechanischen Eigenschaften deutlich vom Untergrund unterscheidet, dann könnten sich die verdichteten Oberflächen im Klimawechsel ablösen. Dieser Schädigungsmechanismus sollte mit der inzwischen gewachsenen Umsicht der Ausgrabungsteams an Bedeutung verlieren. Es ist aber auch denkbar, dass sich durch häufiges Befeuchten und Abtrocknen wasserlösliche Verbindungen an der Oberfläche konzentrieren und diese soweit verdichten und verspröden, dass sie sich Schalen ablösen.

- Klimawechsel als Ursache für abstaubende Oberflächen

Die Klimaschwankungen in den Museumshallen gleichen in Betrag und Frequenz dem Außenklima. Sie haben keinerlei Verwandtschaft zum sogenannten Museumsklima, das konstante Werte um 55 %rel. F und 20°C einfordert. Die hygroskopische Feuchtedehnung der Stampferde von Lintong übertrifft mit bis zu 2 mm/m die hygrische Dehnung von Sandsteinen bei Wasserlagerung (Hilbert, 1995). Für einige Sandsteine gilt die entfestigende Wirkung von Befeuchtungszyklen als erwiesen (Wendler, 1996b). Die Annahme, dass

klimatisch bedingte Dehnungsbewegungen in den obersten Kornlagen der Erde zu Ablösungserscheinungen führen ist naheliegend. Die möglichen Mechanismen der schädigenden Wirkung von Luftfeuchteschwankungen auf Erd- und Lehmobjekte werden in MÜLLER (2002) diskutiert. Über Staubfallen, die an senkrechten Erdwänden der Grube 1 und Grube 2 angebracht wurden, um das Oberflächenstauben quantitativ zu messen, konnte die Theorie der Schädigung durch Klimawechsel bislang nicht gestützt werden. Innerhalb von drei Jahren hatte sich an insgesamt 14 Testflächen kein Korn von der Oberfläche gelöst. Dennoch ist die hygroskopische Dehnung als Ursache der Oberflächenentfestigung nicht auszuschließen.

- **Mechanische Belastung**

Schöne Oberflächenabdrücke werden häufiger von Staub gereinigt als andere Flächen der Erdstrukturen. Beim Einsatz von Besen oder Staubsaugern für die Oberflächenreinigung der Erde sind Materialverluste an den obersten Kornschichten unvermeidlich (Abb.9 rechtes Bild). Interessanterweise erscheinen staubgeschützte, überhängende Flanken auch bei alten Erdstegen in Grube 1, deren Oberflächen schon stark "abgewittert" sind, wie frisch ausgegraben. An diesen Flanken sind keinerlei Materialverluste erkennbar. Die Beobachtungen in den Gruben der Terrakottaarmee führen zu dem Schluss, dass mechanische Belastungen (Kehren, Betreten etc.) als Hauptursache für die Oberflächenverluste der Erdstrukturen anzusehen sind. Vermutlich leisten auch krabbelnde und bohrende Insekten bei dieser "Verwitterungsform" einen nicht unerheblichen Beitrag (Abb.9 linkes Bild).

- **Staub**

Die Staubablagerungen in den Gruben der Terrakottaarmee sind enorm (vgl.: Abb.6). Die Annahme, die Staubbelastung käme von den abstaubenden Oberflächen der Ausgrabung wurde mit Untersuchungen an dem auf Terrakottafiguren abgelagerten Staub widerlegt. Der Staub in den Gruben enthält große Mengen an Rußpartikeln und Gips, die nicht aus der Grube stammen (vgl.: Anhang). Allein der Farbvergleich zwischen dem Staub, der beim Aufmahlen der Stampferde entsteht und den sich ablagernden Staubschichten beweist, dass die Staubbelastung in den Gruben zu mindestens 80% meteorischen Ursprungs ist (vgl.: Abb.9 mittleres Bild). Die Staubbelastung ist keine unmittelbare Bedrohung für die Erdoberflächen. Weil der Staub aber – auch aus Rücksicht auf die Besucher - immer wieder von den sensiblen Oberflächen der Erde entfernt werden muss und die Oberflächen dabei unweigerlich mechanischem Stress ausgesetzt sind, ist der Staub als eine der Hauptursachen für die Oberflächenverluste an den Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee zu benennen.

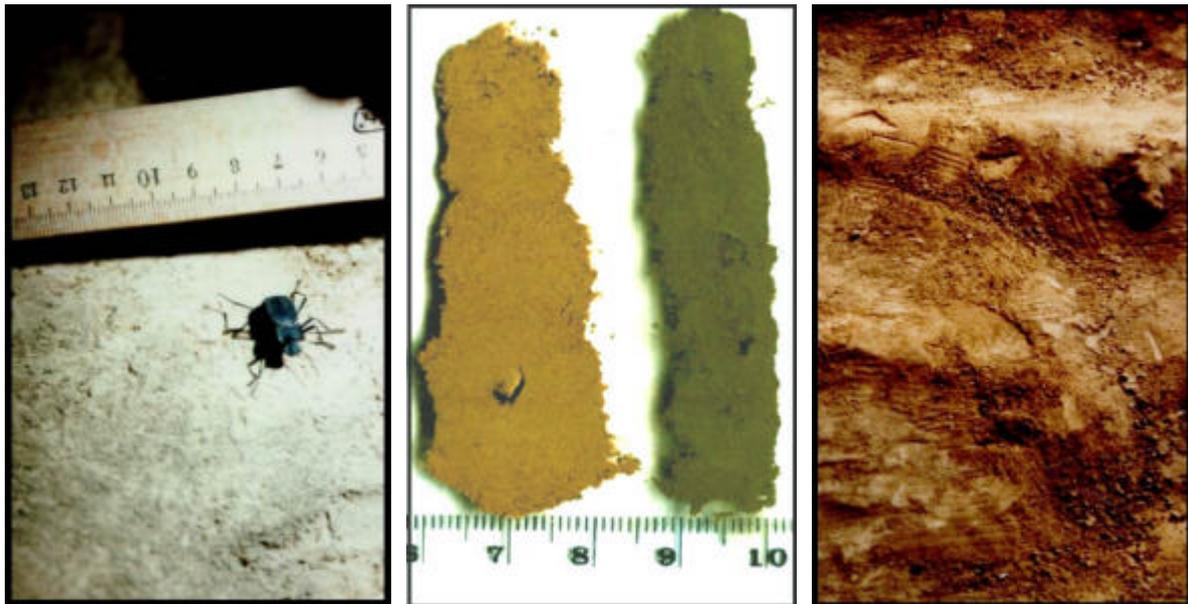


Abb.9 Schadensursachen neben der klimatischen Belastung:

Links: Wühlende und bohrende Insekten tragen zur Zerstörung der Oberflächen bei

Mitte: Farbvergleich des Staubes der Stampferde (links) mit dem ‘meteorischen Staub’, der sich in Grube 1 auf den Erdoberflächen und Figuren abgelagert (Probe stammt von der Schulter eines Tonsoldaten)

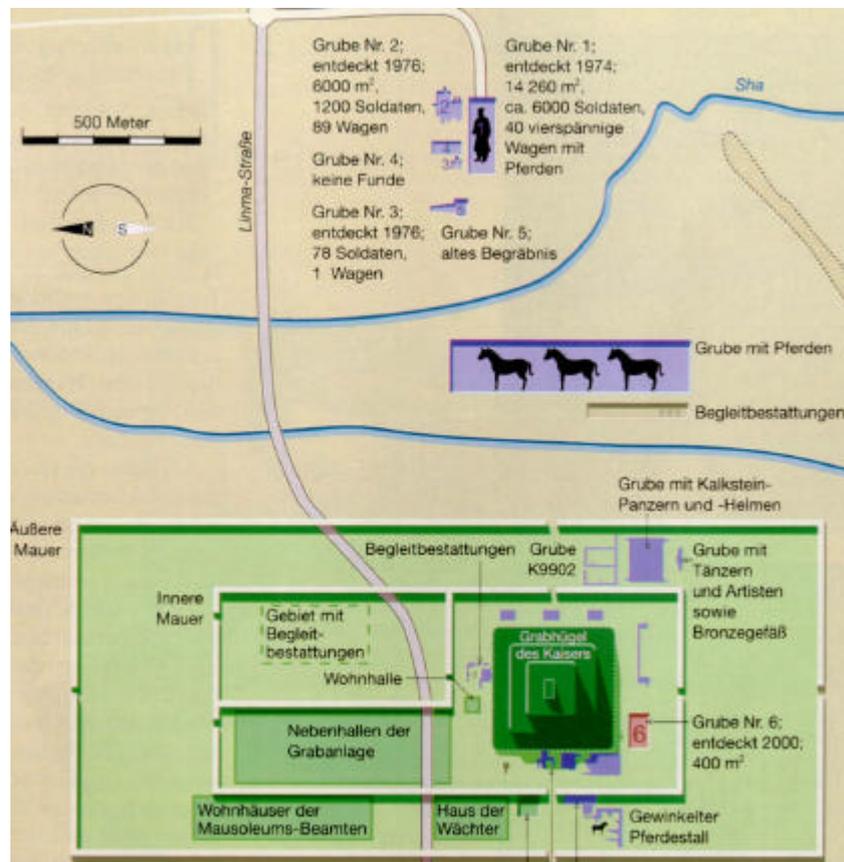
Rechts: Fußspuren und Besenriefen auf den Balkenabdrücken eines freigelegten Erdsteges

Schlussfolgerung:

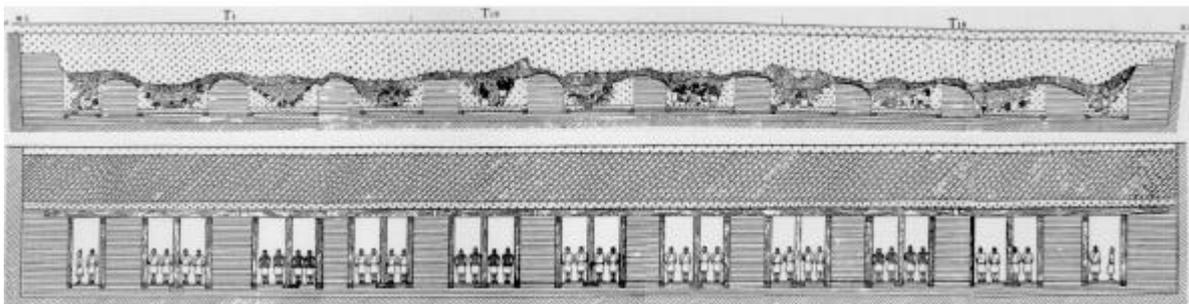
Die Ursachen für die Oberflächenverluste der Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee sind vielfältig. Durch bauliche Verbesserungen der Museumshallen könnten die klimatische Belastung und die Staubbelastung in den Gruben verbessert werden. Die eigentliche Ursache der Oberflächenverluste ist in der extremen mechanischen und auch klimatischen Sensibilität des Materials Erde zu sehen, die den Belastungen eines Museumsbetriebes nicht in ausreichendem Maße standhalten kann. Wiederverfüllungen archäologischer Ausgrabungen zum Schutz der Erdstrukturen werden daher sehr häufig und oft sinnvoll praktiziert (Chiari, 2000b), (Goodman, 2002). Diese Möglichkeit scheidet aber für die Gruben der Terrakottaarmee aus.

## 2 Anhang

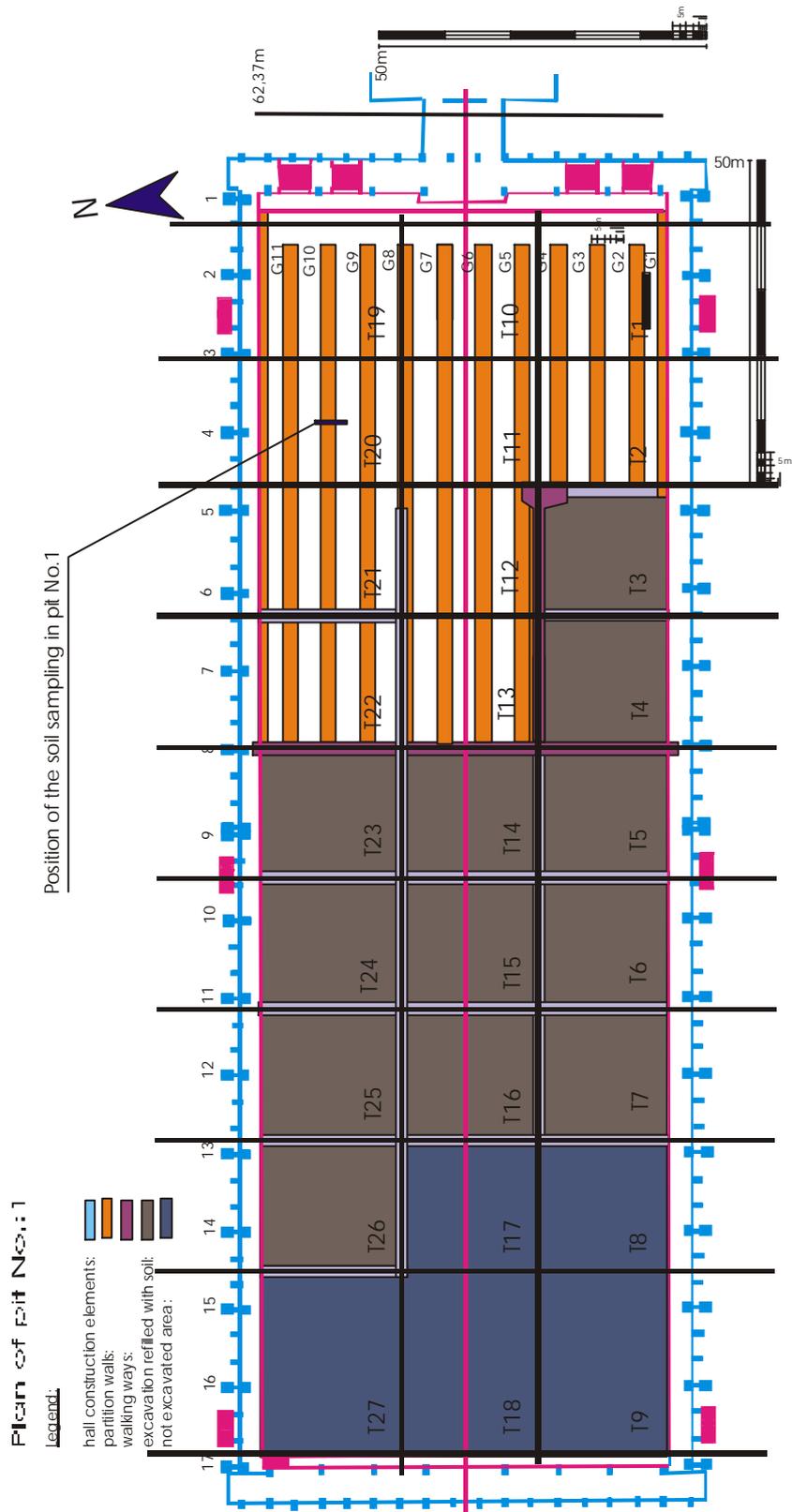
### 2.1 Pläne



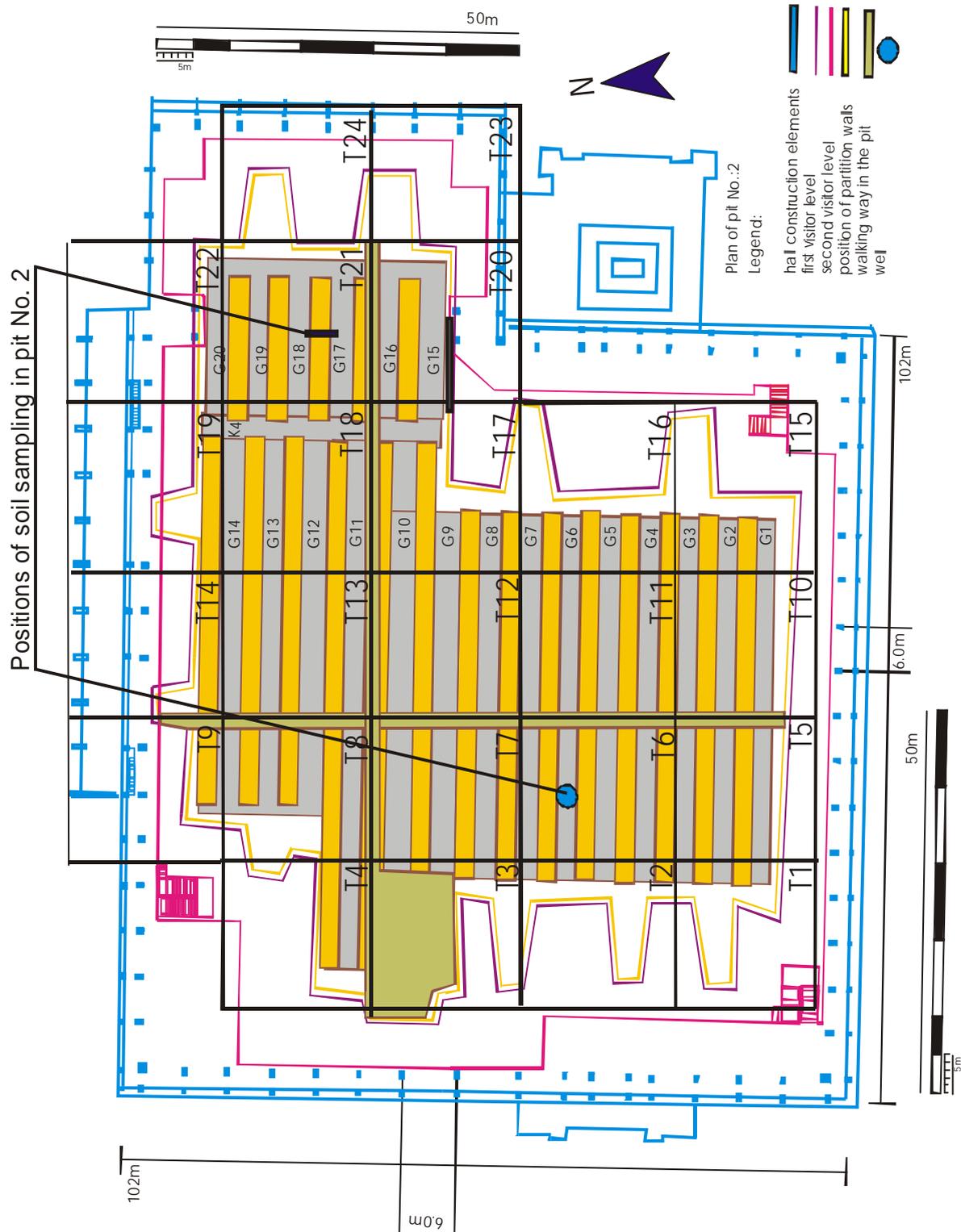
Grabbezirk des Kaisergrabes nach (Bökemeier, 2001)



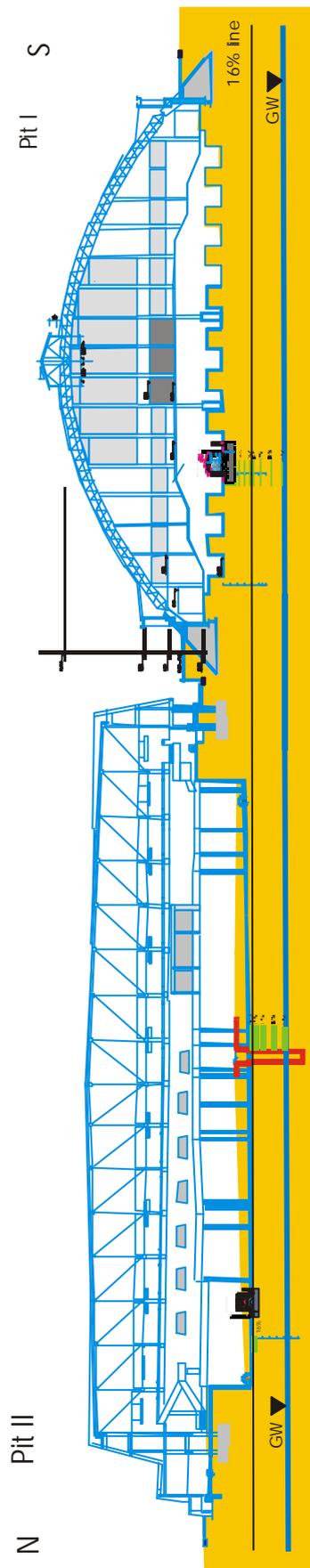
Querschnitt der Grube 1 bei der Ausgrabung (oben) und Rekonstruktion des ursprünglichen Zustandes (unten); Abbildung aus (Ledderose, 1998).



Maßstabsgetreuer Plan der Grube 1 mit der Position der Bohrstocksondierungen



Maßstabsgetreuer Plan der Grube 1 mit der Position der Bohrstocksondierungen im Brunnen und an einem Erdsteg in T21



Maßstabgetreuer Aufriss der Gruben 1 und 2, mit Lage der Bodenfeuchtesondierungen

## 2.2 Ausgrabungsgeschichte

### *Zusammenstellung der Ausgrabungsgeschichte der Terrakottaarmee (nach Catharina Blänsdorf)*

#### **Grube 1 (12 600 m<sup>2</sup> oder 14 260 m<sup>2</sup>)**

März 1974	Entdeckung der Terrakottaarmee beim Brunnengraben durch Bauern
Juli 1974-März 1975	Ausgrabung unter freiem Himmel; Freilegung der Ostseite der Grube mit über 500 Tonkriegeren, 24 Pferden und einigen Bronzewaffen
Okt. 1975-Jan. 1976	Restaurierung der ausgegrabenen Figuren; durch Sondierungen Ermittlung des Grundrisses; Verfüllung der Testgrabungen
Sept. 1976-1978-79	Bau der Halle
Mai 1978-April 1979	Entfernung der Verfüllungen
April 1979-Sept. 1981	Ausgrabung der östlichen Sektoren T 1, 2, 10, 19 und 20 (je 20x20 m)
1986	Ausgrabungen im mittleren u. hinteren Bereich (heute wieder verfüllt)
1989-90	Starke Risse in den Erdstegen; Erste Stabilisierungsversuche
1998	12 östliche Sektoren komplett ausgegraben, Erdstege dazwischen abgebrochen. In T 1, 2, 10, 19, 20 sind die Figuren restauriert und wieder aufgestellt. Erde bis auf Höhe der Deckenbalken abgetragen (bis auf T 8, 9, 17, 18, 27). In den mittleren Sektoren Gänge mit Plastikfolien abgedeckt.

#### **Grube 2 (6 000 m<sup>2</sup>)**

Mai 1976	Entdeckung der Grube
Mai-Aug. 1976	Sondierungen; Ermittlung des Grundrisses; 17 Testgrabungen in der Größe von 3 x 5 m bis 15 x 20 m
	Verfüllen der Testgrabungen
1989-1992 (1994 ?)	Bau der Halle
ab 1994	Entfernung der Verfüllungen, Erweiterungen der Probegrabungen (daraus die Fragmente 1991, 1992, 1995, 1998, 1999)
seit Okt. 1994	für die Öffentlichkeit zugänglich
bis Ende 1997	Balkenlagen der Decken komplett freigelegt
seit Febr. 1998	Ausgrabung der Sektoren T 18 und 21 (Fragmente 2001)
Juli-Aug. 1999	Ausgrabung von T21G18 und K 4, Konservierung von 6 polychromen knienden Kriegeren in der Grube
seit 2000	Stopp der Ausgrabungen
seit 2001	erneute Grabungen in T21G18, 19 und 20, drei kniende Bogenschützen konserviert

#### **Grube 3 (520 m<sup>2</sup>)**

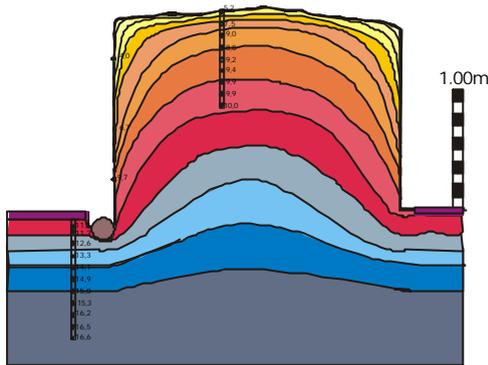
Juni 1976	Entdeckung
März-Dez. 1977	Erster Teil der Ausgrabung
Sept. 1978-79	Bau der Halle
seit Okt. 1988	für die Öffentlichkeit zugänglich
Dez. 1988	Freilegung des Nordkorridors (Figuren in Fundsituation belassen)

Pit no.	type of troop formation	size of the pit		number of		
				warriors	chariots	horses
1	infantry and chariots (mixed)	62 x 230 m	12600 m <sup>2</sup>	6 000	50	200
2	archers (unit 1)	26,6 x 38 m	5988 m <sup>2</sup>	800 to 1000	80	470
	war chariots (unit 2)	52 x 48 m				
	infantry, war chariots, cavalry (u. 3)	68 x 16 m				
	cavalry (unit 4)	50 x 20 m				
3	guard of honour or head quarter		520 m <sup>2</sup>	66 or 68	1	4

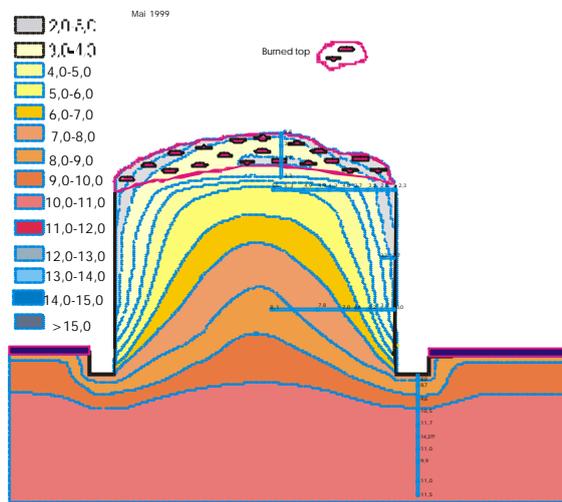
Übersicht über die Größe der Gruben und die Zahl und Art der Terrakottafiguren

## 2.3 Bodenfeuchteprofile

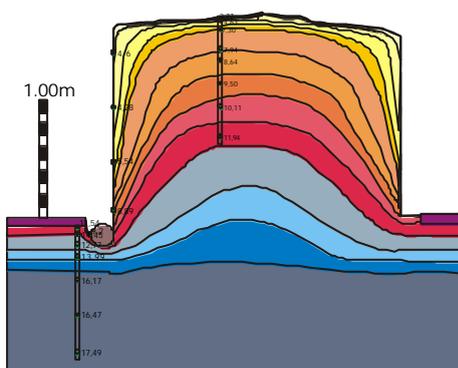
Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 2  
Pos.:2



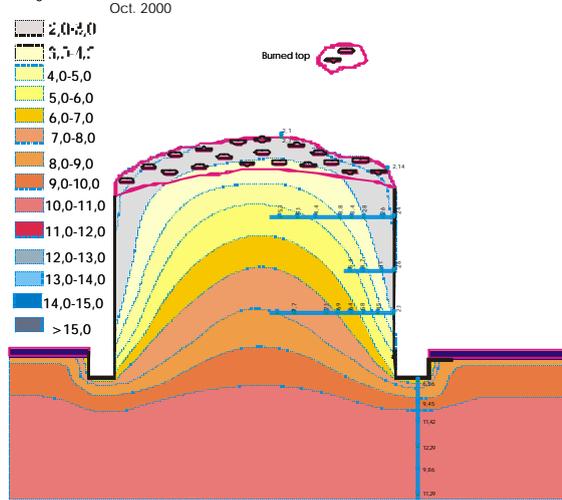
Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 1  
Pos.:1



Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 2  
Pos.:2



Distribution of water - content in a partition wall of pit No.: 1  
Pos.:1  
Oct. 2000

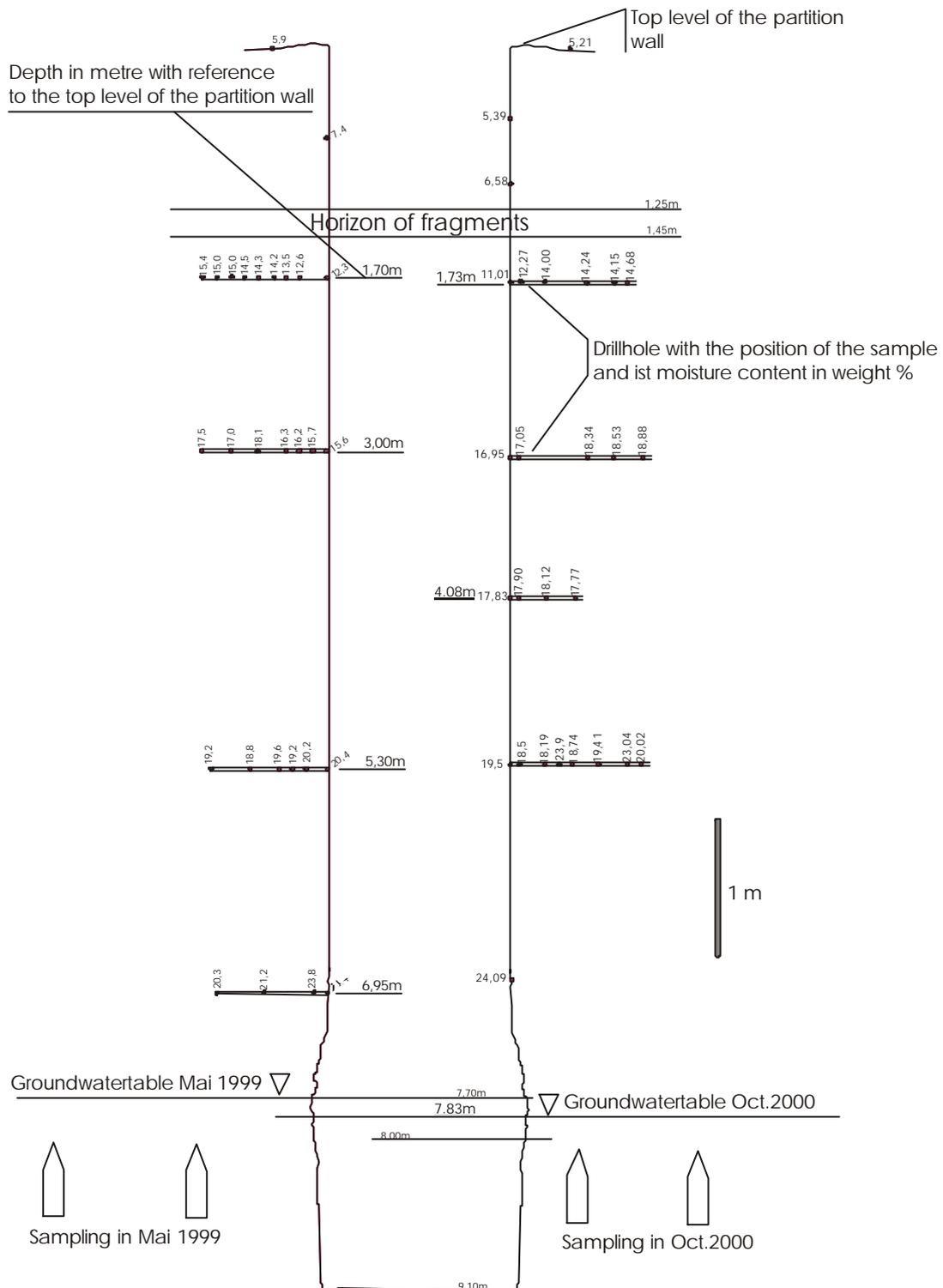


Interpolierte Feuchtigkeitsverteilung in einem Erdsteg der Grube 2 (links) und einem Erdsteg der Grube 1 (rechts). Die Bohrstock-Sondierungen wurden im Mai 1999 (oben) und im Oktober 2000 (unten) durchgeführt. Der Wassergehalt der entnommenen Proben ist gravimetrisch ermittelt.

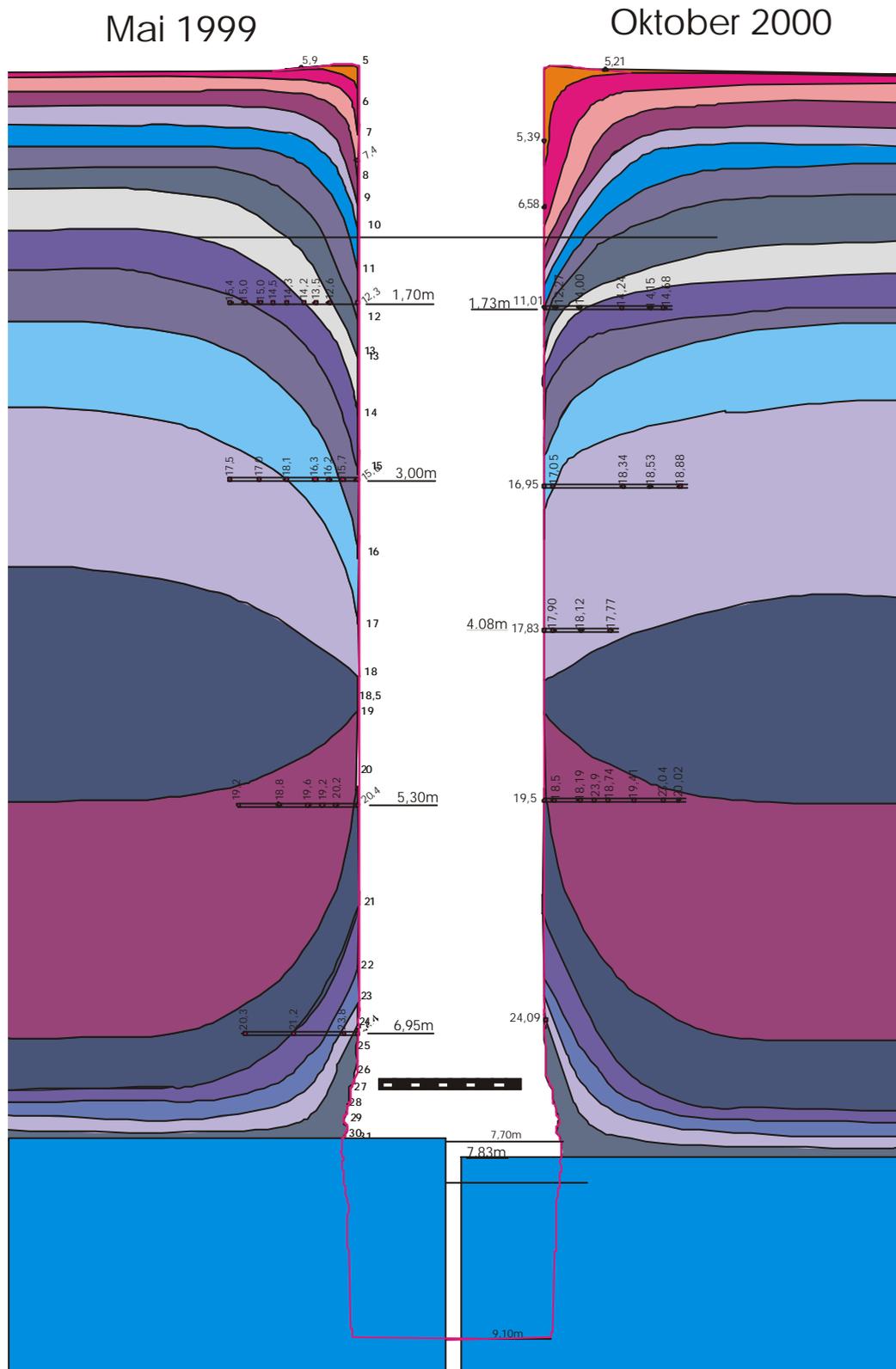
Beprobungsposition in Grube 2: T21, Steg zwischen G17 und G18; Freilegung: Feb. 1998

Beprobungsposition in Grube 1: T20, Steg zwischen G9 und G10; Freilegung: 1979 - 1982

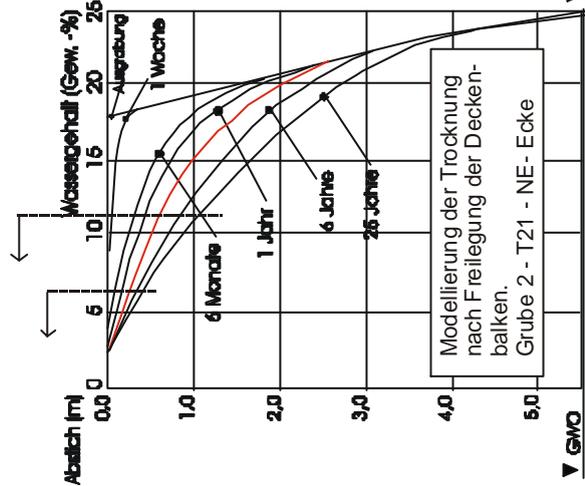
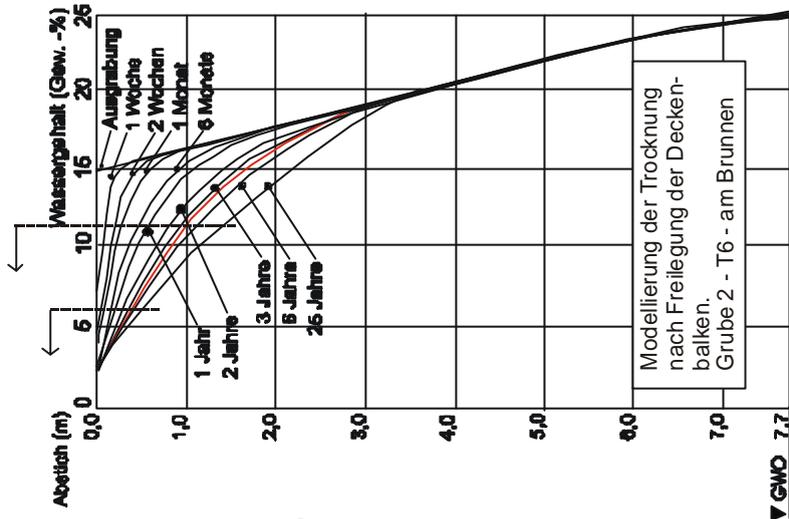
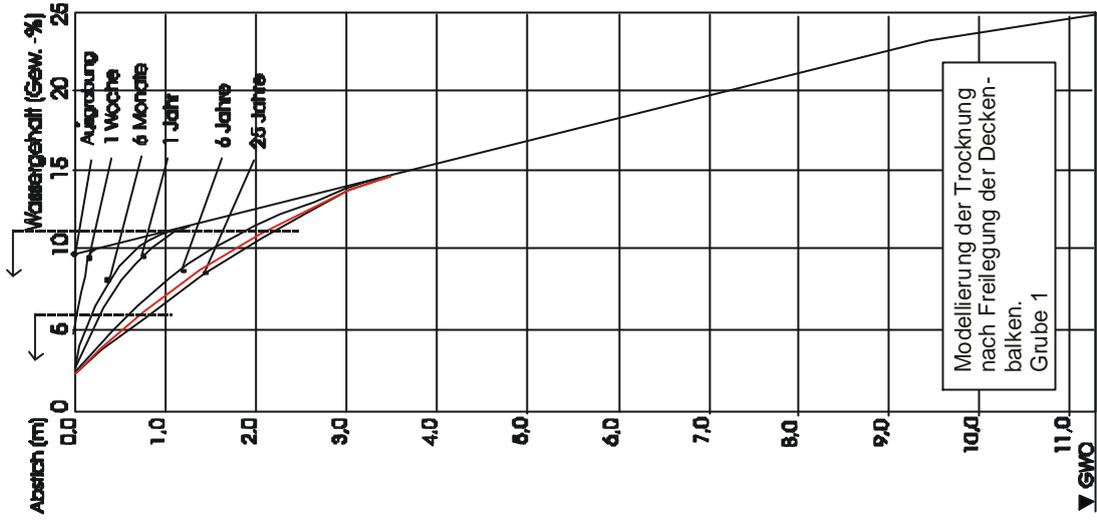
Positioning plan for the soil sampling in the well of pit No 2 in the years 1999 and 2000



Maßstabsgetreuer Beprobungsplan der Bohrstocksondierungen im Brunnenschacht der Grube 2. Position in Grube 2: T6; G6. Freilegung bis zur Lage der Deckenbalken: 1994 – 1997.



Interpolation der Feuchtigkeitsverteilung im Boden der Grube 2, basierend auf den Daten der Bohrstock-Sondierungen im Mai 1999 und Oktober 2000.



Wufi -2D Modellierung für die Austrocknung der Erde an den Positionen der Bodensondierungen in den Gruben 1 und 2. Die Situation zur Zeit der Bodensondierungen 1999/2000 ist rot eingezeichnet. Schumpfrisse entwickeln sich bei Wassergehalten unter 12 Gew. -% Die Lackgrundierung der Terrakottafiguren ist bei Wassergehalten unter 6 Gew. -% gefährdet



# Laboruntersuchungen zur Wirkung modifizierter chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger (F300E) auf die Originalstampferde von Lintong

Rupert Utz

## Inhalt

.....		
1	Behandlungsmittel; Zielsetzung; Probennahme.....	96
2	Die Behandlung der Prüfkörper.....	97
	Behandlung mit modifizierten Quellminderern (DE und DEBH) .....	97
	Behandlung mit KSE-Steinfestiger (F300E).....	98
3	Untersuchungen und Ergebnisse zur Porosität.....	99
	Untersuchungsmethoden.....	101
	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität.....	112
4	Untersuchungen und Ergebnisse zum Wassertransport .....	114
	Untersuchungsmethoden.....	114
	Untersuchungsergebnisse .....	117
	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wassertransport.....	121
5	Untersuchungen und Ergebnisse zur Quellwirkung des Wassers an den behandelten Proben.....	123
	Untersuchungsmethoden.....	124
	Untersuchungsergebnisse .....	125
6	Untersuchungen und Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit.....	131
	Untersuchungsmethoden.....	132
	Untersuchungsergebnisse .....	137
	Zusammenfassung der Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit.....	152

## 1 Behandlungsmittel; Zielsetzung; Probennahme

Für die weiteren Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung der Erdstrukturen kamen, den Ergebnissen der Voruntersuchungen entsprechend, folgende Behandlungsmittel zum Einsatz:

Quellminderer:

- 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat; Abkürzung: DE
- 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Butyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1; Abkürzung: DEBH

KSE-Festigung:

- KSE Steinfestiger Funcosil 300E – Fa. Remmers; Abkürzung: F300E

Sowohl die Auswirkung der Einzelanwendung von Quellminderer und Festigung, als auch die Kombination von Quellmindererbehandlung mit nachfolgender Kieselsäureester-Festigung wurde in allen Versuchen direkt mit der unbehandelten Erde verglichen.

Das Ziel dieser Untersuchungsreihe ist es, die behandlungsbedingten Veränderungen der wichtigsten Materialparameter herauszuarbeiten. Über die Wirkung von Kieselsäureestern auf Erde liegen extrem wenige Daten vor (Taylor, 2000); die Wirkung chemischer Quellminderer auf Erde wurde noch nie untersucht. Zudem liefern die Ergebnisse dieser Untersuchung die notwendige Datengrundlage für die Fragestellung, welche der vorgestellten Behandlungen hinsichtlich konservatorischer und restauratorischer Bewertungskriterien sinnvoll und vertretbar ist - wobei die konservatorische Bewertung behandlungsbedingter Materialveränderungen bei Erdstrukturen in keiner Weise geklärt ist, während sie im Falle der Natursteinkonservierung aufgrund langjähriger Erfahrungen und systematischer Untersuchungen bereits weitgehend standardisiert wurde (Snethlage, 1997a), (Sasse, 1996), (Snethlage, 1997b), (Snethlage, 2002).

Die Materialuntersuchungen an der Originalerde und die Voruntersuchungen mit künstlich hergestellten Prüfkörpern haben gezeigt, dass es äußerst schwierig ist, die Stampferde von Lintong mit ihrer über 2000 jährigen Lagerungsgeschichte künstlich so nachzustellen, dass das neue Material in Gefüge, Porenraumverteilung, mechanischen und hygrischen Eigenschaften mit dem Original vergleichbar ist.

Daher wurde die Versuchsreihe nicht mit nachgestelltem Material, sondern an formatierten Proben aus ungestörtem Originalmaterial durchgeführt. Die bisherigen Untersuchungen zur chemischen Modifizierung von Erde aus archäologischen Ausgrabungen arbeiten zumeist mit künstlich hergestellten Lehmproben (die Proben werden häufig aus dem Pulver des Originallehms unter Zugabe von Wasser in normierten Probenformen hergestellt). Die Prüfkörper der folgenden Versuchsreihe wurden hingegen aus der trockenen Erde gebohrt und gesägt. Es wurde mit Trockenbohr- und Trockensäge-Verfahren gearbeitet. Dabei kamen ungeschlitzte Diamantkernbohrer und Diamantsägeblätter, die normalerweise zum nassen Bohren und Sägen von Stein verwendet werden, zum Einsatz.

Die Formatierung der Proben erfordert aufgrund der Fragilität des Materials sehr behutsames und vorsichtiges Arbeiten. Beim Kernbohren ist es unbedingt notwendig, das Bohrmehl abzusaugen.

Das Originalmaterial aus China wurde in Deutschland untersucht. Es stand nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Daher wurden kleinere Prüfkörpermassen gewählt als sie für die Materialprüfungen nach DIN üblich sind. Außerdem ist die Erde vielfach von Trocknungsrissen durchzogen, so dass man ohnehin keine zusammenhängende Probe mit 16 cm Länge formatieren kann.

Für die Versuchsreihe wurden aus einem ungestörten Erdblock, der vom Nordende der Stampflehmwand zwischen G17 und G18 in Sektor T 21 der Grube II stammt, Bohrkern mit 3 cm und 4,5 cm Durchmesser entnommen. Daraus wurden Scheiben (Sc), Säulen (S) und unregelmäßige Kleinproben formatiert. Insgesamt umfasst die Serie 60 Proben. Die genaue Anzahl der Proben, ihr Format und ihre jeweilige Behandlung ist in Tab. 1: aufgeführt.

Kürzel der Behandlung	A	B	C	D	E	F
Behandlung	-	F300E	DE und F300E	DEBH und F300E	DE	DEBH
Säule ( S ) d:~ 3 cm h: ~5 cm	4	4	4	4	4	4
Scheibe ( Sc ) d:~ 4,5 cm h: ~0,6 – 0,8 cm	4	4	4	4	4	4
Kleinproben ( Sa ) m: ~ 80 g	2	2	2	2	2	2

F300E (KSE Steinfestiger Funcosil 300E – Fa. Remmers)

DE (Quellminderer: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat)

DEBH (Quellminderer: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Butyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1)

Tab. 1: Probenliste der Versuchsreihe zur Untersuchung der Auswirkung chemischer Quellminderer und KSE-Steinfestiger auf die Originalstampferde von Lintong.

## 2 Die Behandlung der Prüfkörper

Die doppelbehandelten Serien C und D wurden vor der Festigung (F300E) mit Quellminderer behandelt.

Behandlung mit modifizierten Quellminderern (DE und DEBH)

Die Behandlung der Probenreihen C, D, E und F mit den modifizierten Quellminderern wurde für alle Proben parallel durchgeführt. Mittels Zerstäuberfläschchen wurde die jeweilige Behandlungslösung in drei gleich dosierten Schritten einzeln auf die formatierten Proben aufgesprüht. Zwischen den Applikationsschritten lagen jeweils fünf Stunden Wartezeit.

Damit sich die Tensidlösung ohne Verdampfungsverluste gleichmäßig in der Probe verteilen kann, wurden die Proben in den Wartezeiten und weitere 48 h nach der letzten Behandlung, einzeln in verschließbare PE-Beutel verpackt, in einem Exsikkator bei 100% rel. F. gelagert. So konnte man für jede Probe, unabhängig vom applikationsbedingten Lösungsmittelverlust, die tatsächlich aufgenommene Menge an Behandlungsmittel kontrollieren. Insgesamt wurde versucht, für jede Probe so nah wie möglich an den idealen Dosierungssollwert von 0,19 ml Lösung pro Gramm Erde heranzukommen.

Die gravimetrisch bestimmte Mittelaufnahme der Proben ist in Abb.1 dargestellt. Obwohl die Messung der feuchten Proben nicht sehr exakt sein kann (Wasserfilme, geringe Materialverluste beim Hantieren mit den Proben usw.), konnte die Applikationsmenge für alle Proben relativ genau auf den anvisierten Bereich um 0,19 g/ g Erde eingestellt werden. Auch die Trockengewichtszunahme nach der Tensidbehandlung (Abb.1) liegt im Bereich der theoretischen Massenzunahme, die sich aus der molaren Masse der Tenside für die Tränkung mit 0,19g Lösung pro Gramm Erde berechnet. Die theoretischen Werte sind 0,019 g/ g Erde für die DE Lösung (Serie C und E) und 0,023 g/ g Erde für die DEBH-Lösung (Serie D und F).

Im Gegensatz zu den hochdosierten Behandlungen der Voruntersuchungen hatte die Tensidbehandlung der Serien C, D, E und F keine Auswirkung auf die optische Erscheinung der Probekörper.

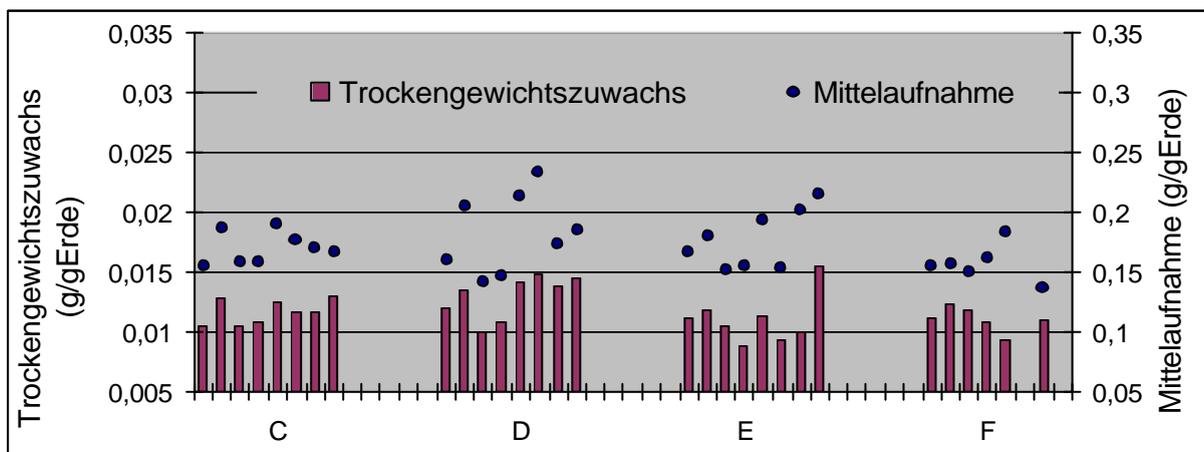


Abb.1 Mittelaufnahme und Trockengewichtszuwachs bei der Behandlung mit modifizierten chemischen Quellminderern.

Serie C und E: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyldiammoniumoxalat (DE);

Serie D und F: 0,6 molare, wässrige Lösung Ethyl-, Buthyl- und Hexyldiammoniumoxalat in der Mischung 1:1:1 (DEBH).

#### Behandlung mit KSE-Steinfestiger (F300E)

Die Proben der Serien B, C und D wurden kapillar getränkt. Allerdings war die Tränkungsdauer nicht pauschal vorgegeben (1 h im Vorversuch). Nachdem eine Probe vollständig kapillar durchtränkt war, wurde sie noch für eine Minute umgedreht auf das Gitter gestellt, danach abgetupft, gewogen und in die Klimabox gestellt. Nach der Behandlung wurden die Proben sieben Wochen in einer Klimabox bei 75% rel. F. und 20°C gelagert.

Die Gelabscheiderate (%) und die abgeschiedene Gelmenge (g) wurden über Wiegen vor und nach der Behandlung ermittelt (Abb.2). Mit durchschnittlich 4,8 bis 5,1 Gew. -% Polymergehalt entsprechen die Werte den Massenaufnahmen bei Versuchen mit Kieselsäureester an Tonen und Adobe in Fort Seldon, USA (Coffman, 1990), (Selwitz, 1990). Die Vorbehandlung mit Quellminderer (Serie C und D) scheint sich nicht auf die Abscheidung des Kieselgels auszuwirken.

Entsprechend den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen wirken sich die Behandlungen mit F300E nicht auf die optische Erscheinung der Probekörper aus. Auch die Serien C und D mit Doppelbehandlung unterscheiden sich optisch nicht vom unbehandelten Material. Die Ritzhärte und die Kantenstabilität ist bei allen gefestigten Proben spürbar angestiegen.

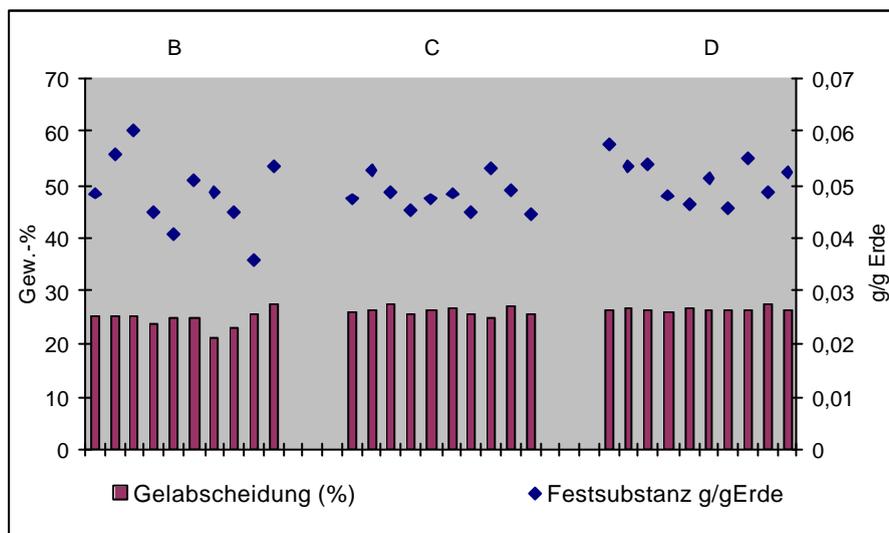


Abb.2 Gelabscheideraten in Gew.-% des aufgenommenen Behandlungsmittels und Massenanteil des eingelagerten Kieselgels für die Proben der Serie B, C und D;

Mittelwerte der Serien:

	gew.-%	g/g Erde
B:	25	0,048
C:	26	0,048
D:	27	0,051

### 3 Untersuchungen und Ergebnisse zur Porosität

Die Beschaffenheit des Porenraumes ist einer der grundlegenden Parameter für den Feuchttransport und die Speicherfunktionen poröser mineralischer Baustoffe (Krus, 1995). Der Porenraum ist der Ort im Baustoff, in dem sich unmittelbar alle verwitterungsrelevanten chemisch-physikalischen Prozesse wie Wassereinlagerung, Salzkristallisation, Lösungs- und Fällungsprozesse usw. abspielen (Fitzner, 1994). Auch beim Baustoff Erde werden die Prozesse des Feuchttransportes und der Feuchtspeicherung über die Porosität gesteuert. Im Gegensatz zum diagenetisch verfestigten Naturstein ist die Porosität von Erde jedoch keine bleibende Größe. Osmotische Quellung, Suffosion und Kolmation von Ton und Schluffkomponenten können bereits innerhalb von zwei bis drei Wassersättigungen den Charakter der Porosität stark verändern. Im Falle der Bodenmechanik und der klassischen Hydrogeologie beschränkt sich die Beschreibung der Porosität von klastischem Material daher nur auf die Bestimmung des Gesamtporenvolumens und der nutzbaren Porosität (Höltling, 1996). In der Bodenkunde aber beschäftigt man sich auch mit Transportvorgängen der ungesättigten Zone. Wie in der Bauphysik spielen sich diese Transportmechanismen im Dreiphasensystem aus Mineralphase, Wasserphase und Gasphase ab.

Die bodenkundlichen Methoden zur Erfassung der Porosität in der ungesättigten Zone sind damit auf das System Erde als Baustoff in vielen Bereichen übertragbar. Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der Porosität dienen hier die mikroskopische Analyse getränkter Dünnschliffpräparate (Cousin, 1999), Quecksilberporosimetrie und Gasadsorptionsmessungen (Richard, 2001), (Echeverria, 1999).

Die Literatur zur Konservierung von Erde beschränkte sich bisher auf die mikroskopische Analyse (Shekede, 2000). Bei COFFMANN (1990) wird erstmals die Quecksilberdruckporosimetrie zur Verifizierung einer Adobe-Festigung mit Diisocyanaten und Steinfestiger-OH versucht. Jedoch unterscheiden sich in diesem Fall die Werte der gefestigten Proben nicht von den Werten der ungefestigten Proben.

Für die überdachten Gruben in Lintong kann man die Erde als "trockenen", porösen mineralischen Baustoff mit stabilem Porenraumgefüge betrachten. Es ist nicht vorgesehen, dass die Erde in der Zukunft freiem Wassereintrag ausgesetzt wird, weil dies die zu konservierenden Strukturen in jedem Fall (ob behandelt oder unbehandelt) zerstören würde. Unter der Voraussetzung, dass die Erdstrukturen auch in Zukunft im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich und bei Wassergehalten unterhalb der Ausrollgrenze (Wassergehalt < 18 Gew.-%) gehalten werden, bleibt die Gefügestruktur der Erde und die Porosität unverändert. In diesem "ungesättigten Zustand" gelten für das Verhalten des Wassers im Porenraum der Erde dieselben Prinzipien wie bei einem tonigen Sandstein: Wasserdampfadsorption, Dampfdiffusion, Oberflächendiffusion, Kapillarkondensation und Kapillarleitung. Sie werden in (Klopfer, 1974), (Kießl, 1980), (Krus, 1995) und (Snethlage, 1984) ausführlich beschrieben.

Ebenso wie bei den Natursteinen muss also auch für die Erdstrukturen in Lintong die Auswirkung konservatorischer Behandlungen auf die Porosität des Materials untersucht werden (Sasse, 1996).

Die Tensidbehandlung sollte bei einer maximalen Kettenlänge von 9 Angström mit Ausnahme der kleinsten Porenradien keine Auswirkung auf die Porosität der Erde haben. Bei der Festigung mit Kieselsäureester ist mit einer Verringerung der Gesamtporosität zu rechnen.

Die Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf die sog. Primärporosität der Erde (nach (Scheffer, 1998)), die von der Körnung und der Kornform des Gefüges abhängig ist. Sekundärporen wie Trocknungsrisse, Bohrlöcher, Wurzelkanäle etc., die nur für die Sickerströmung interessant sind, werden nicht erfasst. Ihr Anteil konnte durch das kleine Format der Proben minimiert werden.

Für die Einteilung der Porengrößen existieren je nach Fragestellung unterschiedliche Nomenklaturen (vgl.: Tab. 2:). Die folgenden Analysen beurteilen das Verhalten des Wassers im gesamten Primärporenspektrum des Erdmaterials, also vom Nanometer- bis zum Millimeterbereich. Wenn keine besonderen Anmerkungen gemacht sind, ist dem Text die bauphysikalische Nomenklatur zugrunde gelegt, da diese Einteilung das breiteste Porengrößenspektrum umfasst und in ihrer Gliederung auf die verschiedenen Wassertransportfunktionen abgestimmt ist.

Bodenkunde (Scheffer, 1998) (Verfügbarkeit für Pflanzen)	Feinporen < 0,2 µm	Mittelporen 0,2 – 10 µm	Grobporen > 10 µm
<b>Bauphysikalische Einteilung</b> (Klopfer, 1985) <b>(Wassertransportmechanismen)</b>	<b>Mikroporen</b> <b>&lt; 0,1 µm</b>	<b>Kapillarporen</b> <b>0,1 – 1000 µm</b>	<b>Makroporen</b> <b>&gt; 1mm</b>
IUPAC-Klassifizierung (Sing, 1985), (Gregg, 1982) (Adsorptionsmechanismus)	Mikroporen < 0,002 µm	Mesoporen 0,002 – 0,05 µm	Makroporen > 0,05 µm

Tab. 2: Einteilung der Porendurchmesser in der Bodenkunde, Bauphysik und Angewandtern Chemie.

## Untersuchungsmethoden

### Dünnschliffmikroskopie:

Für die behandelten Serien B, D, und E wurde exemplarisch je ein Dünnschliff mit 30 µm Dicke hergestellt und im Durchlicht-Polarisationsmikroskop untersucht. Die Analysen ergaben aber keinerlei Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben.

### Rasterelektronenmikroskop:

Proben der Serien B, C, D, E und F wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Gelabscheidung im Porenraum der tensidbehandelten Proben (Serie C und D) ist im REM weder qualitativ noch quantitativ von der Serie B (ohne Tensidbehandlung) zu unterscheiden. Die einfachen Tensidbehandlungen (Serie E und F) sind mit dieser Methode nicht nachweisbar. Im REM scheint sich der Porenraum und das Gefüge der tensidbehandelten Proben nicht von den unbehandelten Proben zu unterscheiden. Die zu erwartenden Whewellit-, Weddellit- und Glushinskiit -Abscheidungen sind offensichtlich so fein kristallisiert, dass sie in der eingesetzten REM-Apparatur nicht nachgewiesen werden können.

### Trockenrohddichte und Porosität:

Die Rohddichte und die Gesamtporosität wurde rechnerisch aus der mittleren Reindichte der unbehandelten Proben (2,72g/cm<sup>3</sup>), dem Trockenvolumen und dem Trockengewicht der Proben bei 60°C Gewichtskonstanz errechnet.

### Quecksilberporosimetrie:

Die Quecksilberporosimetrie wird häufig benutzt, um die Porenradien zwischen 0,005 und 300 µm zu untersuchen. Die Methode basiert auf den Prinzipien der Kapillarkräfte im Zylinderporenmodell, wie sie in (Schwarz, 1972), (Klopfer, 1979) und (Kießl, 1980) ausführlich beschrieben werden. Dabei wird eine nicht benetzende Flüssigkeit (Quecksilber) in den porösen Stoff gepresst. Der Einpressdruck des Quecksilbers wird stufenweise erhöht. Der Druck ist umgekehrt proportional zum Radius der gefüllten Probenporen. Nach der Washburne Gleichung errechnen sich die Kapillarradien der jeweiligen Druckstufe:

$$p = -\frac{4g \cos q}{d}$$

Dabei ist  $p$  der angelegte Druck (bis zu 30000 psi ~ 2000 bar),  $g$  ist die Oberflächenspannung von Quecksilber ( $g = 0,48 \text{ N m}^{-1}$ ),  $q$  ist der Randwinkel ( $141,3^\circ$ ) und  $d$  ist der Durchmesser der Zylinderpore.

Der Volumenanteil der Porenklassen wird über die aufgenommene Quecksilbermenge der jeweiligen Druckstufen berechnet. Die Quecksilberdichte ist temperaturabhängig (ca.  $13,53 \text{ g/cm}^3$  bei Raumtemperatur). Während der Messung wird die Temperatur des eingepressten Quecksilbers auf  $1/10^\circ\text{C}$  genau aufgezeichnet. Die wärmebedingte Dichteabnahme wird in die Volumenberechnung einbezogen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss man einige grundlegende Einschränkungen der Methode berücksichtigen. Neben der limitierten Erreichbarkeit kleiner Porenradien unter  $0,01 \text{ µm}$  birgt die Quecksilberporosimetrie einen Verfremdungseffekt, der auf dem der Methode zugrunde liegenden Zylinderporenmodell beruht. In den Druckstufen werden in Wahrheit nicht die Volumina sich ideal verjüngender Zylinderporen gefüllt, sondern die Radien der „Poreneingänge“ bzw. „Porenhäse“ mit den dahinterliegenden Porenvolumina bestimmt (Krus, 1995).

Für die Messung der Proben kam ein Micromeritics Poresizer 9320 zum Einsatz. Die Porenradienverteilung der Proben wurde in 26 Druckstufen von 0,54 bis 29402 psi ermittelt. Je eine Probe der Serien A, B, C und E wurde mit Quecksilberporosimetrie gemessen. Dafür wurden vier bis fünf Gramm ungestörte Probe aus den Säulenproben entnommen.

### Wasserdampfsorptionsisothermen:

Die Sorptionsisotherme charakterisiert den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Wassermenge an den Grenzflächen der Proben und der relativen Luftfeuchtigkeit der umgebenden Luft. Sie hat für Lehmbaustoffe einen ausgeprägt S-förmigen Verlauf (Abb.3). Die typischen Eigenschaften der Sorptionsisothermen für hygroskopische Stoffe sind in (Krus, 1995) zusammengefasst (vgl.: Abb.3). Demnach ist der untere Bereich der Isotherme bis etwa 15% rel. F. von einer monomolekularen Oberflächenbelegung bestimmt. Tonhaltige Materialien mit großen inneren Oberflächen und einem hohen Mikroporenanteil im Nanometerbereich adsorbieren in diesem untersten Luftfeuchtebereich vergleichbar viel Wasser aus der Luft. Höhere Luftfeuchtigkeiten bis etwa 50% rel. F. induzieren multimolekulare Belegung mit mehr oder weniger linearem Anstieg der Materialfeuchte.

Im folgenden, progressiv ansteigenden Bereich füllen sich die Poren über den Effekt der Kapillarkondensation (Klopfer, 1974). Bei relativen Luftfeuchten über 95% steigt die Isotherme stark an. Hier beginnt der Kapillarwasser- oder überhygroskopische Bereich, in dem die Feuchtigkeitsaufnahme sehr stark zunimmt und bei 100% Luftfeuchtigkeit den Wert der freien Wassersättigung erreicht. Der überhygroskopische Bereich ist nicht mehr mit der einfachen Adsorptionsmessung erfassbar.

Die Wasserdampfsorptionsisotherme zeigt in erster Linie, wieviel Wasser ein poröser Baustoff aus der untersättigten Umgebungsluft aufnehmen kann, bzw. wie groß seine Speicherkapazität in den trockenen und feuchten Bereichen der Raumluftfeuchte ist.

Über die Kelvin Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und dem Kapillarradius im idealen zylindrischen Porenmodell beschreibt, ist es möglich, aus der Form der Wasserdampfsorptionsisotherme Rückschlüsse auf die Porenradienverteilung im Mikroporenraum unter  $0,01 \mu\text{m}$  zu ziehen (Kießl, 1983; Krus, 1995). In Abb.3 sind die aus der Kelvin Gleichung berechneten äquivalenten Porenradien den Dampfdrücken der Luft gegenübergestellt. Hieraus ist abzulesen, welche Porengrößen sich bei steigender Luftfeuchtigkeit sukzessive füllen und wie hoch ihr Anteil an der Gesamtporosität ist. Im Gegensatz zur Quecksilberporosimetrie werden bei der Wasserdampfsorptionsisotherme nur die kleinsten Porenradien unter  $0,01 \mu\text{m}$  aufgelöst.

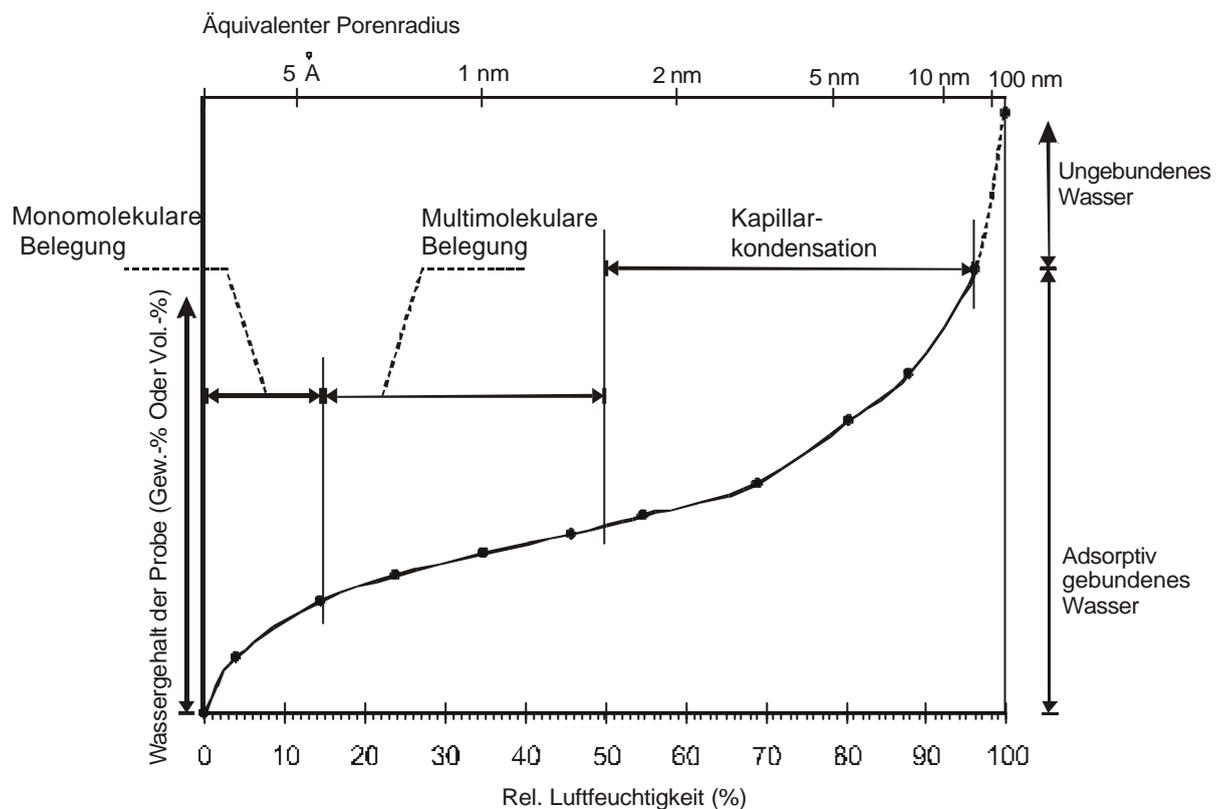


Abb.3 Typische Wasserdampfsorptionsisotherme für Lehm oder andere poröse Baustoffe. Den Dampfdrücken der Umgebungsluft sind die ungefähren Porenradien zugeordnet, die entsprechend dem Zylinderkapillarmodell gefüllt sein sollten. Abbildung nach (Kießl, 1983).

Die Wasserdampfadsorptionsisotherme und anschließend auch die -desorptionsisotherme wurde für je zwei Proben aller Serien gleichzeitig gemessen. Das Trockengewicht der Proben wurde vor und nach dem Feuchtezyklus für die Gewichtskonstanz bei 60°C festgestellt. Die Proben wurden in einer Klimabox stufenweise auf 4, 17, 23, 34, 41, 60, 74, 76, 84, 93, und 98 Prozent relative Luftfeuchtigkeit bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C bis zur Gewichtskonstanz konditioniert. Entsprechend dem Betrag des Klimasprunges dauerte die Konditionierung pro Stufe vier bis zehn Tage. Feuchte und Temperatur in der Klimabox wurden mit einem eingebauten hochpräzisen, kapazitiven Lufttemperatur / Feuchtigkeitssensor der Fa. Testo kontrolliert.

#### Spezifische Oberfläche mit Stickstoffsorptionsmethode

Die spezifische oder innere Oberfläche eines porösen Stoffes summiert die Gesamtheit der Grenzflächen im Material. Sie gibt einen Anhaltspunkt für die physikochemische Reaktivität des Materials. So ist das Quellverhalten toniger Lehme unter anderem proportional zur jeweiligen inneren Oberfläche (Pimentel, 1996). Unter den gängigen Messmethoden zur ihrer Bestimmung zeichnen sich die Adsorptionsmethoden als zuverlässige Verfahren mit den höchsten Auflösungen aus. Als Sorptiv werden Stickstoff, Edelgase oder CO<sub>2</sub> eingesetzt (Echeverria, 1999); (Poschlod, 1990).

Die inneren Oberflächen der behandelten und unbehandelten Erdproben wurden mit der Stickstoffsorptionsmethode in einem *Micromeritics Gemini 2360* bestimmt. Die Methode kann alle Oberflächen in Poren mit mehr als 0,002µm Durchmesser erfassen. Der Mikroporenbereich nach IUPAC Klassifizierung wird nicht erfasst. Vor der Messung wird das Probenglas mit der Probe bei 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>-3</sup> Pa evakuiert. Über eine Heliumbefüllung wird das sog. Totvolumen ermittelt. Anschließend wird erneut evakuiert. Glas und Probe werden auf 77 K abgekühlt. Für die Messung wird das Glas bei gleichbleibender Temperatur so lange mit N<sub>2</sub>-Gas gefüllt, bis sich für den anvisierten Dampfdruck  $P / P_0$  im Glas ein Gleichgewichtszustand einstellt. Aus der Menge des zugeführten Gases, dem Totvolumen und dem Gleichgewichtsdampfdruck errechnet sich das adsorbierte Stickstoffvolumen, aus dem die Monolayer, bzw. Multilayerflächen in m<sup>2</sup>/g Probe berechnet werden. Für die Erdproben wurde das adsorbierte Stickstoffvolumen im Druckbereich  $P / P_0$  von 0,05 – 0,2 an 5 Punkten bestimmt. Das Gerät ermittelt das Ergebnis der inneren Oberfläche nach dem BET-Mehrpunktverfahren und die BET-Einpunktoberfläche am Punkt  $P / P_0 = 0,2$  (Brunauer, 1938). Vor der Messung wurden die Proben bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Etwa 1,5 g der zerkleinerten Proben wurden daraufhin 2 h bei 150°C ausgeheizt und während dessen mit Stickstoff gespült.

Die Stickstoffadsorptionsmessungen wurden an Stücken der gleichen Proben vorgenommen, die auch im Quecksilberporosimeter untersucht worden sind.

## Untersuchungsergebnisse

Die Grafiken in Abb.4 zeigen den Einfluss der Behandlungen auf die **Trockenrohichte und die Gesamtporosität** der Prüfkörper. Die Trockenrohichte der unbehandelten Erde schwankt zwischen den Extremwerten 1,55 und 1,6 g/cm<sup>3</sup>. Über 90% der Rohdichtewerte in den Reihen E und F liegen ebenfalls innerhalb dieser Marken. Die Werte der Reihe B sind zu etwa 50%, die der Reihen C und D zu 100% oberhalb des Maximalwertes der unbehandelten Reihe A angesiedelt. Für die Behandlung mit Kieselsäureester ist damit ein deutlicher Anstieg der Rohdichte und eine entsprechende Abnahme der Gesamtporosität zu verzeichnen. Die einfache Behandlung mit Quellminderern (Reihe E und F) hat demgegenüber keine messbaren Veränderungen der Rohdichte und der Gesamtporosität zur Folge. Vergleicht man die Mittelwerte der Porositäten, so reduziert sich das Porenvolumen für Behandlungstyp B um 5,7%, für D um 7,8% und für die Reihe C sogar um 10%, während die mittleren Porositäten der Serien E und F nicht mehr als 1% vom Ausgangswert abweichen.

Zum besseren Vergleich für die generelle Einstufung dieser Veränderungen im Baustoff Lehm sei angemerkt, dass nach der Klassifizierung der deutschen Lehm-Bau-Regel, in der die DIN – Normen für den Baustoff Lehm zusammengefasst sind, der Übergang von Strohlehm zu Massivlehm bei einer Trockenrohichte von 1,7 g/cm<sup>3</sup> liegt. Die Obergrenze der Massivlehme, die als Stampflehme eingesetzt werden, ist mit 2,2 g/cm<sup>3</sup> angegeben. Lehm-Baustoffe mit Trockenrohichten zwischen 0,3 und 1,2 g/cm<sup>3</sup> werden als Leichtlehme bezeichnet. Die in der Konservierungsliteratur häufiger bearbeiteten Lehmziegel (Adobe) haben zumeist Trockenrohichten von 1,3 – 2,0 g/cm<sup>3</sup> (Walker, 2000); (Houben, 1994). Die deutsche Differenzierung in Lehmziegel aus Leicht-, Stroh- oder Massivlehm ist international nicht gebräuchlich.

Innerhalb der großen Bandbreite der Lehm-Baustoffe ist die Veränderung der Kennwerte durch die Behandlungen nicht als gravierend einzustufen. Dennoch ist eine behandlungsbedingte Reduktion der Porosität um 10 Vol. % wie im Falle der Serie C aus konservatorischer Sicht als deutlicher Eingriff anzusehen.

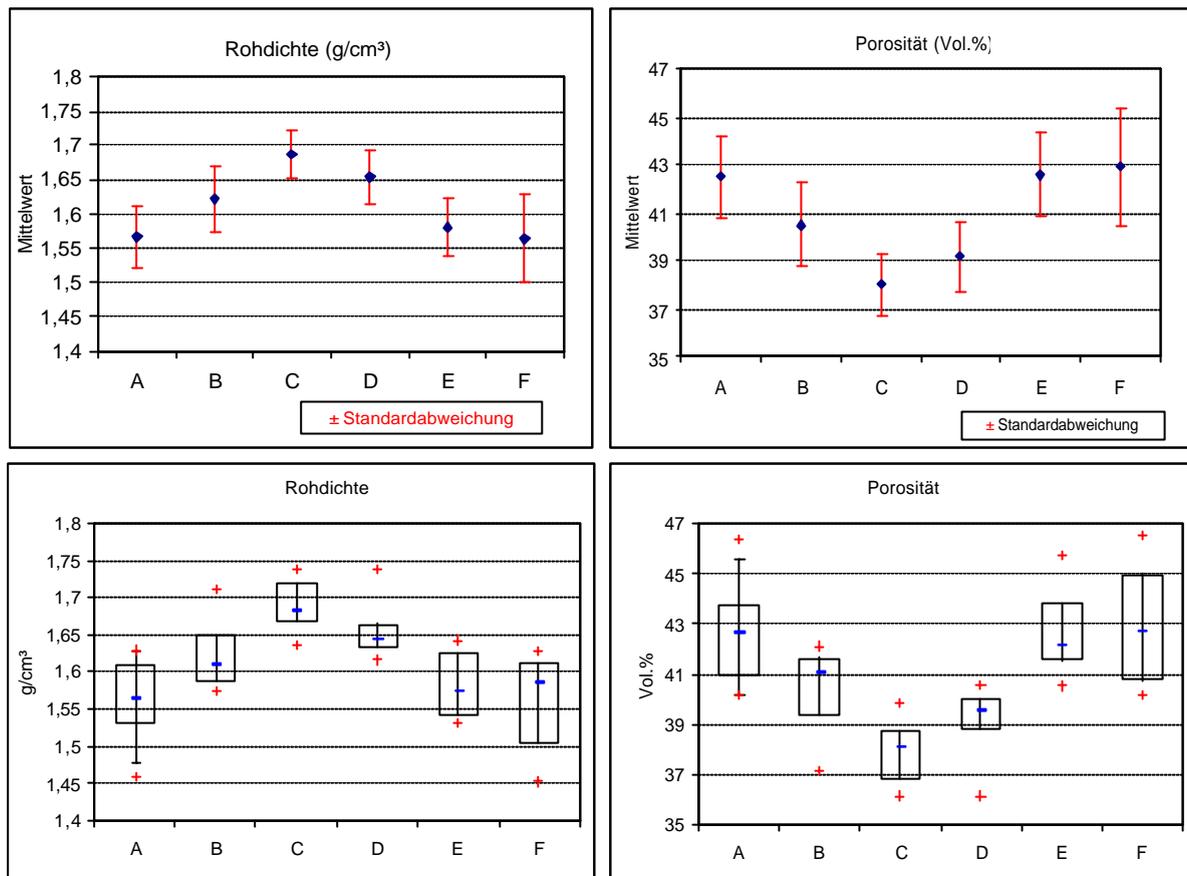


Abb.4 Die statistische Verteilung der Rohdichten (Diagramme links) und der Porosität (Diagramme rechts) behandelter (Reihe B-F) und unbehandelter (Reihe A) Proben. Einzelwerte in den Reihen: A – 29; B – 6; C – 7; D – 7; E – 6; F – 6.

Erstaunlicherweise ist die Trockenrohichte für die doppelbehandelten Serien C und D um zwei bis vier Prozent höher als bei der einfachen Festigung in Serie B und das, obwohl die abgeschiedene Gelmasse in allen drei gefestigten Serien nahezu identisch bei etwa fünf Gew.-% lag (vgl.: Abb.2.). Der Grund für diese Differenz in der Trockenrohichte liegt vermutlich in der relativ geweiteten Porenstruktur in Serie B während der Tränkung mit F300E. Bereits vor der Tränkung, im Gleichgewichtszustand mit der Raumluftfeuchtigkeit (ca. 40% rel. F., 20°C), ist das Volumen der mit Quellminderer vorbehandelten Proben aufgrund der geringeren hygrischen Dehnung rechnerisch um ca. 0,5 % geringer als bei Serie B (vgl.: Kapitel 0). Bei der kapillaren Tränkung mit dem Festigungsmittel und der nachfolgenden Lagerung in 75% rel. Luftfeuchtigkeit dürfte sich die Volumendifferenz der Serien verstärken, so dass im Falle der Serie B, verglichen mit den vorbehandelten Serien C und D, eine relativ geweitete (gequollene) Porenraumstruktur gefestigt wird. Nach der Abscheidung des Kieselgels kann die stabilisierte Porenstruktur bei der Trocknung nicht mehr im entsprechenden Maße schrumpfen. Infolgedessen ergeben die Messungen in den Serien C und D eine höhere Trockenrohichte und eine geringere Gesamtporosität als bei den einfach gefestigten Proben der Serie B.

Die Porenradienverteilung aus der **Quecksilberporosimetrie** ist in Abb.5 dargestellt. Für die unbehandelten Proben (A) ist die Messgrenze bereits bei 0,015  $\mu\text{m}$  erreicht. Bei höheren Druckstufen kollabiert die Probe, so dass kleinere Poreneingänge nicht mehr aufgelöst werden können. Für die anderen Proben stellt sich diese Messgrenze erst bei 0,007  $\mu\text{m}$  ein. Das Porenradienmaximum liegt für die unbehandelte Probe im Kapillarporenraum bei 0,4  $\mu\text{m}$ . Nach zwei weiteren Maxima zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  fällt die Kurve steil ab. Die Porenanteile über 100  $\mu\text{m}$  sind vernachlässigbar gering.

Die Hg-Porenradienverteilung der Probe mit Quellminderer entspricht in ihrem Verlauf im wesentlichen der unbehandelten Probe. Die Lage der Maxima und das Abflachen der Kurve bei großen Kapillarporen ist deckungsgleich. Offensichtlich hat die Behandlung mit Quellminderer auf Poren mit mehr als 0,01  $\mu\text{m}$  Porenradius keinerlei Einfluss.

Die Kieselgelfestigung verschiebt das Porenradienmaximum von 0,4  $\mu\text{m}$  auf 2,5  $\mu\text{m}$  bei Behandlungstyp B bzw. auf 4  $\mu\text{m}$  bei Behandlungstyp C. Demnach hat das Gel besonders Porenradien im unteren Kapillarporenbereich zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  verschlossen. Dies entspricht auch den Ergebnissen der REM-Untersuchungen, die für F300E Gelschichtdicken zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  belegen.

Der obere Bereich der Mikroporosität zwischen 0,01 und 0,1  $\mu\text{m}$  ist nicht wesentlich verändert. Der Quecksilberzutritt zur Mikroporosität scheint durch den Kieselgelfilm in den Kapillarporen nicht gestört zu sein. Um so weniger kann der Festigungsfilm die Mikroporosität vor dem Zutritt von Wasser oder Wasserdampf abschirmen. Offensichtlich bietet der Film, über seine Eigenporosität und über Risse und Fehlstellen genügend Durchlass, so dass die dahinterliegenden Mikroporen nicht abgeschirmt sind. Die Eigenporosität von  $\text{SiO}_2$ -Gel beträgt etwa 50 Vol.-%. Während der Evakuierung vor der Quecksilberintrusion wird dieser Porenraum geleert und das restliche, im Gel verbliebene Wasser entfernt.

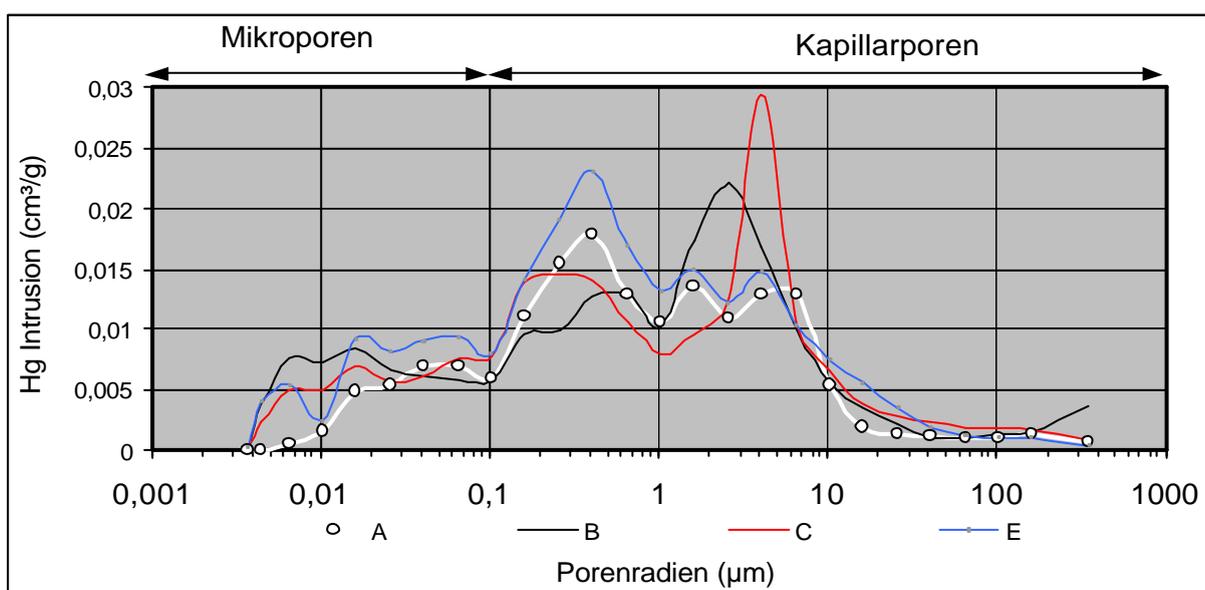


Abb.5 Porenradienverteilung aus den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie

Die **Wasserdampfadsorptionsisotherme** in Abb.6 zeigt deutlich, dass die Zugänglichkeit der Mikroporosität auch unter  $0,01\mu\text{m}$  von der Kieselsäureesterfestigung alleine (Serie B) nicht beeinträchtigt wird. Beim Vergleich der Adsorption von behandelten und unbehandelten Serien ist eine frühzeitige Trennung der Graphen im Luftfeuchtigkeitsbereich zwischen 0 und 40% rel. F. zu verzeichnen. Dies entspricht den Bereichen der Monolayer Belegung (15 % rel. F.) und der Multilayer Belegung ( $\sim 50\%$  rel. F.) im Mikroporenraum nach IUPAC-Klassifizierung (vgl.: Abb.3).

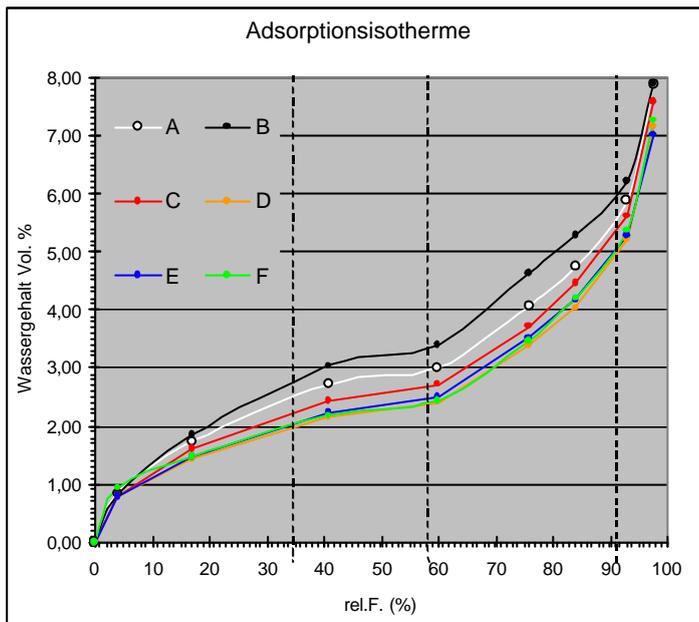


Abb.6 Wasserdampfadsorptionsisotherme für unbehandelte (A) und behandelte Erdproben (B - F). Die Behandlungen wirken sich besonders auf die Wasseraufnahme im unteren Feuchtigkeitsbereich bis 40% rel. Luftfeuchtigkeit aus. Die vertikalen Linien gliedern die Abszissenachse in drei hygroskopische Bereiche, die für die Einteilung in drei Porenradialklassen (vgl.: Abb.7 bis Abb.10) herangezogen wurden.

Die einfache KSE-Behandlung bewirkt demnach sogar eine gesteigerte Wasserdampfadsorption im Porenraum bis  $0,002\mu\text{m}$  Porenradius. Die Behandlung mit Quellminderer reduziert die Wasseraufnahme in diesem Bereich. Die unterschiedlichen Tensidmischungen (Serie E und F) sind in ihrer Wirkung identisch. Auch für die zusätzlich gefestigten Proben der Serien C und D ist die Wasserdampfadsorption im unteren Luftfeuchtigkeitsbereich reduziert. Die Wasserdampfadsorption im unteren Bereich der Isotherme verhält sich in der Regel proportional zum Quellpotential eines porösen Materials (Kocher, 2003). Sie ist ein wichtiger Hinweis für die Auswirkung der Behandlungen auf das Quellverhalten der Erde (vgl.: Kap. 0).

Der progressive Anstieg der Kurven im Bereich der Kapillarkondensation verläuft parallel. Im überhygroskopischen Teil scheinen sich die Kurven wieder anzunähern.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Voruntersuchungen bewirken beide Varianten der Behandlung mit den modifizierten, kationischen Tensiden eine Reduktion der Adsorption im hygroskopischen Bereich. Diese Adsorptionsreduktion entspricht der Theorie für die Tensidankopplung an die Basisflächen der Tonminerale. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass die gesteigerte Hygroskopizität der mit modifizierten Quellminderern behandelten Erde in den Vorversuchen auf die Überdosierung des Behandlungsmittels zurückzuführen ist.

Die Richtlinien zur Bewertung der Kompatibilität und der Dauerhaftigkeit von Festigungsmaßnahmen am Naturstein in (Sasse, 1996) fordern, dass sich die Fläche unter der Wasserdampfsorptionsisotherme des behandelten Materials kleiner oder gleich der Fläche im unbehandelten Material sein soll. Im Gegensatz zur einfachen Festigung in Serie B wird diese Vorgabe bei den Behandlungen der Serie C, D, E und F eingehalten.

Die Berechnung der **Porenanteile für Porenradien unter 0,01 µm aus der Wasserdampfsorptionsisotherme** erfolgt über die Aufsummierung der Wasseraufnahme (Vol.- % des Probenvolumens) innerhalb des hygroskopischen Bereiches der Isotherme. Das adsorbierte Wasser innerhalb definierter Porenradienklassen wird auf den entsprechenden Anteil am Gesamtporenraum der Probe (nach Abb.4) umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Abb.7 bis Abb.10 zusammengestellt. Zur vereinfachten Differenzierung des Adsorptionscharakters der Serien wurden die Radien in drei Porenklassen eingeteilt, die sich an der Adsorptionskinetik nach (Kießl, 1983) orientieren:

Klasse 1: < 0,001 µm	-Monolayer und Multilayer Belegung
Klasse 2: > 0,001 – 0,002 µm	-Multilayer Belegung, Beginn der Kapillarkondensation
Klasse 3: > 0,002 – 0,01 µm	Kapillarkondensation

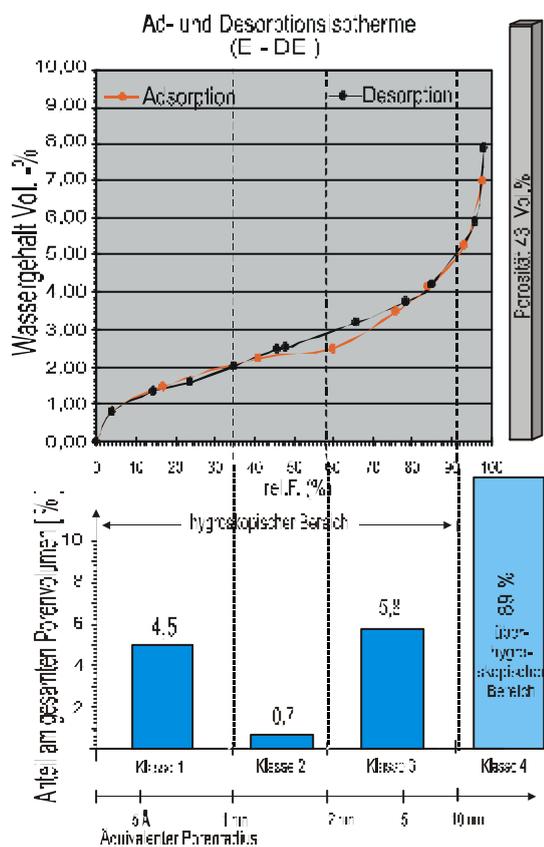
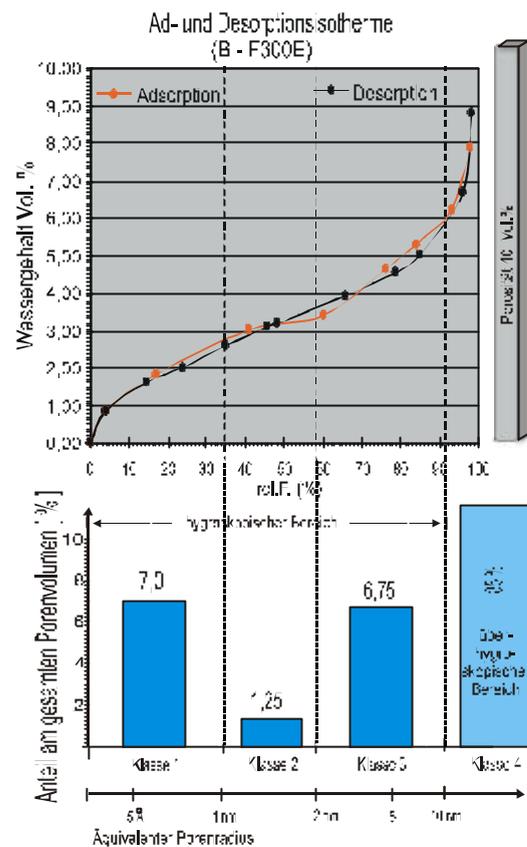
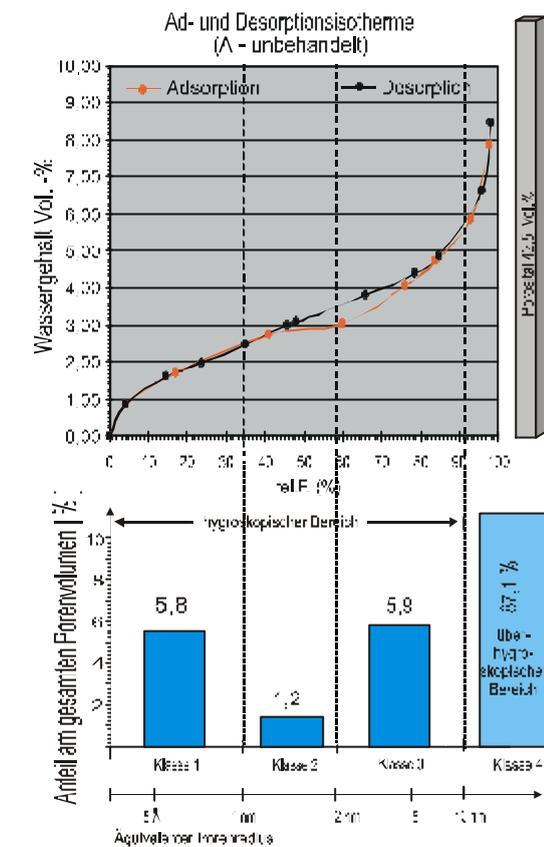
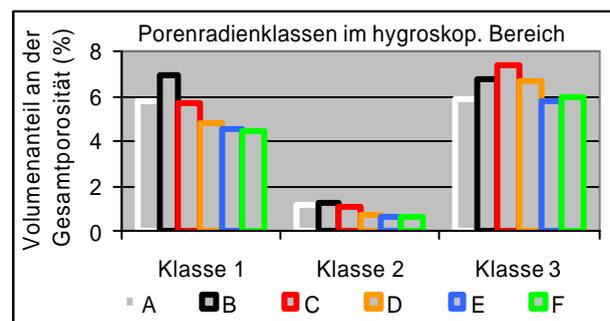


Abb.7 Links oben: Ad- und Desorptionsisotherme der unbehandelten Erde (A) mit den zugehörigen Porenradien. Der Anteil der hygroskopisch gefüllten Poren am Gesamtporenraum ist in drei Klassen gegliedert (Layout nach (Kocher, 2003).

Abb.8 Rechts oben: Analog zu Abb.7, Ad- und Desorptionsisotherme der Erde mit einfacher F300E Behandlung (B).

Abb.9 Links unten: Analog zu Abb.7, Ad- und Desorptionsisotherme der Erde nach Tensidbehandlung (DE).

Abb.10 Rechts unten: Vergleich aller Serien bezüglich ihrer Porenanteile im hygroskopischen Bereich. Einteilung der Klassen wie in Abb.7 - Abb.9.



In den Darstellungen Abb.7 mit Abb.9 sind gleichzeitig die Ad- und Desorptionsisothermen der Serien (A, B und E) gezeigt. Die Hysteresen zwischen den Ad- und Desorptionskurven sind gering. Die Berechnung der Porenradienverteilung in den Säulendiagrammen unter den Isothermen basieren auf den Adsorptionskurven. Die Isothermen der Serien C, D, und F sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu E nicht eigens dargestellt.

In Abb.10 sind die **hygroskopischen Porenradienklassen** aller Serien gegenübergestellt. Der **Porenanteil in der Klasse 1** ( $< 0,001 \mu\text{m}$ ) beträgt für die unbehandelte Erde 5,8 % des gesamten Porenvolumens. Für die einfachen Behandlungen mit quellmindernden Tensiden (E und F) reduziert sich dieser Anteil - bei gleichbleibender Gesamtporosität (vgl.: Abb.4) - auf 4,5 %. Beide Tensidmischungen haben dieselbe Wirkung. Durch einfache Behandlung mit F300E steigert sich der Porenradialanteil in Klasse 1 auf 7 %. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Anstieg in Serie B zu einem geringen Teil auch durch die Reduktion des Gesamtporenvolumens rechnerisch begünstigt (verstärkt) wird.

Die zusätzlichen Poren bei der Festigung stammen vermutlich von der Eigenporosität des Kieselgels. Unter Umständen spielen auch Schrumpfrisse im Gel und Hohlräume zwischen dem Gelfilm und dem darunter liegenden Mineralgefüge eine Rolle. Die letzteren Phänomene wurden in den Ergebnissen der REM-Untersuchungen beschrieben. Ähnliche, festigungsbedingte Porenraumerweiterungen im Mikroporenbereich gefestigter Sandsteine werden in (Sattler, 1992) und (Grasegger, 1992b) besprochen.

Durch die Ankopplung der Tenside an die Mineraloberflächen und der damit verbundenen Verringerung der Konzentration hydratisierbarer Kationen und des Osmosepotentials wird die Wasserzugänglichkeit der Poren in Klasse 1 für Serie E und F um 20 % reduziert.

Die behandlungsbedingten Änderungen der Porenvolumina in Klasse 1 betragen für beide Methoden jeweils 20% in entgegengesetzter Richtung.

Für die Kombinationsbehandlungen der Serien C und D scheinen sich beide Effekte in der Klasse 1 zu überlagern. Allerdings tritt der Einfluss der Tensidbehandlung stärker in Erscheinung. Die Porosität der Behandlung C entspricht den unbehandelten Proben. Für Behandlungstyp D hat sich das wasserzugängliche Porenvolumen reduziert.

**In Klasse 2** ergeben sich dieselben Behandlungswirkungen wie in K1, aber in abgeschwächter Form.

**Bei Klasse 3** verliert sich die adsorptionsreduzierende Wirkung der Tensidbehandlung (Serie E und F). Die Porenradialanteile entsprechen denen der unbehandelten Probe. In den Kombinationsbehandlungen wirken sich nach wie vor die zusätzlichen Poren des Gelfilms aus. Durch den Wegfall des Tensideinflusses ergeben sich in Klasse 3 auch für C und D höhere Porositäten als für A.

Damit ist die Eingrenzung der Aktivität der bifunktionalen, kationischen Tenside auf Porengrößen unter  $0,002 \mu\text{m}$  nachgewiesen. Dieses Ergebnis korreliert in der Größenordnung gut zu den Kettenlängen der Tenside.

Die ermittelten Volumenunterschiede im unteren Bereich der Mikroporosität sind zwar gering, aber dennoch von entscheidender Bedeutung für das Quellverhalten der Erde (vgl.: Kap.5), denn diese Mikroporen sind als Kontaktstellen zwischen den Mineralpartikeln die Initialzonen der hygrischen Dehnung.

### Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität

Um die Auswirkung der Behandlungen auf den gesamten Porenraum der Erde besser vergleichen zu können, wurden in Abb.11 die Ergebnisse aus Adsorptionsisotherme und Quecksilberporosimetrie in einer integralen Darstellung der Porenradienverteilung zusammengeführt. Hieraus wurden die wichtigsten Parameter für die Beurteilung des Feuchttransportes mittels Porenradienverteilung nach (Fitzner, 1988) berechnet. Die errechneten Werte sind in Tab. 3: zusammengestellt. Die Ergebnisse für die spezifische Oberfläche aus der Stickstoffadsorptionsmessung sind in Abb.12 gezeigt.

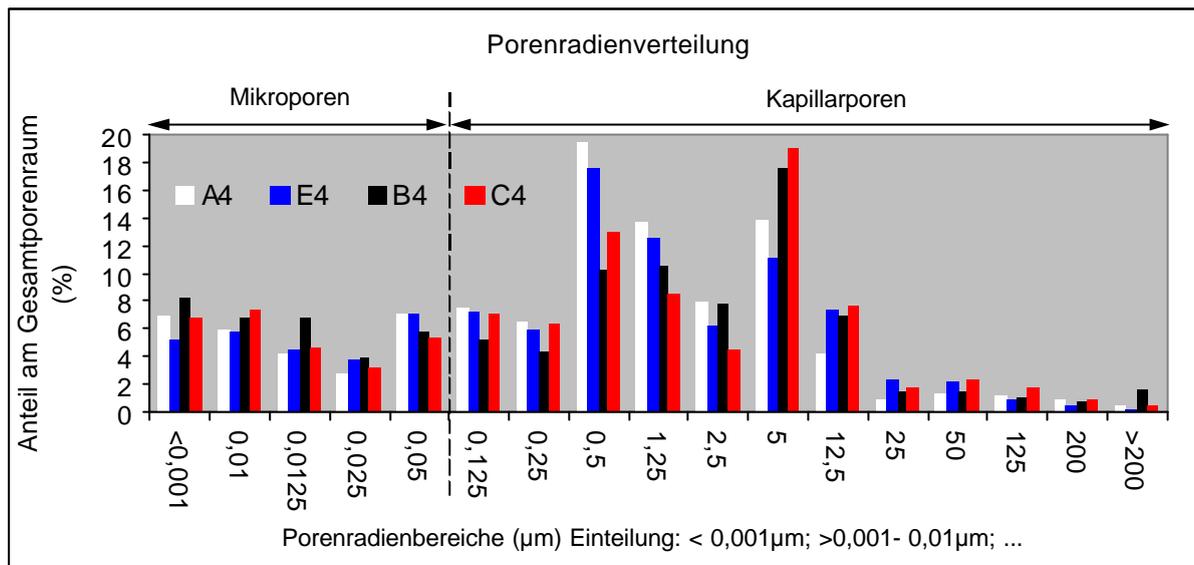


Abb.11 Anteil der Porengrößen am Gesamtporenvolumen der Proben, gegliedert in 17 Porenradienklassen; Kombination der Ergebnisse aus der Wasserdampfadsorptionsisotherme (Anteile bis 0,01 µm), der Quecksilberporosimetrie (Anteile über 0,01 µm) und der Trockenrohddichte (Gesamtporosität der Proben).

Behandlungstyp	Median des Porenvolumens (Lage µm)	Mikroporen Anteil an der Porosität (%)	Kapillarporen Anteil an der Porosität (%)	Lage des Porenradienmaximum (µm)
A (unbehandelt)	0,5-1,25	24	76	0,25-0,5
B (F300E)	0,5-1,25	31	69	2,5-5
C (DE/F300E)	0,5-1,25	27	73	2,5-5
E (DE)	0,5-1,25	26	74	0,25-0,5

Tab. 3: Charakterisierung des Porenraumes entsprechend der Gesamtporenradienverteilung wie in Abb.11 dargestellt.

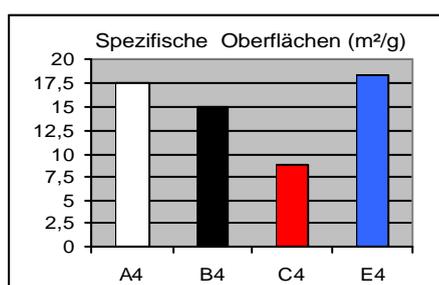


Abb.12 Spezifische Oberfläche aus der Stickstoffadsorptionsmessung. Die Reduktion der inneren Oberfläche für die KSE gefestigten Proben (B und C) ergibt sich aus der Verringerung des Porenvolumens im unteren Bereich der Kapillarporosität. Die Behandlung mit Quellminderer hat keinen nennenswerten Einfluss auf die innere Oberfläche der Erde.

Die unbehandelte Erde hat keinerlei nennenswerte Porenanteile mit mehr als 200  $\mu\text{m}$  Porenradius. Das Volumenverhältnis von Mikroporosität zu Kapillarporosität liegt bei 24 : 76, das Porenradienmaximum zwischen 0,25  $\mu\text{m}$  und 0,5  $\mu\text{m}$ . Der Median des Porenvolumens bewegt sich bei der unbehandelten Erde zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 1,25  $\mu\text{m}$ . Er wird durch keine der untersuchten Behandlungen wesentlich verschoben.

Bei der Festigung mit F300E wird Kieselgel in Poren ab ca. 0,1  $\mu\text{m}$  Porenradius eingelagert. Dadurch wird ein Großteil der Poren im unteren Kapillarradienbereich zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  verschlossen. Die Porenradienmaxima verschieben sich auf den Bereich von 0,25  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$ . Die Geleinslagerung reduziert die Gesamtporosität der Proben um bis zu 10 %. Diese Reduktion ist bei der Kombinationsbehandlung (Serien C und D) stärker ausgeprägt als bei einer einfachen Behandlung mit F300E (Serie B). Sie spiegelt sich auch in der Reduktion der spezifischen inneren Oberfläche wieder. Die Kieselsäurefestigung dringt nicht in die Mikroporosität der Erde vor. Trotz der Auskleidung der größeren Poren behindert sie den Wasserzutritt zu den Mikroporen nicht. Die Eigenporosität des Kieselgels trägt sogar zur Erhöhung der Mikroporosität mit Porenradien unter 0,0125  $\mu\text{m}$  bei. Dadurch wird die Wasserdampfadsorption im hygrokopischen Bereich spürbar erhöht. Bei einfacher Festigungsbehandlung verschiebt sich durch die Auskleidung der Kapillarporen und die eigene Mikroporosität das Volumenverhältnis zwischen Mikroporosität und Kapillarporosität 31 : 69 in Richtung Mikroporosität. Damit bewirkt die Festigung mit Kieselsäureester eine höhere Wasserspeicherfähigkeit im Sorptionsfeuchtebereich und eine Reduktion des kapillaren Feuchtetransports.

Die Wirkung der Tensidbehandlungen auf die Porosität der Erde ist äußerst gering. Innerhalb dieser geringen Wirkung lassen sich keine Unterschiede zwischen den Formulierungen von Serie E und F feststellen. Weder die Gesamtporosität noch die innere Oberfläche der Erde wird durch die Behandlung mit Quellminderern nachweisbar verändert. Jedoch bewirkt die Tensidbehandlung eine deutliche Verringerung des Wasserzutritts in Poren unter 0,002  $\mu\text{m}$  Porenradius. Die Tensidbehandlungen reduzieren die Wasserspeicherkapazität im gesamten hygrokopischen Feuchtigkeitsbereich. Diese Reduktion steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der Vorversuche. Die gesteigerte Hygrokopizität in den Vorversuchen mit modifizierten Quellminderern war demnach ein Effekt der Überdosierung.

Für die Kombinationsbehandlungen in den Serien C und D dominieren im Kapillarporenraum die genannten Veränderungen der Kieselsäurefestigung. Im Bereich der Mikroporosität jedoch können sich die Effekte beider Behandlungen (Quellminderer und Festigung) überlagern, so dass sich insbesondere für den unteren Sorptionsfeuchtebereich (bis 40% rel. F.) Porenraumparameter einstellen, die mit der unbehandelten Erde vergleichbar sind.

## 4 Untersuchungen und Ergebnisse zum Wassertransport

Die Kennwerte des Wassertransports haben sich als wichtige Basisinformation für die Bewertung der Dauerhaftigkeit oberflächlicher Konservierungsmaßnahmen etabliert (Sasse, 1996). Wie die Steinfassaden im Außenbereich, stehen auch die Erdoberflächen in den Museumshallen der Terrakottaarmee im dauernden Kontakt mit hohen Feuchtigkeitsschwankungen der Umgebungsluft. Einerseits wird Wasser aus der Luft von der Oberfläche adsorbiert und in tiefere Bereiche transportiert. Andererseits wird Feuchtigkeit aus der Erde an die Oberfläche transportiert und an die Umgebungsluft abgegeben. Die Erfahrungen in der Steinkonservierung haben gezeigt, dass behandlungsbedingte Änderungen der Wassertransportkoeffizienten gefährliche oberflächennahe Feuchtigkeitstauungen an den Grenzflächen der behandelten Zonen hervorrufen können. Weil die Erde auf Feuchtezunahmen viel schneller und drastischer mit Quellung und Festigkeitsabnahme reagiert als Natursteine, führen behandlungsbedingte Knicke in den Feuchtegradienten oberflächennaher Profile bei diesem Material vermutlich noch schneller zu Schalenbildungen oder ähnlichen Schadensbildern. Hinzu kommt die gefügeschädigende Wirkung, die Salzanreicherungen und Frostsprengung in diesen Stauzonen hervorrufen können (Poschlod, 1990), (Wendler, 1991).

Die wichtigsten Parameter für die Feuchtetransportfunktionen stellen im Sorptionsfeuchtebereich die Wasserdampf-Sorptionsisotherme und die Wasserdampf-Diffusionskoeffizienten bzw. die Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl ( $\mu$ -Wert). Im überhygroskopischen Bereich wird die Feuchtetransportfunktion maßgeblich vom Wasseraufnahmekoeffizient ( $w$ -Wert) und der freien Wassersättigung unter Atmosphärendruck ( $w_a$ ) bestimmt (Kießl, 1983), (Künzel, 1994), (Krus, 1995). Zudem sind diese vier Parameter, Basiswerte für die Berechnung des Feuchtetransportes im WUFI Modellierungsprogramm. Der Behandlungseinfluss auf die Wasserdampf-Sorptionsisotherme wurde bereits im vorangegangenen Kapitel thematisiert. Gemäß der Vorgaben in (Sasse, 1996) sollten die Kennwerte der behandelten Erde möglichst wenig von den Werten der unbehandelten Erde abweichen, damit die genannten Diskontinuitäten zwischen der behandelten Oberfläche und dem unbehandelten Substrat nicht entstehen. Im Unterschied zur Quecksilberporosimetrie oder der Stickstoffadsorption werden die Wassertransportkoeffizienten über sogenannte "direkte Methoden" bestimmt. Man untersucht das tatsächliche Verhalten des Wassers im Material. Damit zeigt sich, ob die Erwartungen aus den Resultaten und Interpretationen der Porenraumanalyse mit der tatsächlichen Interaktion zwischen Wasser und behandelter Erde übereinstimmen.

### Untersuchungsmethoden

#### Wasserdampf - Diffusionswiderstand:

Den Diffusionstransport von Wasserdampf aus der angrenzenden Luft durch einen porösen Baustoff verursachen im Bereich der Sorptionsfeuchte zwei Diffusionstypen gemeinsam. Die Wasserdampfdiffusion befördert die Wassermoleküle in der Gasphase durch Poren Hohlräume. Die Oberflächendiffusion (Flüssigphase) transportiert sie in adsorbierten Wasserfilmen, die sich an den Porenwänden der Mikroporen und in den Zwickeln der

Kapillar- und Makroporen anlagern (Klopfer, 1985). Die Diffusionsgeschwindigkeit durch Baustoffe wie Lehm mit hohem Mikroporenanteil steigert sich mit der Stofffeuchte, weil die Stofffeuchte-unabhängige Dampfdiffusion im Bereich der Kapillarkondensation (rel. F. > 50%) verstärkt von Oberflächendiffusion begleitet wird (Krus, 1995). Beide Transportmechanismen ergeben den Wassertransport im Sorptionsbereich. Die Bestimmung des  $\mu$ -Wertes im Trockenbereichsverfahren (0-50%) und im Feuchtebereichsverfahren (50-100%) ermöglicht es, ihre Anteile zu differenzieren.

Die dimensionslose Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl ( $\mu$ -Wert) ist die einfachste Form, die Dichtigkeit eines porösen Baustoffes gegen die Feuchtigkeit der angrenzenden Luft auszudrücken. Der  $\mu$ -Wert errechnet sich aus dem Verhältnis zwischen dem tatsächlichen Diffusionskoeffizienten des Baustoffes und dem Diffusionsleitkoeffizienten einer ruhenden Luftschicht gleicher Temperatur und Dicke. Er ist damit ein direkter Zahlenwert der besagt, um wie viel mal höher der Diffusionswiderstand eines Baustoffes im Vergleich zu einer ruhenden Luftschicht gleicher Dicke ist. Der  $\mu$ -Wert von Luft ist also 1.

Die Bestimmung des  $\mu$  - Wertes ist in der Bundesrepublik Deutschland gemäß DIN 52 615 genormt.

Im Versuch wird die zu bestimmende Probenscheibe als Trennwand zwischen zwei Lufträumen mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten gesetzt. Dazu wird die Öffnung eines Becherglases mit der Probenscheibe abgedeckt (Abb.13). Im Glas wird vorher mit Trocknungsmittel oder einer gesättigten Salzlösung ein konstanter Wasserdampfpartialdruck eingestellt. Das Glas wiederum stellt man in eine Klimabox mit einem anderen konstanten Wasserdampfpartialdruck. Der Probenrand wird mit Parafilm so versiegelt, dass der Diffusionsstrom nur über die Probe mit definierter Fläche fließen kann. Das Glas mit der Probe wird in kontinuierlichen Abständen gewogen. Nach der Einstellung eines stationären Diffusionsstroms verhält sich die Gewichtsänderung im Glas direkt proportional zur Zeit. Aus dem linearen Bereich der Gewichtsänderung wird die Wasserdampf-Diffusionswiderstandszahl nach folgender Formel berechnet:

$$\mu = \frac{d_L \cdot p_s \cdot \Delta a \cdot A \cdot t}{s \cdot \Delta m}$$

$d_L$ (kg/Pa m s)	Wasserdampf-Diffusionsleitkoeffizient der Luft (bei 21°C: $1,96 \cdot 10^{-10}$ kg/Pa m s)
$p_s$ (Pa)	Partialdruck der gesättigten Luft (bei 21°C: $2,49 \cdot 10^3$ Pa)
$\Delta a$ (-)	Differenz der rel. Luftfeuchte
$A$ (m <sup>2</sup> )	Fläche der Probe
$t$ (s)	Diffusionszeit
$s$ (m)	Dicke der Probenscheibe
$\Delta m$ (kg)	Gewichtsänderung

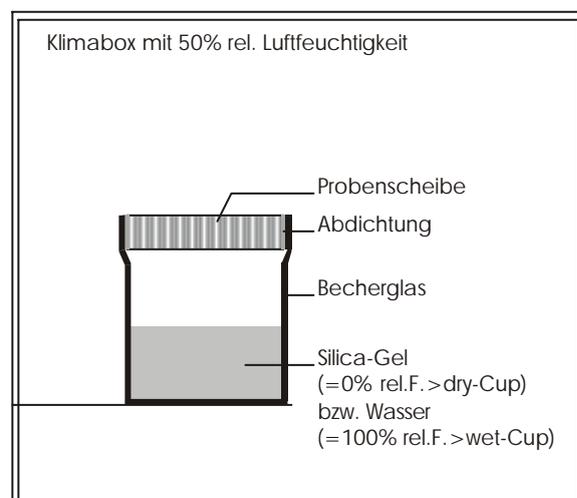


Abb.13 Versuchsaufbau zur Bestimmung des Wasserdampf-Diffusionswiderstandes ( $\mu$ -Wert).

Die Messungen erfolgen unter isothermen Bedingungen. Man unterscheidet das Trockenbereichsverfahren ("dry-cup"-Verfahren) für einen Feuchtigkeitsbereich von 0 bis 50% rel. F. und das Feuchtebereichsverfahren ("wet-cup"-Verfahren) für einen Feuchtigkeitsbereich zwischen 50 und 100% rel. Luftfeuchtigkeit.

In der Versuchsreihe wurden drei bis vier Probenscheiben (vgl.: Sc-Proben in Tab. 1:) jeder Serie parallel im "dry-cup"-Verfahren und anschließend im "wet-cup"-Verfahren gemessen. Die Ergebnisse von neun unbehandelten Probenscheiben, die noch vor der Behandlung in beiden Verfahren gemessen worden waren, wurden zusätzlich in die Messauswertung eingebunden.

#### Kapillare Wasseraufnahme (w-Wert):

Die kapillare Wasseraufnahme poröser Materialien ist durch die Kennwerte Wasseraufnahmekoeffizient (w-Wert), Wassereindringkoeffizient (B-Wert) und kapillare Wasserkapazität  $\gamma_k$  zu beschreiben. Die Zusammenhänge zwischen diesen Materialkennwerten werden in (Schwarz, 1972) ausführlich erläutert. Demzufolge ist der w-Wert ein direktes Maß für den Kapillarporenanteil im Material. Die Einbeziehung des B-Wertes ermöglicht die Berechnung seines Anteils am Gesamtvolumen der Probe (kapillare Wasserkapazität  $\gamma_k$ ).

Die Formeln hierzu sind:

$$w\text{-Wert} = \frac{m_w}{\sqrt{t}} \quad (\text{kg/m}^2\text{h}^{0,5})$$

$$B\text{-Wert} = \frac{h}{\sqrt{t}} \quad (\text{m/h}^{0,5})$$

$$\gamma_k = \frac{w\text{-Wert}}{B \cdot r_w} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

$m_w$ : aufgenommene Wassermenge pro Flächeneinheit ( $\text{kg/m}^2 \text{h}^{0,5}$ )

$h$ : Steighöhe Kapillarfront (m)

$r_w$ : Dichte des Wassers ( $\text{kg/m}^3$ )

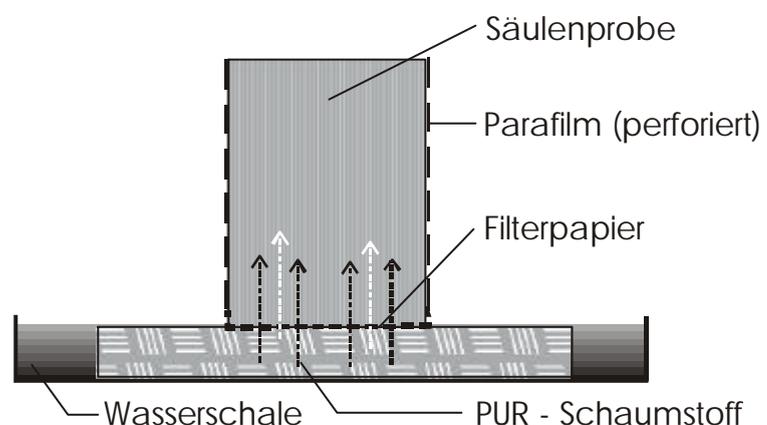


Abb.14 Versuchsaufbau zur Ermittlung der kapillaren Wasseraufnahme: Die Probe wird auf einen im Wasser liegenden Schwamm gestellt. Damit kein hydrostatischer Druck entsteht, darf sie nicht tiefer als 0,5 – 1mm unter die Wasseroberfläche einsinken. Die unbehandelten Proben der Serie A wurden zur Stabilisierung auf Filterpapier gestellt und mit perforiertem Parafilm umwickelt.

Alle drei Kennwerte können in einem Versuch ermittelt werden. Das Verfahren ist in DIN 52-617 ausführlich beschrieben. Dabei werden Zylinder- oder Quaderproben etwa einen Millimeter tief in entionisiertes Wasser getaucht. In Abhängigkeit von der Saugzeit wird die aufgenommene Wassermenge ( $m_w$ ) gravimetrisch bestimmt. Gleichzeitig wird die Eindringtiefe ( $h$ ) an der aufsteigenden Wasserfront gemessen.

Die unbehandelten Proben der Serie A lösen sich im Kontakt mit freiem Wasser auf (vgl.: 0). Um die Proben beim Versuch in ihrer Form zu halten und Materialverluste auszuschließen, wurden die Proben vor der Messung mit perforiertem Parafilm umwickelt und am Boden mit Filterpapier gegen Durchsacken geschützt. Im Forschungslabor für experimentelles Bauen, Kassel, wurde nachgewiesen, dass eine vergleichbare Präparation, die das Institut Lehmbaustoffe vorschlägt, die Wasseraufnahme um weniger als 2 % verringert (Minke, 1995).

#### Freie Wassersättigung in Atmosphärendruck ( $w_a$ ):

Mit der freien Wassersättigung ( $w_a$ ) wird der Anteil der Gesamtporosität bezeichnet, der unter Normalbedingungen (normaler Atmosphärendruck, ohne vorheriges Evakuieren der Probe) für Wasser zugänglich ist. Dazu wird die lufttrockene Probe mit entionisiertem Wasser kapillar gefüllt und anschließend für 24 h, bzw. 48 h mit zwei Zentimeter Überdeckung im Wasser gelagert. Die freie Wassersättigung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht nach der Wasserlagerung und dem Trockengewicht der Probe. Bei Naturstein oder ähnlichen Materialien ist dieser Versuch reversibel und zerstörungsfrei. Für Lehm bedeutet die Lagerung in Wasser in jedem Fall eine irreversible Veränderung des Gefüges, in vielen Fällen sogar die Auflösung des Kornverbandes. Für die Versuchsreihe wurden je zwei Säulenproben (vgl.: Tab. 1:) horizontal durchsägt und immer eine Hälfte wurde für die Wasserlagerung verwendet. Die unbehandelten Proben mussten für diesen Versuch komplett in Filterpapier und Parafilm verpackt werden. Dennoch ergaben sich während der Lagerung beim Herausnehmen der Proben und beim Wiegen unvermeidliche Materialverluste - besonders in Serie A, aber auch in den ungefestigten Serien E und F - so dass für die freie Wassersättigung nur die Ergebnisse der gefestigten Proben (B, C, D) als verbindlich gelten können, während die Zahlenwerte für A, E und F nur als Anhaltspunkte dienen.

#### Untersuchungsergebnisse

Die Mittelwerte aus den Ergebnissen der dry-cup- und wet-cup-Versuche zur Bestimmung des **Wasserdampf-Diffusionswiderstandes** sind in Abb.15 zusammengestellt.

Die unbehandelten Proben haben im Feuchtebereich (wet-Cup)  $\mu$ -Werte um 6,4. Das entspricht den Diffusionswiderständen aus Untersuchungen des FEB (Forschungslabor für Experimentelles Bauen, Kassel), die für vergleichbare Massivlehme Diffusionswiderstände zwischen 6 und 7 messen (Minke, 1995). Auch Untersuchungen im laufenden Projekt Terra zeigen, dass die wet-cup Werte für Adobe-Proben in derselben Größenordnung liegen (Bourges, 2003). In diesen Versuchsreihen wird auch gezeigt, dass der Diffusionswiderstand von Adobe im Feuchtebereich mit zunehmendem Tonanteil abnimmt. Dies kann man auf gesteigerte Aktivität der Oberflächendiffusion durch erhöhte Mikroporosität zurückführen.

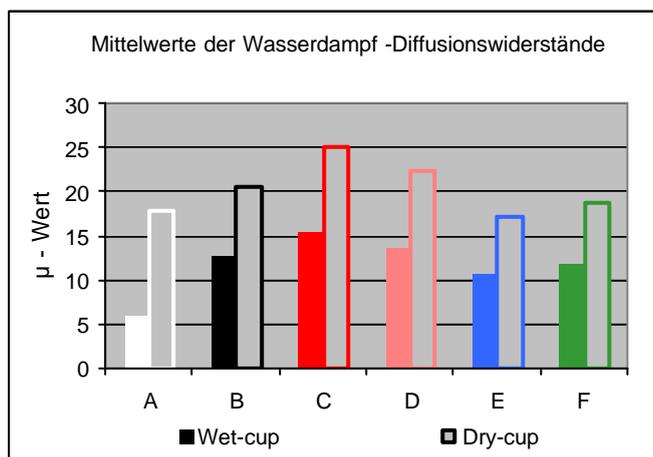
Wie bereits erwähnt, fällt im Trockenbereichsverfahren (bis 50% rel. F.) der überlagernde Flüssigtransport der Oberflächendiffusion weitgehend weg. Der Wasserdampf-Diffusionswiderstand der unbehandelten Proben ist im dry-cup-Versuch dreimal so hoch.

Folglich beträgt der Anteil der Wasserdampfdiffusion in der Gasphase nur ein Drittel vom Gesamtflüssigkeitstransport im Sorptionsfeuchtebereich.

Die Festigung mit KSE verschließt bis zu 10% der Kapillarporen und reduziert damit die freie Durchtrittsfläche für die Gasdiffusion (Serien B, C und D). Der Diffusionswiderstand im Trockenbereichsverfahren erhöht sich um 12% für Serie B und um 40% für Serie C (verglichen mit der unbehandelten Erde).

Die einfache Behandlung mit Quellminderer (Serien E und F) verändert die Diffusionswerte im Trockenbereichsverfahren nicht. Die freie Durchtrittsfläche für die Wassermoleküle in der Gasphase wird von der Behandlung nicht beeinflusst. Dies bestätigt die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie, die keine behandlungsbedingte Veränderung im Kapillarporenraum aufzeigt. Dennoch verdoppelt sich durch die Tensidbehandlung der Diffusionswiderstand im Feuchtebereich. Das weist auf eine Störung der Oberflächendiffusion durch die Ankopplung der bifunktionalen Tenside hin. Ob die Verminderung der Oberflächendiffusion nur aus der "Blockade" der Porenräume unter  $0,002 \mu\text{m}$  herrührt (vgl.: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Porosität), oder ob die Tenside auch die Flüssigkeitsdiffusion an den Sorbatschichten der größeren Mikro- und Kapillarporen stören, lässt sich nicht quantifizieren. Doch das hohe Maß der Diffusionsverringern lässt darauf schließen, dass die Tenside auch an den Porenwänden der großen Poren angekoppelt haben und durch die Reduzierung der hydratisierbaren Kationen die Dicke der Sorbatfilme verringern und ihren Flüssigkeits-Diffusionswiderstand steigern.

Die Kombinationsbehandlungen der Serien C und D haben die höchsten Diffusionswiderstände im Feuchtebereichs-Verfahren, weil sich hier die "Bremseffekte" der Festigung (Gasphase) und der Tensidbehandlung (Flüssigphase) ergänzen. Für



Oberflächenfestigungen an Natursteinfassaden empfehlen SASSE UND SNETHLAGE (1996), dass der  $\mu$ -Wert aus dem wet-cup-Versuch behandlungsbedingt nicht mehr als 20% ansteigen sollte. Die Behandlungen der Versuchsreihe übertreffen diesen Schwellenwert bei weitem. Die wet-cup-Werte der Serie E sind am niedrigsten. Doch ihr Mittelwert übertrifft den Diffusionswiderstand der unbehandelten Probe um 64%.

Abb.15 : Mittelwerte aus den dry-cup- und wet-cup-Diffusionsmessungen an behandelten und unbehandelten Probenscheiben.

Die behandlungsbedingten Veränderungen der **Kapillarität und der freien Wassersättigung** sind für die spezielle Problemstellung in den Museumshallen von Lintong nicht entscheidend, da für die freigelegten Erdstrukturen kein direkter Wasserkontakt vorgesehen ist.

Für die umfassendere Bewertung der Behandlungsmethoden und ihrer grundsätzlichen Übertragbarkeit auf vergleichbare konservatorische Probleme ist die Kenntnis ihres Einflusses auf die Kennwerte des Kapillartransportes notwendig. Außerdem kann ein ungewollter Wassereintrag auch für die geschützten Ausgrabungen von Lintong nie hundertprozentig ausgeschlossen werden.

Aus dem Versuch zur kapillaren Wasseraufnahme wurden die Wasseraufnahmekoeffizienten und die kapillare Wasserkapazität berechnet. Die Mittelwerte der Serien sind in Abb.16 gezeigt. Die Einzelergebnisse zur freien Wassersättigung sind in Abb.17 dargestellt.

Die Wasseraufnahmekoeffizienten der unbehandelten Erde liegen zwischen 10 und  $14 \text{ kg/m}^2 \text{ h}^{0.5}$ . Sie sind damit viel höher als die wenigen Vergleichswerte aus der Literatur, die für Lehmziegel und Adobe Wasseraufnahmekoeffizienten zwischen eins und sechs angeben (Bourges, 2003); (Minke, 1995). Demgegenüber ist die kapillare Wasserkapazität mit Werten zwischen 20 und 30% durchaus vergleichbar mit den Angaben in (Minke, 1995).

Das heißt, dass das Kapillarporenvolumen der Erde von Lintong dem der modernen Lehmbaustoffe, die Minke untersucht hat, sehr ähnlich ist. Doch die Kapillarporen der Erde von Lintong sind schneller zugänglich. Die Lage der Porenradialmaxima im Kapillarporenbereich hat großen Einfluss auf die Sauggeschwindigkeit des Materials. So ziehen Poren mit großen Kapillardurchmessern das Wasser schneller ein als enge Kapillarporen (Krus, 1995). Auch die Anzahl und die Qualität der Tonminerale hat starken Einfluss auf den Wasseraufnahmekoeffizienten. So schreibt Gernot Minke: "Interessant ist, dass stark schluffhaltige Lehme einen wesentlich höheren w-Wert aufweisen als tonige Lehme. Das liegt an der unterschiedlichen Porenstruktur der Lehme und daran, dass der tonhaltige Lehm stärker quillt und somit sein Porenvolumen stärker abnimmt" (Minke, 1995). Das Porenvolumen nimmt beim Quellen zwar nicht ab, doch die Zugänge zur Kapillarporosität und die Kapillarporosität selbst können sich durch die Quellung in tonigen Lehmen stark reduzieren. Dieses "Verschließen" der Kapillarporen führt zur Reduktion des Quotienten aus der Wasseraufnahme und der Wurzel der Zeit. Dieser Effekt könnte der Grund für die "Krümmung" der ursprünglich linearen Abhängigkeit sein, die man in der graphischen Auswertung der Versuche zur kapillaren Wasseraufnahme bei einigen Proben beobachten kann.

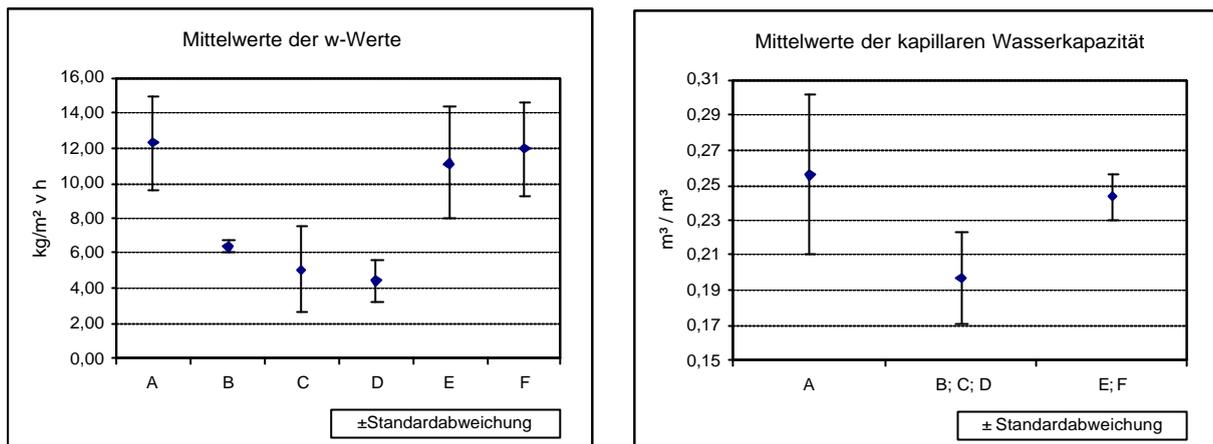


Abb.16 Ergebnisse aus den Messungen der kapillaren Wasseraufnahme. Links: Mittelwerte und Standardabweichungen der Wasseraufnahmekoeffizienten. Rechts: Mittelwerte und Standardabweichungen der kapillaren Wasserkapazität.

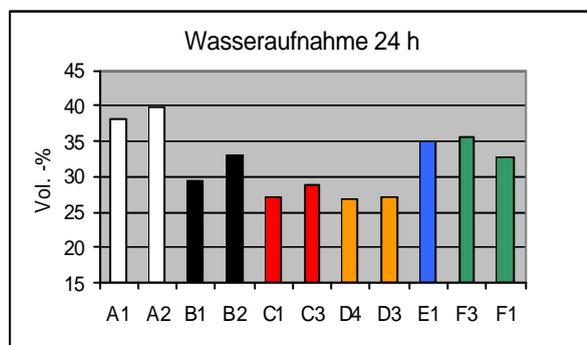


Abb.17 Freie Wasseraufnahme an einzelnen Erdproben bei 24-stündiger Lagerung unter Wasser ( $w_a$ ). Die Werte der Serien A, E und F sind versuchsbedingt mit erheblichen Messfehlern (+/- 15%) behaftet.

Der Vergleich der Proben in der Versuchsreihe zeigt, dass die Festigung mit F300E den Wasseraufnahmekoeffizient nahezu halbiert (Serien B,C,D), während die Quellminderer keine sichtbare Auswirkung auf das Kapillarverhalten der Erde haben (Abb.16). Die Reduktion der kapillaren Wasserkapazität von 26 auf 19 Vol.-% bestätigt die Beobachtung aus der Quecksilberporosimetrie, dass die Festigung mit Kieselsäureester das kapillare Porenvolumen verringert. Die Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme ist aus konservatorischer Sicht nicht grundsätzlich bedenklich. Die Vorgaben in (Sasse, 1996) besagen, dass der w-Wert nach der Behandlung kleiner oder gleich dem ursprünglichen sein soll.

Die **freie Wasserlagerung** ergibt im Vergleich der Behandlungsmethoden für die gefestigten Proben ein ähnliches Bild wie die Gesamtporosität (vgl.: Abb.4). Die gefestigten Proben haben weniger Porosität, die für Wasser zugänglich ist, als die unbehandelten Proben oder die Proben mit Tensidbehandlung. Interessant ist, dass die wasserzugänglichen Anteile des Gesamtporenvolumens bei den doppelbehandelten Proben (Serie C und D) mit ca. 68% noch geringer ausfällt, als bei der einfachen F300E-Festigung (Serie B), bei der etwa 77% der Gesamtporosität für Wasser zugänglich sind. Wie es scheint, verringert auch die Behandlung mit Quellminderern das Volumen der freien Wasseraufnahme. Während die unbehandelten Proben im Versuch ca. 89% des Gesamtporenvolumens mit Wasser füllen, begnügt sich die Erde mit Quellmindererbehandlung mit ca. 80%.

Ohne die beschriebene "Verpackung" würde sich die unbehandelte Erde ohnehin komplett mit Wasser füllen und aufschlammern - nicht so die behandelte Erde (vgl.: Kapitel 5).

### Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wassertransport

Im Sorptionsfeuchtigkeitsbereich zwischen 50 und 100% Luftfeuchtigkeit wird die Feuchtigkeit in der Erde von Lintong zu etwa gleichen Teilen über Oberflächendiffusion und Wasserdampfdiffusion transportiert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Festigungsbehandlung durch die Reduktion der offenen Porendurchmesser im Kapillarporenbereich den Wasserdampftransport bremst. Die Tensidbehandlung wiederum bremst den Wassertransport über eine Störung der Oberflächendiffusion an den Porenwänden. Aus der Kombination beider Effekte ergibt sich für die Kombinationsbehandlungen (Serie C und D) der größte gemessene Dampfdiffusionswiderstand. Obwohl sich die Diffusionswiderstände der Erde mit den Behandlungen erhöhen, bleibt die Erde immer noch sehr durchlässig. Weder die Tensidbehandlung noch die Festigung mit KSE bewirken eine "Dampfbremse" im herkömmlichen Sinn. Um die Einordnung der  $\mu$ -Werte und der  $w$ -Werte aus der Versuchsreihe zu erleichtern, sind sie in Tab. 5: Vergleichswerten aus der Literatur gegenübergestellt.

Die Erde von Lintong hat ein starkes kapillares Saugvermögen. Der Wasseraufnahmekoeffizient und die kapillare Wasserkapazität werden durch die Festigung mit Kieselsäureester etwa halbiert. Die Behandlung mit Quellminderer hat keine Auswirkung auf die Kapillareigenschaften der Erde.

Das Zusammenwirken der kapillaren Wasseraufnahme und des Wasserdampfdiffusionswiderstandes wurde von H. Künzel für den Fall der Beregnung und Trocknung von Fassadenflächen in der sog. "Künzel-Zahl" zusammengefasst (Künzel, 1969). Auf der Basis von  $\mu$ -Wert und  $w$ -Wert beschreibt sie das Trocknungsverhalten eines porösen Baustoffs. In der Steinkonservierung dient die Künzel-Zahl als Richtlinie zur Bewertung von Festigungs- oder Hydrophobierungsmaßnahmen bezüglich ihrer Auswirkung auf den Feuchtigkeitshaushalt in Außenwänden (Meinhardt-Degen, 2002). Bei offenen Fassadenflächen in Westeuropa sollte die Künzel-Zahl kleiner als  $0,1 \text{ kg/mh}^{0,5}$  sein, damit das Risiko einer kontinuierlichen Feuchtigkeitsanreicherung in der Wand ausgeschlossen werden kann. Gemessen an diesem Richtwert sprechen die Daten in Tab. 4: der Erde von Lintong erwartungsgemäß jede Eignung als Fassadenmaterial in Westeuropa ab. Doch die Zahlen verdeutlichen den negativen Einfluss der Behandlungen auf das Austrocknungsverhalten der Erde - für den Fall einer direkten Benetzung mit Wasser. Die einfache Behandlung mit Quellminderer schneidet hierbei am schlechtesten ab, da sie die für die Austrocknung wichtige Dampfdiffusion bremst, gleichzeitig aber die hohe kapillare Wasseraufnahme der Erde nicht reduziert. Für den Fall der offenen Fassaden gilt die Regel, dass eine Verdopplung des Diffusionswiderstandes nicht gefährlich ist, solange der  $w$ -Wert klein ist (Snethlage, 2002). Damit haben die Behandlungen B, C und D die besseren Wassertransporteigenschaften für den Fall der direkten Benetzung mit Wasser.

Im vorgegebenen Fall der Museumshallen von Lintong, ohne Wasserbenetzung von außen, dafür aber mit Verdunstung aus unterlagernden Bodentiefen, die noch feucht sind (Grundwasser etc.), besteht die Gefahr, dass sich durch dampfförmig aufsteigendes Wasser Feuchtigkeit an der Oberfläche anreichert. Im Falle der Erdstrukturen in den Museumshallen spielt der w-Wert keine Rolle, sondern die Durchlässigkeit für Wasserdampf ist der wichtigere Parameter.

Die Kennwerte zum Wassertransport beschreiben die direkte Reaktion des Wassers auf die behandlungsbedingten Veränderungen der Erde. Ihre Übereinstimmung mit den Interpretationen aus der vorangegangenen Porenraumanalyse zeigt, dass es im Falle der Erde von Lintong möglich ist, den aus der Baustoffkunde entlehnten Ansatz des Zylinderporenmodells und die in der Steinkonservierung übliche Analysemethodik auf den Baustoff Erde zu übertragen. Für Lehme mit höherem Tonanteil und smectitisch-montmorillonitischen Tonmineralen wird diese Übertragung sicherlich schwieriger ausfallen.

A	B	C	D	E	F
60	84	75	63	121	144

Tab. 4: Die Künzel-Zahlen ( $\text{kg/m h}^{0.5}$ ) für die Serien der Versuchsreihe. Die Zahl berechnet sich aus der wasserdampfäquivalenten Luftschichtdicke ( $s_d$  (m)) und dem w-Wert. Dabei gilt:  $s_d = \mu * s$ , wobei  $s$  (m) die Dicke der Probe ist. Die Berechnungsformel lautet: Künzel-Zahl =  $s_d * w$ -Wert.

Material:	$\mu$ - Wert (wet-cup)	w-Wert ( $\text{kg/m}^2\text{h}^{0.5}$ )	Material:	$\mu$ - Wert (wet-cup)	w-Wert ( $\text{kg/m}^2\text{h}^{0.5}$ )
Erde Lintong unbehandelt	5 - 8	10 - 15	Kalkputz	7	3
Erde Lintong behandelt	9 - 18	3 - 7 (F300E)	Vollziegel	10 - 17	18 - 24
Strohleichtlehm	2 - 3	3 - 4	Ummendorfer Sandstein	14	16
Massivlehm	6 - 8	1,5 - 4	Zeitzer Sandstein	70	0,2
Lehmputze mit Kalk	8 - 15	-	Krensheimer Muschelkalk	140	0,5
Lehmputze mit Hydrophobierung und Festigung	10 - 18	-	Beton	100 - 200	0,5 - 1

Tab. 5: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen (wet-cup) und Wasseraufnahmekoeffizienten von Lehm (Daten aus: (Minke, 1995)) und anderen Baustoffen (Daten aus Materialdatenbank in (Künzel, 2002)).

## 5 Untersuchungen und Ergebnisse zur Quellwirkung des Wassers an den behandelten Proben

Oberflächennahe Feuchtigkeitswechsel in Bausteinen werden seit langem als eine der Ursachen für Verwitterungsschäden angesehen, da die mit den Feuchtigkeitswechseln verbundenen Dehnungen und Schrumpfungen das Mineralgefüge belasten (Riederer, 1973), (Torraca, 1979). Insbesondere bei tonhaltigen Bausteinen kann dieser Prozess, der nicht nur über kapillare Wasseraufnahme, sondern auch durch häufige Luftfeuchtewechsel induziert werden kann, zu Auflösungserscheinungen im Gefüge führen.

Im Lehmbau führt kapillare Wasseraufnahme zur Verminderung der Standfestigkeit und oftmals auch zu sofortigen Materialverlusten. Daher ist es unbestritten, dass Wassereinträge die Verwitterung des Lehmstoffes fördern. Das Wasser ist der erklärte Feind der Lehmarchitektur und Wassereinträge müssen bei diesem Material grundsätzlich vermieden werden (Houben, 1994), (Minke, 1994).

Ob regelmäßige und starke Luftfeuchtewechsel ebenfalls Auslöser oberflächlicher Verwitterungserscheinungen an Lehmstoffen sind, wird oft postuliert, ist bisher aber nicht nachgewiesen. Beispielsweise konnten unlängst bei Studien im Rahmen des "Terra Project" nach 15 Feuchtezyklen zwischen 30 und 92% rel. F. keine offensichtlichen Veränderungen im Gefüge von Lehmziegeln festgestellt werden (Bourges, 2003). Auch die Staubfallen in den Museumshallen von Lintong haben gezeigt, dass innerhalb von 3 Jahren aufgrund von Raumklimaschwankungen kein Materialverlust entstanden ist. Es ist möglich, dass die Erde - trotz ihrer hohen Adsorptions- und Desorptionsumsätze und den damit verbundenen hohen Dehnungsraten - aufgrund ihrer hohen Porosität und der flexiblen Gefügestruktur den Raumklimawechseln besser standhält als manch anderer mineralischer Baustoff.

In jedem Fall ist es sehr wichtig, die Wirkung der Behandlungsmethoden auf die hygri-sche Dehnung im Bereich der Luftfeuchteschwankungen zu erfassen, da die Verminderung dieser Dehnungen - wie sie von den Quellminderern erwartet wird- in jedem Fall den mechanischen Stress im Mineralgefüge reduzieren und somit der Verwitterung vorbeugen kann. Im Gegensatz dazu können sich Behandlungen, die zur Steigerung der hygri-schen Dilatation in diesem Bereich führen, langfristig als gefügeschädigend erweisen.

Die unbehandelte Erde von Lintong löst sich in Wasser sofort auf. Die meisten bisherigen Konservierungsansätze an Erde versuchen die Aufschlammung der Erde in Wasser zu verhindern. Obwohl der direkte Wasserangriff mit den damit verbundenen hohen Quellraten bis hin zur Aufschlammung für die spezielle Problemstellung in den Museumshallen von Lintong nicht entscheidend ist, da für die freigelegten Erdstrukturen kein direkter Wasserkontakt vorgesehen ist, ist auch der "Aufschlammversuch" für die umfassende Bewertung der Behandlungsmethoden und ihrer grundsätzlichen Übertragbarkeit auf vergleichbare konservatorische Probleme notwendig.

## Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung der hygrischen Dehnung im hygrokopischen Bereich wurden je vier Säulenproben aller Serien eingesetzt (vgl.: Tab. 1:). Nach 48 Stunden Trocknung bei 60 °C kühlten die Proben mehrere Stunden im Exsikkator über Silicagel auf Raumtemperatur ab. Die gleichzeitigen Klimatisierung erfolgte in einer Acrylglasbox, die man über zwei Luftschläuche von einem Klimaschrank (Typ: Heraeus Vötsch HC 4030) aus belüften kann (Abb.18). Im Versuch wurde die hygrische Dehnung an der Längsachse der Proben in sieben aufeinanderfolgenden Luftfeuchtigkeitsstufen vom Trockenzustand bis zu 98% rel. F. mittels mechanischer Dilatometer (Genauigkeit:  $\pm 0,25 \mu\text{m}$ ) gemessen. Die jeweiligen Feuchtestufen behielten wir so lange bei, bis die messbare Dehnbewegung in allen Proben abgeschlossen war. Entsprechend dem Niveau des Luftfeuchteanstieges betrug die Zeit bis zum Ende der Dehnung vier bis acht Tage. Feuchte und Temperatur in der Box wurden mit einem kapazitiven Lufttemperatur/Feuchtigkeitssensor der Fa. Testo kontrolliert. Die Temperatur war konstant bei 21 °C.

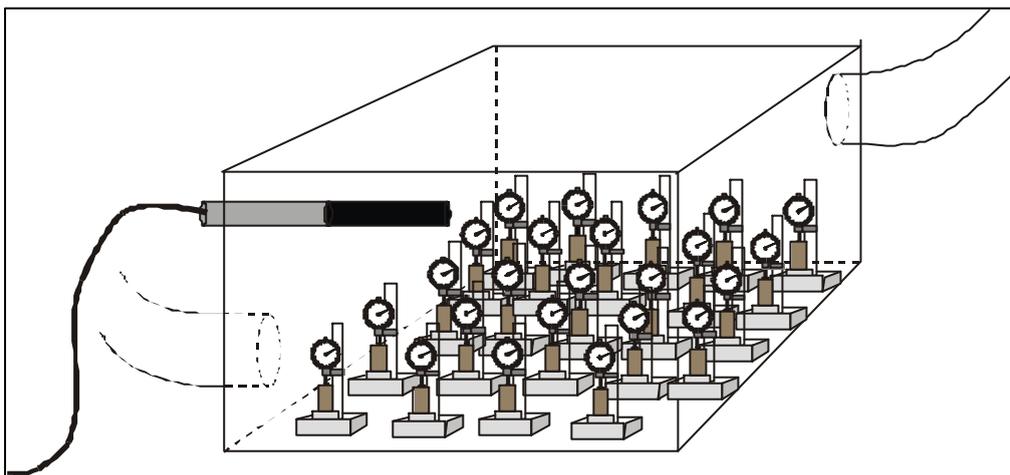


Abb.18 Klimabox mit Messständen, Feuchtefühler und Belüftungsschläuchen, zur Messung der hygrischen Dilatation im hygrokopischen Luftfeuchtigkeitsbereich.

Der Aufschlammversuch ist angelehnt an die Vornorm DIN 18952 Blatt 2, bei der ein im Model geformter, abgetrockneter Lehmquader (22 cm x 4 cm x 2,5 cm) längsseitig aufgehängt und mit der gegenüberliegenden Seite fünf Zentimeter in entionisiertes Wasser getaucht wird (DIN18952, 1956). Es wird die Zeit vom Eintauchen bis zur Trennung des eingetauchten Teiles vom übrigen Probekörper gemessen. Dauert es über eine Stunde, so gilt der Lehm als schwer aufschlammbar. Löst sich der eingetauchte Teil schon vor einer Stunde, so wird der Lehm als leicht aufschlammbar bezeichnet. Innerhalb 45 Minuten aufschlammbare Lehme sind laut dieser DIN für den Lehmabau nicht geeignet.

Für den Aufschlammversuch verwendete man Scheibenproben, an denen zuvor schon der Dampfdiffusionswiderstand und die Biegezugfestigkeit gemessen worden war (Tab. 1:). Einmal wurden die Proben hängend in entionisiertes Wasser getaucht. In einem zweiten Versuch wurden sie in eine Schale gelegt, kapillar mit Wasser gefüllt und unter 2 cm

Wasserüberdeckung 126 Stunden gelagert. Weil die Maße dieser Proben nicht der DIN-Vorgabe entsprechen, kann die genannte Zeiteinteilung nicht verwendet werden. Dennoch erlauben die Versuche eine qualitative Beurteilung des Aufschlammverhaltens.

### Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse der drei grundsätzlichen Behandlungstypen (Festigung, Tensidbehandlung und Kombinationsbehandlung) aus dem **Versuch zur hygrischen Dehnung** sind in Abb.20 der Dehnung der unbehandelten Serie A gegenübergestellt. Im Direktvergleich der Mittelwerte aller Serien (vgl.: Abb.19) wird deutlich, dass sich die verwendeten Tensidtypen (DE bzw. DEBH) in ihrer quellmindernden Wirkung nicht unterscheiden. Die Serien C und D sowie die Serien E und F haben mehr oder weniger identische Dehnkurven.

Die Kurve für die einfach gefestigten Proben der Serie B steigt steiler an als die unbehandelte Serie A. Die Festigung bewirkt mit einem Endwert von 3,75 ‰ eine Steigerung um 75% im maximalen Luftfeuchtebereich (vgl.: Tab. 6:).

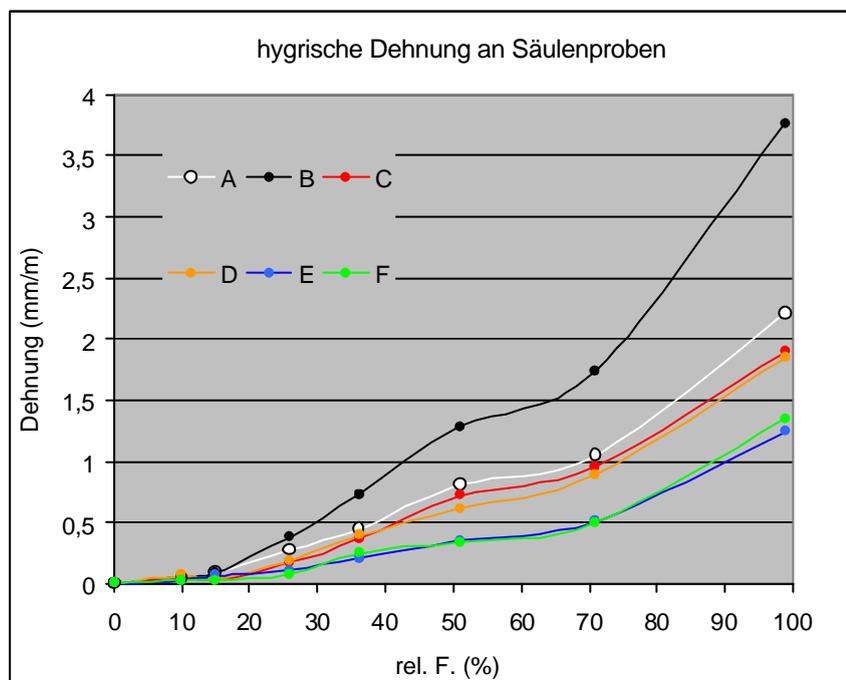


Abb.19 Die Mittelwerte der Dehnung in jeder Serie, gemessen in sieben aufeinanderfolgenden, ansteigenden Stufen innerhalb der hygroscopischen Wasseraufnahme.

Serie:	A	B	C	D	E	F
<b>Dehnung (mm/m)</b>						
26% bis 98% rel. F.: (möglich)	1,92	3,38	1,72	1,66	1,14	1,27
30% bis 85% rel. F.: (häufig)	1,2	2,2	1,15	1,05	0,7	0,75
40% bis 70% rel. F.: (normal)	0,6	0,8	0,5	0,45	0,25	0,25
45% bis 65% rel. F.: (Ziel)	0,25	0,4	0,25	0,25	0,1	0,1
<b>Dehnung im Vergleich zur unbehandelten Probenserie (%)</b>						
26% bis 98% rel. F.: (möglich)	100	176	90	87	59	65
30% bis 85% rel. F.: (häufig)	100	183	96	88	58	63
40% bis 70% rel. F.: (normal)	100	133	83	75	41	41
45% bis 65% rel. F.: (Ziel)	100	160	100	100	40	40

Tab. 6: Hygrische Dehnung (mm/m) der untersuchten Erdproben in verschiedenen Luftfeuchtigkeitsbereichen (oben) mit den zugehörigen Vergleichswerten zur unbehandelten Reihe A, in Prozent (unten). Die Feuchtigkeitsbereiche (möglich, häufig usw.) orientieren sich an der Situation in den Museumshallen von Lintong.

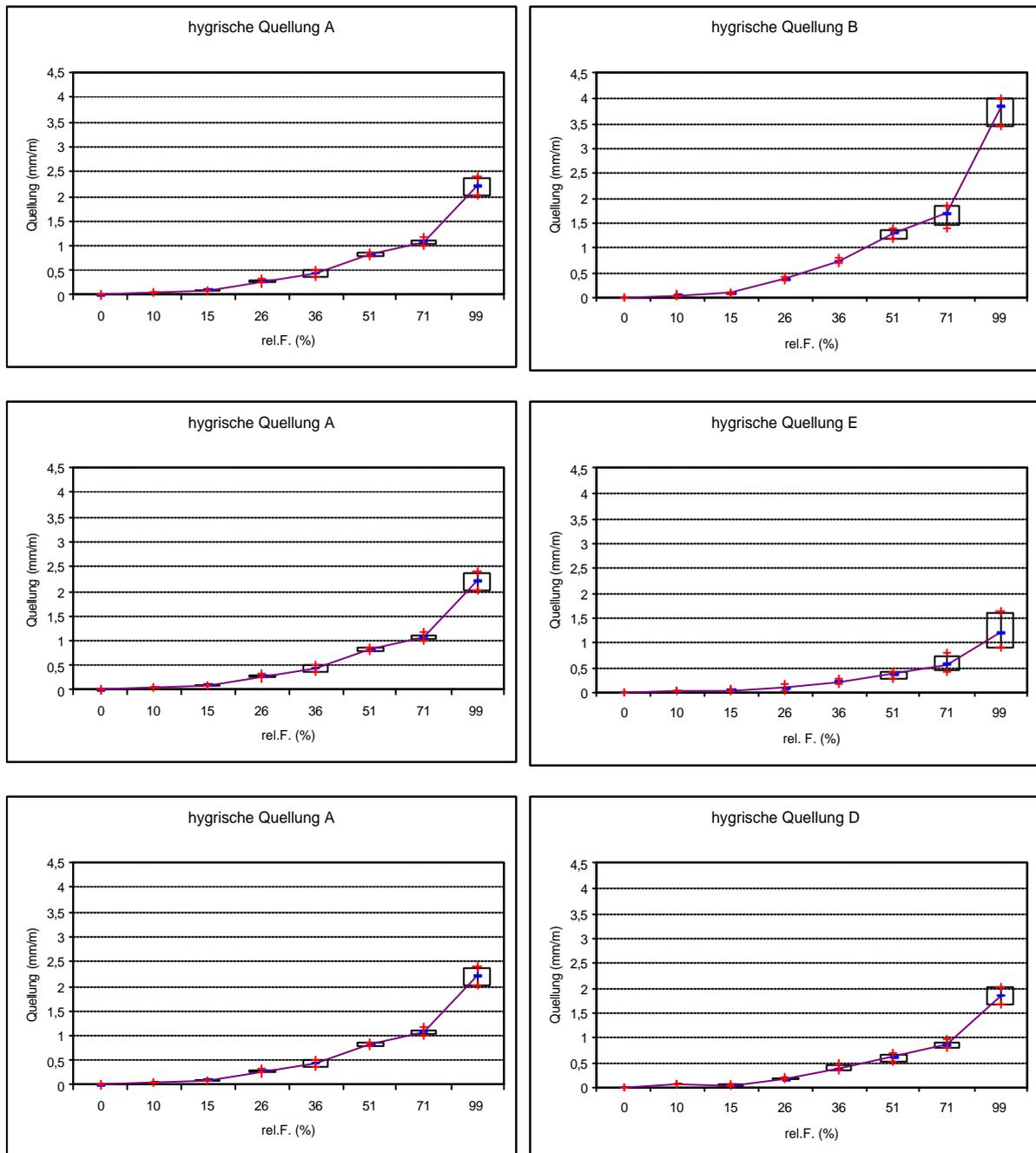


Abb.20 Hygrische Dehnung der Einzelproben von Serie A, B, E und D, zusammengefasst in Box & Whisker-Diagrammen für jede Befeuchtungsstufe. Beispiele der einfachen Festigung (B), der Tensidbehandlung (E) und der Kombinationsbehandlung (D) auf der rechten Seite werden direkt der unbehandelten Probenserie (A) auf der linken gegenübergestellt. Die geringe Balkenhöhe der Box & Whisker-Darstellung zeigt, dass die Messwerte der Einzelproben innerhalb der Serie sehr nahe zusammen liegen. Die Zusammenfassung zu Mittelwerten in Abb.19 erscheint damit gerechtfertigt. Die Einteilung der x-Achse ist nicht linear!

Die einfachen Tensidbehandlungen reduzieren die Quellung je nach Feuchtigkeitsbereich um 35 bis 60%. Bei den Kombinationsbehandlungen bleibt die Dehnung im Bereich der unbehandelten Proben (vgl.: Tab. 6.; Abb.19 und Abb.20).

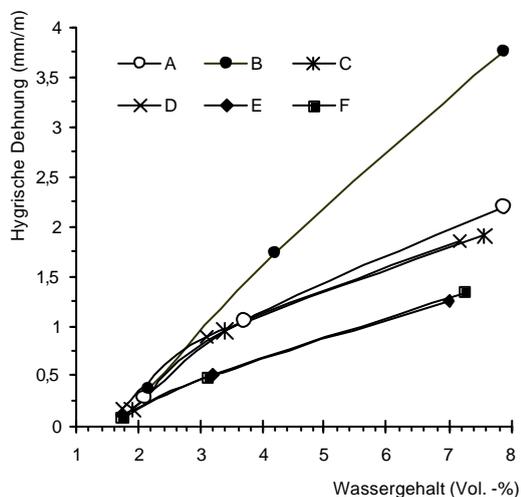
In der Betrachtung der Dehnkurven (Abb.19) sind grundsätzliche Übereinstimmungen bezüglich des Serienvergleiches und des Kurvenverlaufes mit den Ergebnissen der Wasserdampf-Adsorptionsisotherme augenfällig (vgl.: Abb.6). Nach einem starken Anstieg im Trockenbereich flachen sich die Dehnkurven zwischen 40% und 65% Luftfeuchtigkeit ab, um dann im Feuchtbereich, parallel zur starken Wasseradsorption, wieder steil anzusteigen. Theoretisch müsste die Dehnkurve zwischen 0 und 15% rel. Luftfeuchtigkeit analog zur Wasserdampf-Adsorptionsisotherme konvex gekrümmt sein, doch dieser Bereich ist bei der Dehnmessung messtechnisch sehr schwer zu erfassen und soll an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden. Grundsätzlich verhält sich die Dehnung der Serien im hygrischen Bereich analog zur Wasseradsorption.

Beim genaueren Vergleich der Wasserdampf-Adsorptionsisothermen mit den Dehnkurven wird deutlich, dass sich in den behandelten Serien nicht nur das Volumen der Wasseradsorption, sondern auch die Quellreaktion des Materials verändert hat (vgl.: Abb.6 und Abb.19). So nähern sich die Adsorptionsisothermen an der Grenze zum überhygroskopischen Bereich wieder an, während die Unterschiede in den Dehnbeträgen im selben Bereich zunehmen. Ein weiterer Hinweis sind die Kurven der Kombinationsbehandlungen (Serie C und D). Ihr Adsorbatvolumen ist den einfachen Tensidbehandlungen (Serie E und F) sehr ähnlich. Doch die Dehnbeträge sind bei weitem höher als bei der einfachen Tensidbehandlung. Die Abhängigkeit der Dehnung von der adsorbierten Wassermenge wird in Abb.21 gezeigt. Bei gleicher Wasseraufnahme dehnen sich die Proben der gefestigten Serie B weit mehr als die unbehandelten Proben. Die Tensidbehandlung wiederum erreicht bei gleicher Wasseraufnahme eine Quellreduktion. In den Kombinationsbehandlungen gleichen sich die Effekte aus.

Die gesteigerte Quellung aufgrund der Geleinlagerung ist wahrscheinlich auf den Effekt des "eingeschränkten Quellraumes", wie er bei WENDLER (1996) beschrieben ist, zurückzuführen (Wendler, 1996a). Entsprechend der obigen Ergebnisse an gefestigter Erde (vgl.: Abb.21), beobachtet Wendler an tonigen Sandsteinen mit Kieselgelfestigung erhöhte Dehnraten bei gleicher Wasseraufnahme. Er erklärt den Effekt mit zusätzlichen Druckspannungen zwischen dem tonigen Mineralgefüge und dem Gel, das die Porenräume auskleidet. Ohne Gelfilm

können Tonmineralpakete an den Porenwänden während ihrer hygrischen Quellung widerstandsfrei in den freien Porenraum wachsen. Ist dieser Raum durch den Gelfilm versperrt, so baut sich ein Quelldruck auf, der sich in zusätzlicher Materialdehnung entladen muss.

Abb.21 Wassergehalt - Dehnung - Kurven aller Serien für den Feuchtigkeitsbereich zwischen 26% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit. Die Änderungen im Quellverhalten der behandelten Proben lassen sich nicht alleine mit der geänderten Hygroskopizität erklären.



Die Tensidbehandlung hingegen kann die hygrische Dehnung bei gleicher Wasseraufnahme verringern. Offensichtlich funktioniert die angestrebte Verringerung der osmotischen Quellung innerhalb der Mikroporosität dahingehend, dass in diese Poren weniger Wasser eindringen kann und dadurch der Quelldruck begrenzt bleibt (vgl.: Kapitel 3). Ob der Effekt in der Reduktion der hydratisierbaren Kationen oder in der Verbrückung der Mineraloberflächen über die Alkylketten der Tenside oder in beiden Funktionen der Tenside begründet ist, lässt sich hier nicht differenzieren.

Die Vorgaben zur Veränderung der Materialparameter an gefestigten Natursteinen besagen, dass sich die hygrische Dehnung im hygroskopischen und überhygroskopischen Bereich nicht behandlungsbedingt erhöhen sollte (Sasse, 1996). Die einfache Festigung mit Kieselsäureester (Serie B) entspricht nicht dieser Vorgabe. Dieser Behandlungstyp führt, bedingt durch die größeren Dehnungsraten, zu zusätzlichem mechanischen Stress im Luftfeuchtewechsel. Ob damit - trotz der gesteigerten Stabilität - die Verwitterungsanfälligkeit im Vergleich zur unbehandelten Erde zunimmt, könnte durch Befeuchtungs-/Trocknungszyklen im hygroskopischen Feuchtewechsel geklärt werden. Ein negativer Einfluss bei der einfachen Festigung ist ebenso wahrscheinlich wie der positive Einfluss durch die Behandlungstypen C, D, E und F, welche die hygrische Dehnung im Luftfeuchtigkeitsbereich reduzieren. Allerdings kann die tatsächliche Wirkung der veränderten Dehnbeiträge nur unter Einbeziehung der Festigkeit und der Elastizität des behandelten Materials beurteilt werden (vgl.: Kapitel. 6)

Bei den **Aufschlammversuchen** gemachte Beobachtungen werden anhand ausgewählter Photos in Abb.22 und Abb.23 demonstriert. Der hohe osmotische Druck im Mikroporenraum der Proben, kombiniert mit der geringen strukturellen Stabilität der Erde, führt im entionisierten Wasser zur sofortigen, "schlagartigen" Auflösung der unbehandelten Erde von Lintong (A). Die behandelten Proben bleiben stabil. Entsprechend der DIN 18 952 Blatt 2 ist die unbehandelte Erde als "leicht aufschlammbar" und für den Lehmabau unbrauchbar einzustufen. Alle behandelten Proben aber sind "schwer aufschlammbar" und damit für den Lehmabau geeignet.

Im Falle der Tensidbehandlung ist der osmotische Druck soweit reduziert, dass sich die Proben im Wasser nicht auflösen. Die Proben nehmen viel Wasser auf, werden dabei weich, bleiben aber in Form. Zieht man die hängende Scheibenprobe E (Abb.22) aus dem Wasser, so reißt die Probe aufgrund des hohen Eigengewichtes der vollgesogenen Probe ab. Andere Versuche haben gezeigt, dass auch die Zylinderproben der Serie E und F unter Wasser ihre Form behalten. An der Luft wiederum halten diese wassergesättigten Zylinder ihrem Eigengewicht nicht stand und sacken in sich zusammen. Bezüglich ihrer Stabilität bei Wasserangriff fanden sich für die Behandlungstypen E und F keine augenfälligen Unterschiede. Die strukturerhaltende Wirkung der Tenside in der Wasserlagerung ist ein deutliches Indiz dafür, dass tatsächlich Tonmineraloberflächen über die Alkylketten der Tenside verbunden wurden.

Die den tensidbehandelten Proben fehlende strukturelle Stabilität wird in Serie B, C und D über die Festigungsbehandlung erreicht. Die Proben bleiben unter Wasser vollkommen stabil. Klopft man nach mehrtägiger Wasserlagerung mit einem Bleistift auf die Proben, so halten sie mindestens demselben Druck stand wie eine unbehandelte trockene Erdprobe (vgl.: Abb.23). Nimmt man diese Proben aus dem Wasser, dann behalten sie ihre Form und trocknen scheinbar unbeschadet ab. Zwischen der einfachen Festigung (B) und den beiden Kombinationsbehandlungen (C und D) ergaben sich im Versuch keine qualitativen Unterschiede.

Zumindest bei einmaliger Wasserlagerung kann der stabilisierende Gelfilm die starken inneren Spannungen, die aufgrund des osmotischen Druckes in der einfach gefestigten Serie B zu erwarten sind, abfangen.

Bisherige Erfahrungen mit der Festigung der Adobe Wände in Fort Selden, New Mexico mittels Diisozyanaten und Kieselsäureester haben gezeigt, dass gefestigte Erde im größeren Maßstab (Dezimeterbereich) den Spannungen aus der hygrischen Dilatation nicht standhalten kann und bricht (Agnew, 2002). Auch kleine, gefestigte Proben halten vielfachen Wasserlagerungen nicht stand und brechen (Chiari, 2003).

Für die Kombinationbehandlungen (Serie C und D) konnte in den vorliegenden Aufschlammversuchen kein Vorteil gegenüber der einfachen Festigung beobachtet werden. Nachdem aber der osmotische Druck durch die Behandlung mit bifunktionalen Tensiden in diesen Serien entsprechend der einfachen Tensidbehandlung deutlich reduziert ist, liegt die Vermutung nahe, dass innerhalb der gefestigten Struktur der Kombinationsbehandlung während der Wasserlagerung weit weniger Spannungen auftreten als bei einer einfachen Festigung. Demzufolge kann man für die Kombinationsbehandlungen, verglichen mit der einfachen Festigung, eine weit bessere Stabilität und Haltbarkeit in Befeuchtungs-/Trocknungszyklen prognostizieren.

Mit den Aufschlammversuchen konnte gezeigt werden, dass es auch ohne das Einbringen eines Festigungsmittels, allein mit der Tensidbehandlung möglich ist, die Auflösung der Erde in Wasser zu verhindern, oder zumindest die Widerstandsfähigkeit gegen flüssiges Wasser deutlich zu steigern. Die Kombinationsbehandlungen scheinen im überhygroskopischen Feuchtigkeitsbereich weitaus vielversprechender für eine dauerhafte Stabilisierung der Erde zu sein als einfache Festigungen.

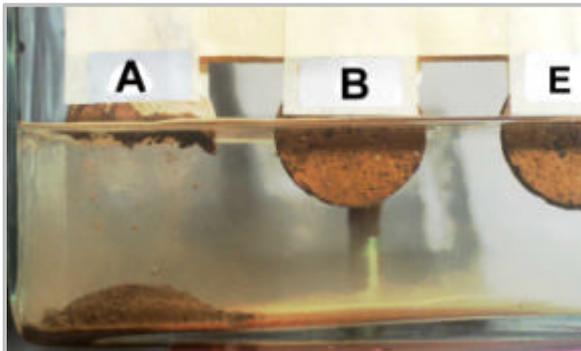
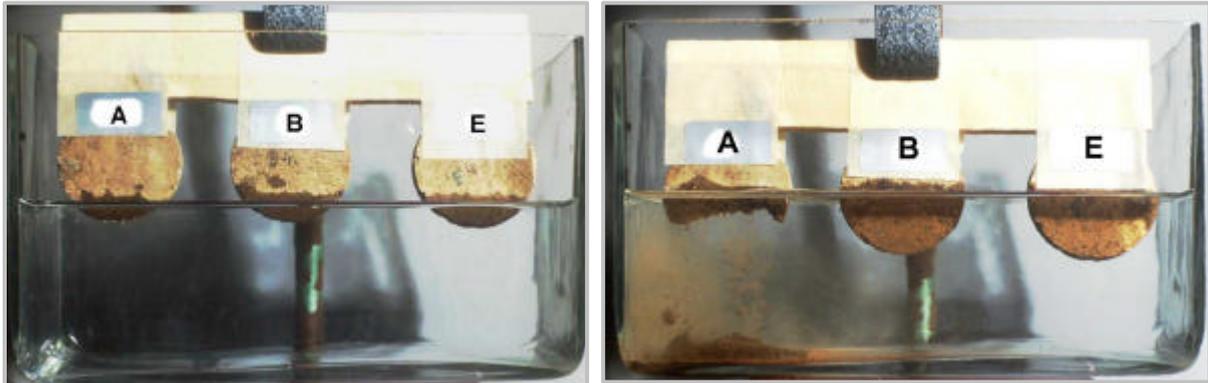


Abb.22 :Aufschlammversuch an hängenden Scheibenproben. Oben links / rechts: Die Proben werden langsam, dem Kapillarsaum folgend, ins Wasser getaucht. Während dem Eintauchen (etwa fünf Minuten) löst sich die unbehandelte Erde (A) bis 5 mm unter den Kapillarwassersaum kontinuierlich ab. Links: Situation nach einer Stunde hängend im entionisierten Wasser. Die gefestigte Probe (B) und die tensidbehandelte Probe (E) bleiben stabil.

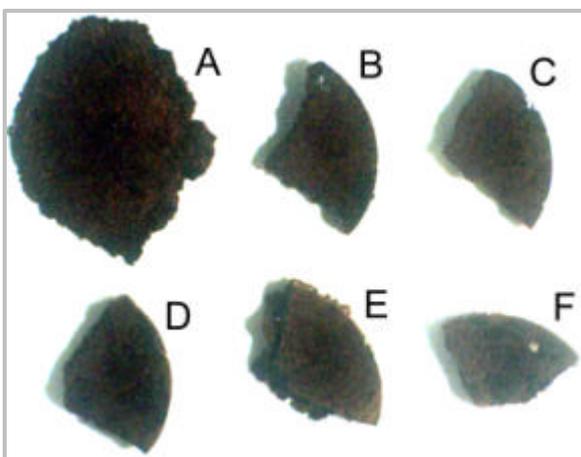
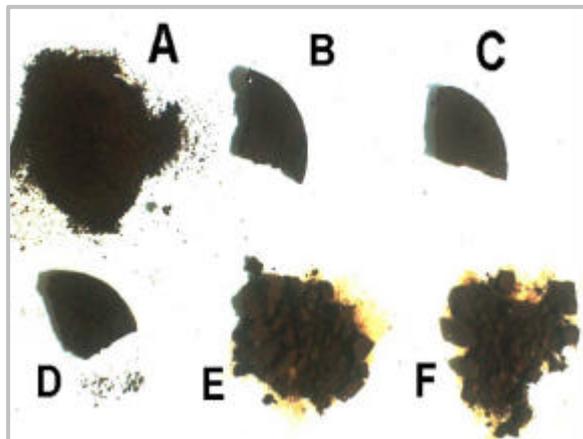
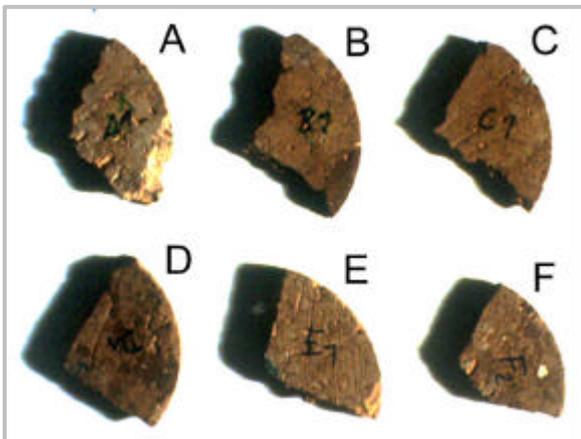


Abb.23 Lagerung von Scheibenprobensegmenten unter Wasser. Oben links: die trockenen Proben (Durchmesser der Proben ca. 2,5 cm); Oben rechts: nach 126 h Lagerung unter Wasser. Die unbehandelte Probe (A) löste sich in den ersten 60 Sekunden komplett auf. Nach einer Stunde war der Auflösungsprozess abgeschlossen. Auch die kleinen Ablösungen in der Probe E erfolgten bereits innerhalb der ersten Stunde der Lagerung unter Wasser. Links: Die Proben mit einfacher Tensidbehandlung (Serien E und F) zerfallen unter mechanischer Belastung zu groben Brocken.

## 6 Untersuchungen und Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit

Der Verlust der sensiblen Oberflächenstrukturen in der Ausgrabung der Terrakotta Armee ist maßgeblich auf mechanische Beanspruchungen beim Säubern (Fegen, Saugen, etc.) zurückzuführen. Mit den Untersuchungen zur Festigkeit wird der Festigungserfolg der Behandlungen quantifiziert. Sie dienen zudem der Bewertung, ob die veränderten mechanischen Eigenschaften behandelte Oberflächen den gegebenen Belastungsanforderungen entsprechen und dennoch mit dem unbehandelten Substrat kompatibel sind.

Von den maßgeblichen Faktoren für die mechanische Festigkeit in porösen mineralischen Materialien, wie sie in (Schuh, 1987) ; (Sattler, 1992); (Alfes, 1989) beschrieben sind, könnten sich KSE- und Quellmindererbehandlung insbesondere auf die Porosität, die Zahl und Festigkeit der Kornbindungen und auf die Hohlraumfüllung mit flüssigen Phasen auswirken.

Zur Kennzeichnung der Festigkeit mineralischer Baustoffe dienen im allgemeinen die Prüfungen der Druck-, Biegezug - und Haftzugfestigkeit. Bei den meisten Gesteinen liegt das Verhältnis von maximaler Zugspannung und maximaler Druckspannung zwischen 1/15 und 1/30 (Alfes, 1989). Oberflächennahes Materialversagen dieser Materialien ist fast immer auf die Überschreitung von Scher- und Zugspannung zurückzuführen. Daher werden in der Natursteinkonservierung vorwiegend die Zugfestigkeiten und die Biegezugfestigkeiten als Kriterium für den Verwitterungsfortschritt und die Verwitterungsresistenz verwendet (Schuh, 1987); (Snethlage, 1991a).

Das Verhältnis von Zugfestigkeit und Druckfestigkeit in der Erde von Lintong ist im lufttrockenen Zustand ca. 1/3 (vgl.: Abb.34). Houben (1994) gibt in seiner Zusammenstellung von Untersuchungen für 28 Tage alte, ungefestigte Stampferde mit Proctor-Verdichtung ein Verhältnis von 1/4 an. Hinsichtlich dieses ausgeglichenen Verhältnisses bei ungefestigten Erdmaterialien ist aber zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse aus einem einaxialen Druckversuch an Prismen ohne Querdehnungsbehinderung stammen. Bei derartigen Druckprüfungen an Prismen führt letztendlich auch die Überschreitung der Zugfestigkeit in der Querdehnung zum Versagen des Prüflings.

An den offenliegenden Oberflächen der Erdstrukturen, besonders an konvexen Oberflächen, Ecken und Kanten, liegen ebenfalls sehr geringe Querdehnungsbehinderungen vor. Auch bei einaxialer Druckbelastung an den Erdoberflächen wird die Überschreitung der Scher- und Zugfestigkeit quer zur Belastungsrichtung das Versagen des Materials auslösen. Um die schadigungsrelevanten Veränderungen der Kornkontaktbindungen möglichst direkt zu erfassen, stehen Änderungen in der Zugfestigkeit im Zentrum der Untersuchungen.

Weil der Lehm im Gegensatz zu den meisten Natursteinen nur über wenige feste Phasenkontakte verfügt und die Bindungskräfte der Koagulationskontakte vom Wasser sehr schnell gelöst werden, haben die Materialfeuchteschwankungen im Sorptionsfeuchtigkeitsbereich einen starken Einfluss auf die Materialfestigkeit. Diese feuchtigkeitsbedingte Festigkeitsveränderung muss bei der Bewertung des Festigungserfolges ebenfalls berücksichtigt werden.

## Untersuchungsmethoden

Die Vorgaben der deutschen Lehmbauordnung oder vergleichbare Empfehlungen zur Festigkeitsprüfung von Lehmbaustoffen sind auf große Probenformate und Versuchsserien ausgelegt (Volhard, 1998); (Hakimi, 1996). Um Material zu sparen, wurde zur Messung der Zugfestigkeit die biaxiale Biegezugmessung an Probenscheiben angewandt. Mit Ultraschallmessungen und oberflächlichen Ritztests sollte eine qualitative Differenzierung des Feuchtigkeitseinflusses auf die mechanische Festigkeit der Erde erreicht werden.

### Biaxiale Biegezugfestigkeit:

In diesem Prüfverfahren wird eine flache Probenscheibe auf eine ringförmige Metallschneide (Radius:  $b$ ) gelegt (Abb.24). Nun wird die Probe von oben mit einer kleineren, ringförmigen Metallschneide (Radius:  $a$ ), die konzentrisch zur unteren ausgerichtet ist, mit konstanter Kraft belastet. Als biaxiale Biegezugfestigkeit  $s_{bz}$  wird in diesem Prüfverfahren die erreichte maximale Biegespannung definiert, die an der Scheibe durch die eingeleitete Last erzeugt wird (Sattler, 1992). Bei der Prüfung der biaxialen Biegezugfestigkeit wird der Probekörper einer gleichzeitig wirkenden Druck-, Scher- und Zugspannung ausgesetzt. Der Bruch tritt aufgrund des positiven Verhältnisses zwischen Druck- und Zugfestigkeit beim Überschreiten der Zugfestigkeit ein (Sattler, 1992). Dabei entsteht auf der Unterseite der Scheibe ein Bruchbild aus radialstrahlig angeordneten Rissen. Bei der Messung wird der Verlauf von Kraft und Verformung aufgezeichnet (Abb.27). Aus der Bruchkraft ( $F_{max}$ ) wird die Biegezugfestigkeit  $s_{bz}$  errechnet (vgl.: Formel unten). Aus dem linearen Bereich der Belastungskurve wird der statische E-Modul der Biegezugprüfung ( $E_{bz}$ ) berechnet (vgl.: Formel unten).

$$s_{bz} = \frac{3 \cdot F_{max}}{4 \cdot p \cdot d^2} \left[ 2 \cdot (1+n) \cdot \ln \frac{a}{b} + \frac{(1-n) \cdot (a^2 - b^2)}{a^2} \cdot \frac{a^2}{r^2} \right]$$

- $F_{max}$ : maximale Kraft auf dem Belastungsring (N)  
 $d$ : Dicke der Probenscheibe (mm)  
 $n$ : Poissonzahl (0,25)  
 $a$ : Radius des Auflageringes (mm)  
 $b$ : Radius des Belastungsringes (mm)  
 $r$ : Radius der Gesteinsscheibe (mm)

$$E = \frac{1,5 \cdot F}{f_0 \cdot d^3} \cdot (1-n^2) \cdot \left[ b^2 \cdot \ln \frac{a}{b} + \frac{(a^2 - b^2) \cdot (3+n)}{2 \cdot (1+n)} \right]$$

- $F$ : Kraft auf dem Belastungsring (N)  
 $f_0$ : Durchbiegung der Probenscheibe (mm)  
 $d$ : Dicke der Probenscheibe (mm)  
 $a$ : Radius des Auflageringes (mm)  
 $b$ : Radius des Belastungsringes (mm)  
 $n$ : Poissonzahl (0,25)

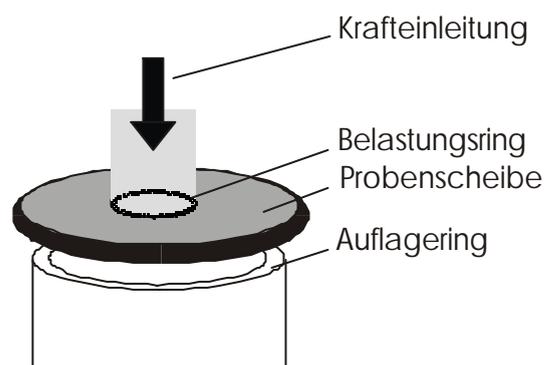


Abb.24 Skizze zum Prinzip zur Prüfanordnung der biaxialen Biegezugfestigkeit

Die Biegezugmessungen wurden an behandelten und unbehandelten Scheibenproben (Sc vgl.: Tab. 1:) an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick (Typ: ZWICK/Z010) mit folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

Radius Belastungsring (a):	6,5 mm
Radius Auflagering (b):	19,5 mm
Vorkraft:	5,0 N
Prüfgeschwindigkeit:	0,5 mm/min
Querdehnungszahl (?):	0,25

Die Verformung (Durchbiegung  $f_0$ ) wurde mit einem Längenaufnehmer (System Haidenhain) in der Scheibenmitte an der Unterseite der Probe aufgenommen. Die Probenscheiben waren bei der Messung bis zur Gewichtskonstanz in 40% rel. F. und 21°C konditioniert.

#### Ultraschallmessung:

Die Ultraschallgeschwindigkeitsuntersuchung ist eine zerstörungsfreie Methode zur Beurteilung mechanischer Eigenschaften poröser Materialien. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschall in einem elastischen Medium ist von dessen Rohdichte und Steifigkeit abhängig. Wird zur Charakterisierung der Steifigkeit das E-Modul benutzt, so gilt, dass die Schallgeschwindigkeit um so höher ist, je größer das E-Modul ist und je geringer die Dichte ist. Für die Berechnung der Longitudinalwellengeschwindigkeit  $v_1$  gilt die Gleichung:

$$v_1 = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - m)}{r \cdot (1 - 2m) \cdot (1 + m)}} \quad \text{wobei } E = \text{E-Modul}; \quad r = \text{Rohdichte}; \quad m = \text{Querdehnungszahl}$$

Seit die Ultraschallmessung in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Mamillan in die Praxis der Natursteinbewertung und Denkmalpflege aufgenommen wurde, kommt sie in vielen Bereichen der Steinkonservierung zum Einsatz (Risserkennung, Verwitterungsbewertung, Festigkeitskontrolle etc.) (Mamillan, 1958), (Laurenzi-Tabasso, 1988). Für verschiedene Kalksteine und auch für Sandsteine wurden lineare Korrelationen von Ultraschallgeschwindigkeit zu Porosität, Dichte und Druckfestigkeit gefunden (Bartsch, 1989); (Lissenko, 1998). Bei Marmoren, Kalksteinen und auch Sandsteinen existieren viele US-Referenzwerte, so dass für Marmore sogar Klassifikationen der Gefügeschädigung über Ultraschalllaufzeiten erarbeitet wurden (Köhler, 1991); (Simon, 2001).

Für Erde oder Adobe liegen bisher keine US-Referenzwerte vor. Aufgrund der geringeren Dichte und der niedrigen Elastizität der Erde ist die Signaldämpfung viel stärker als bei Stein. An größeren Objekten kann das Signal zusätzlich durch Trocknungsrisse oder Zonen erhöhten Wassergehaltes gestört werden, so dass die Methode nur an Erdkörpern mit eingeschränkten Messdistanzen (< 1m) gut einsetzbar ist. Zur Bearbeitung ungestörter Laborproben bietet sich die Methode aber an. Als zerstörungsfreie Prüfmethode ermöglicht sie den Nachweis von örtlichen und zeitlichen Veränderungen im Material. Neben der herkömmlichen Bestimmung der Longitudinalwellengeschwindigkeit wurde an den Erdproben auch die sog. Dehnwellenmessung zur Ermittlung des dynamischen Elastizitätsmoduls eingesetzt.

### Longitudinalwellenmessung:

Der wichtigste Parameter bei der Ultraschallmessung ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle ( $v_l$ ). Sie wird auch Primärwelle oder p-Welle genannt. Die Materieschwingung dieser Welle liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung. Das Ausbreitungsmedium der Longitudinalwelle muss unendlich sein (d.h. in der Praxis, dass die Durchmesser des durchschallten Materials mindestens das 1,5-fache der Wellenlänge  $\lambda$  betragen müssen (Rentsch, 1961). Weil sich dieser Wellentyp schneller ausbreitet als gleichzeitig ausgesendete Transversalwellen (Scherwellen) oder Oberflächenwellen - deren Materieschwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientiert ist -, ist die Longitudinalwelle in isotropen Medien, unabhängig von der Geometrie des durchschallten Objektes, immer das erste ankommende Signal. Die Messung der Longitudinalwellengeschwindigkeit im Prinzip der Transmissionsmessung ist der einfachste Typ der Ultraschallmessung und hat sich aufgrund seiner universellen Einsetzbarkeit in der Konservierungswissenschaft am besten durchgesetzt. Die Ultraschalllaufzeit wird aus der Messstrecke und der Signallaufzeit berechnet (vgl.: Abb.25).

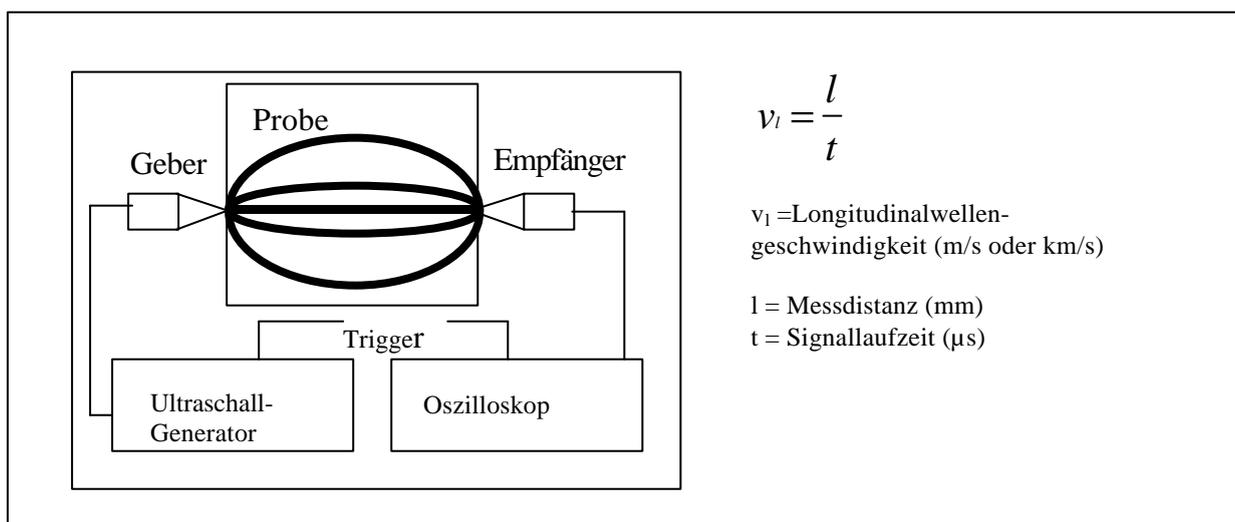


Abb.25 Prinzip der Ultraschalltransmissionsmessung (Abbildung nach (Simon, 2001))

Die Messungen wurden mit einem Ultraschallgenerator vom Typ USG 30 der Fa. Krompholz Geotron Elektronik unter Anwendung eines spitzen 350 kHz Gebers (Typ UPG-T) und eines spitzen Empfängers (Typ USE-T) durchgeführt. Das Empfangssignal wurde mit dem von Geotron Elektronik empfohlenen Signalverstärker verbessert. Zur Ankopplungsverbesserung wurde elastisches Silikon (Plastikferment) verwendet. Eine spezielle Messvorrichtung, die dem Typ UMV 10 der Fa. Geotron Elektronik entspricht, ermöglichte eine genaue Positionierung der Probekörper zwischen den Schallköpfen sowie eine reproduzierbare Einstellung des Ankopplungsdrucks der Prüfköpfe an die Proben. Das Oszilloskop ist mit einem Computer verknüpft, so dass die Messdaten gespeichert und mit der Software LightHous 2000-SM nachbearbeitet werden konnten. Der Messfehler bei dieser Messanordnung liegt unter 5%.

Die Longitudinalwellengeschwindigkeit wurde an allen Säulenproben (vgl.: Tab. 1:) bei verschiedenen Feuchtegehalten jeweils einmal in der vertikalen und zweimal im mittigen Durchmesser der Probe bestimmt.

### *Dehnwellenmessung*

Die Dehnwellenmessung wurde erst vor kurzem zur Ermittlung der Elastizitätsmodule in Baustoffen zur Anwendungsreife gebracht. Die Theorie der Dehnwellenmessung wird von (Erfurt, 1996) ausführlich beschrieben. Dehnwellen oder Stabwellen sind eine spezielle Form der Oberflächenwelle. Sie entstehen, wenn die Querabmessung des durchschallten Probekörpers deutlich kleiner und die Probenlänge größer als die Wellenlänge  $\lambda$  der Longitudinalwelle ist.

Der Vorteil der Dehnwellenmessung im Vergleich zur Elastizitätsbestimmung aus der Longitudinalwellenmessung ist, dass die Dehnwellengeschwindigkeit nur vom Youngschen E-Modul und von der Rohdichte des Materials abhängig ist. Sie berechnet sich für stabförmige Körper aus folgender Formel:

$$v_D = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

$v_D$  = Dehnwellengeschwindigkeit  
 $E$  = E-Modul  
 $\rho$  = Rohdichte

Die vorherige Annahme einer theoretischen Querdehnungszahl  $\mu$  ist bei dieser Ultraschallmessmethode nicht mehr notwendig.

Das Hauptanwendungsgebiet des Dehnwellenmessverfahrens besteht in der Bestimmung von elastischen Kennwerten wie der US-Geschwindigkeit [ $V_P$ ,  $V_D$ ,  $V_S$ ,  $V_R$ ], der Querdehnungszahl  $\mu$  und des E- und G-Moduls an genormten Probekörpern. Bei der Messung werden spezielle Dehnwellenprüfköpfe eingesetzt [Geber / Nehmer], die eine synchrone Erzeugung und Erfassung kurzweiliger Longitudinal- und langweiliger Dehnwellensignale ermöglichen. Aus dem Verhältnis dieser Wellengeschwindigkeiten erfolgt die Bestimmung der Querdehnungszahl, die zur weiteren Berechnung von elastischen Kennwerten verwendet werden kann. Theoretische Überlegungen und die praktischen Erfahrungen aus Baustoffuntersuchungen zeigen, dass die Probengeometrie für quadratische und kreisförmige Querschnitte einen Schlankheitsgrad von 1 zu 2 bis 1 zu 4 haben sollte.

Die speziellen Ultraschallprüfköpfe UPG-D und UPE-D arbeiten im Frequenzbereich zwischen 20kHz und 100kHz. Die Wellenlänge  $\lambda$  der Longitudinalwelle ist abhängig von ihrer spezifischen Geschwindigkeit im Medium und von der Frequenz  $f$  des emittierten Signals. Sie berechnet sich nach der Formel:  $\lambda = v_l / f$ . Bei einer durchschnittlichen Longitudinalwellengeschwindigkeit von 1500 m/s in der Erde von Lintong ergeben sich für die Frequenzbreite der UPG/ED Schallköpfe Wellenlängen zwischen 7,5 cm und 1,5 cm. Damit eignen sich die Maße der meisten Säulenproben für die Dehnwellenmessung mit UPG-D und UPE-D.

Für die Bestimmung des dynamischen E-Moduls mit der Dehnwellenmessung ist - abgesehen von den Schallköpfen - dieselbe Gerätschaft eingesetzt worden wie bei der Longitudinalwellenmessung. Allerdings arbeiteten wir auf Anraten des Herstellers ohne Verstärker und ohne Kopplungsmittel. Die Signaldaten wurden mit der Software LightHouse ausgewertet. Die Messungen führten wir an ausgewählten Säulenproben aller Behandlungsreihen in drei Feuchtigkeitsbereichen durch.

Dieselben Proben wurden direkt nach der Dehnwellenmessung der Prüfung ihres Ritzwiderstandes unterzogen.

#### Ritzwiderstandsmessung:

Die vorgestellten standardisierten Methoden zur Beurteilung der behandlungsbedingten mechanischen Eigenschaftsveränderungen produzieren quantifizierbare Absolutwerte und ermöglichen somit den Vergleich mit anderen Materialien und anderen Behandlungsmethoden. Die dabei ermittelten Festigkeitswerte sind jedoch vor dem Hintergrund der universalen Vergleichbarkeit soweit abstrahiert, dass sie keine direkten Aussagen über die tatsächliche Abrasionsresistenz der behandelten Oberflächen zulassen. Die Messung der Oberflächenhaftzugfestigkeit ist aufgrund der notwendigen Probenanzahl, der nötigen Probengröße und der geringen Zugfestigkeiten nicht praktikabel. Bei Houben, 1996 wird ein Abrasionstest für Lehmziegel vorgestellt. Dabei wird ein Metallbesen mit definiertem Gewicht (6 kg) gleichmäßig über die Lehmziegeloberfläche gezogen. Die Materialabrasion pro fünfzig Besenstriche wird durch Wiegen des Staubes ermittelt. Diese Methode ist für Proben mit Ziegelabmessungen konzipiert, kommt aber der Problemstellung für die exponierten Erdstrukturen im Museum der Terrakottaarmee soweit nahe, dass sie in abgewandelter Form sicherlich einsetzbar wäre.

Für die Bewertung von Behandlungsunterschieden bieten qualitative Tests den Vorteil, dass die Methode auf die materialspezifischen Belastungsgrenzen eingestellt werden kann, so dass unter Umständen viel feinere Differenzierungen der zu bewertenden Festigkeitskriterien erreicht werden als dies mit Normversuchen möglich ist.

Zum qualitativen Vergleich der mechanischen Festigkeit der Oberflächen wurden die Säulenproben einem Ritztest unterzogen. Dabei wird eine Spitze mit definierter Normalbelastung in gleichmäßiger Geschwindigkeit über die Probenoberfläche gezogen. Der Versuchsaufbau ist in Abb.26 gezeigt. Die in der Bewegung auftretenden Druck-, Schub-, Zug- und Scherspannungen sind nicht quantifizierbar.

(Bei  $0,25\text{mm}^2$  Auflastfläche an der Spitze ergäbe sich für die Probe eine Druckspannung von  $6,8\text{ N/mm}^2$ . Die Druckfestigkeit der Erde liegt bei 1 bis  $2\text{ N/mm}^2$  (vgl.: Abb.34). Taucht die gesamte Spitze in die Probe ein, vermindert sich aufgrund der vergrößerten Auflagefläche ( $10,97\text{ mm}^2$ ) die Druckspannung auf  $0,15\text{ N/mm}^2$ ).

Die Festigkeitsunterschiede der Oberflächen können anhand der Tiefe und der Breite der gezogenen Furche verglichen werden.

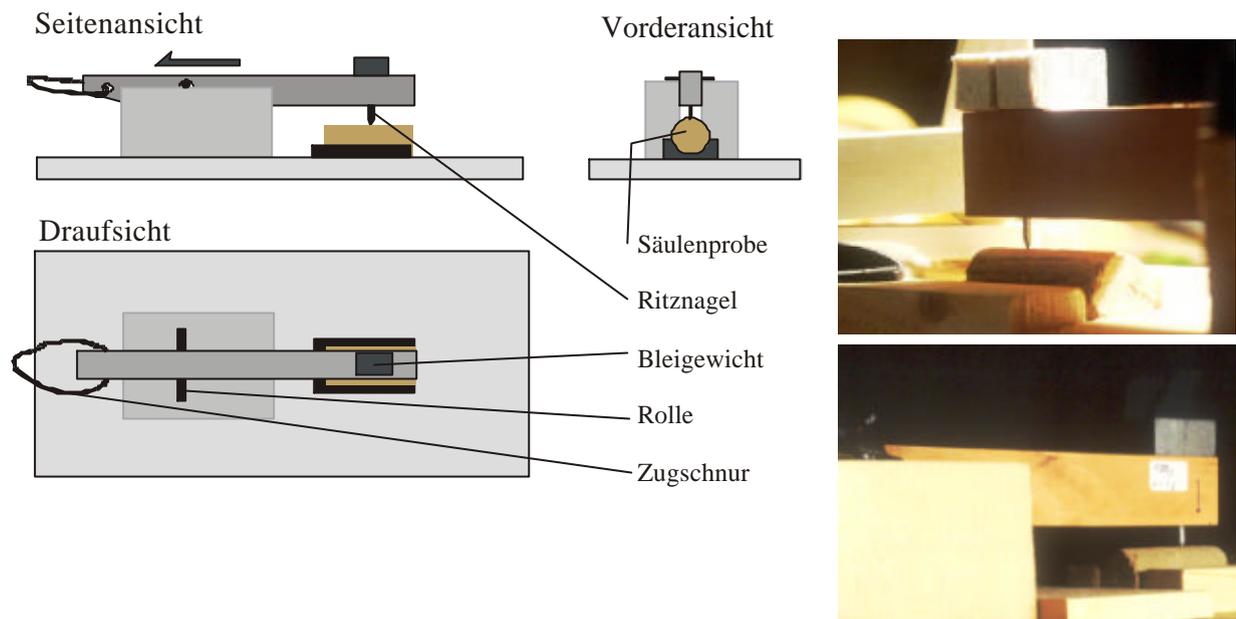


Abb.26 Skizze und Fotos zum Versuchsaufbau bei der Ritzprüfung an konditionierten Säulenproben. Die Erdsäulen sind ca. 5 cm lang. Der Ritznagel aus Stahl hat 2,5 mm Durchmesser und ist zu einem geraden Kreiskegel mit 53° Spitzenwinkel geschliffen. Er steht senkrecht zur Probenflanke und wird mit  $1,7\text{N} \pm 0,05\text{N}$  Gewichtskraft auf die Probe gedrückt. An der Zugschnur wird der Holzbalken mit dem Ritznagel in gleichmäßiger Geschwindigkeit von ca. 0,025 m/s über die Probe gezogen.

### Untersuchungsergebnisse

Die Biegezugversuche wurden an jeweils vier Scheiben jeder Serie nach Konditionierung bis zur Gewichtskonstanz in 40% rel.F. und 21°C durchgeführt. Das entspricht je nach Behandlungstyp einem Wassergehalt zwischen 1,3 und 1,9 Gew. %. Einige Proben konnten nicht erfolgreich geprüft werden, da sie bereits vor der Messung einen Riss hatten oder beim Einspannen in die Messvorrichtung zerbrachen. In Abb.27 sind die Belastungs-/Dehnungskurven der erfolgreich geprüften Scheiben abgedruckt. Im unteren Bereich des Kurvenanstiegs befindet sich das Material im linearen Elastizitätsbereich. Die Dehnung ist entsprechend dem Hooke'schen Elastizitätsgesetz direkt proportional zur eingebrachten Kraft. Im unteren Drittel dieses linearen Bereiches wird die Steigung für die Berechnung des E-Moduls abgelesen. Wird die Belastung erhöht, so beginnt die Erdprobe irreversibel durch plastisches Fließen nachzugeben. Am Scheitelpunkt der Kurve bricht die Probe. Hier wird die Kraft  $F_{\text{max}}$  für die Berechnung der Biegezugfestigkeit  $s_{\text{Bz}}$  abgelesen. Obwohl die Höhe des Scheitelpunktes nicht mit der Biegezugfestigkeit der Probe gleichgesetzt werden darf, weil die unterschiedlichen Dicken der Proben nicht berücksichtigt sind, wird bereits bei diesem Messprotokoll deutlich, dass die gefestigten Proben höhere und steilere Belastungs-/Dehnungskurven haben als die nicht gefestigten Serien. Die Festigung führt also zu einer deutlichen Erhöhung der Bruchkraft und der Elastizität der Probe.

Weder innerhalb der gefestigten Serien noch innerhalb der ungefestigten Serien konnte ein signifikanter Unterschied im Biegezugverhalten der Einzelscheiben festgestellt werden.

Demzufolge wurden die sechs Serien für die statistische Auswertung in den Gruppen ungefestigt (A/E/F) und gefestigt (B/C/D) zusammengefasst (vgl.: Abb.28).

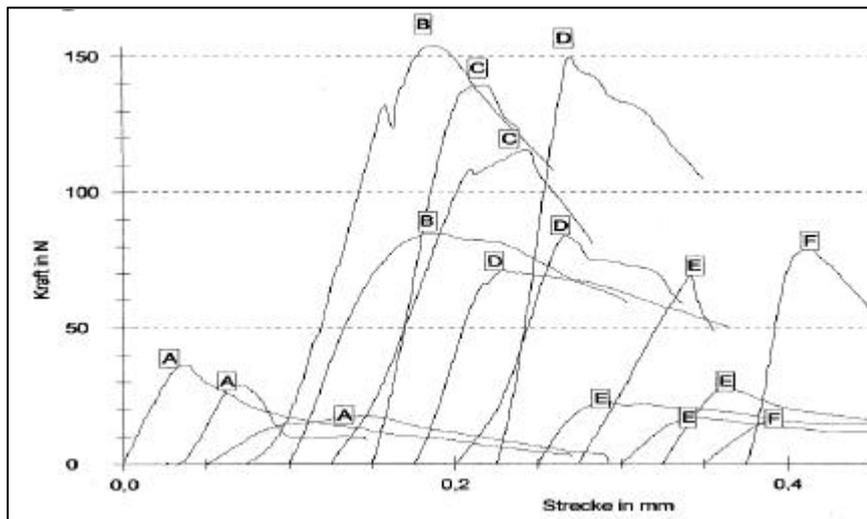


Abb.27 Verformungskurven aus den Messungen der biaxialen Biegezugfestigkeit an behandelten und unbehandelten Proben. Die Serienzugehörigkeit ist am Scheitelpunkt der Kurve notiert. An diesem Punkt wird auch die Bruchkraft  $F_{\max}$  für die Berechnung der Biegezugfestigkeit abgelesen. Der E-Modul wird aus dem unteren linearen Anstieg der Kurve berechnet.

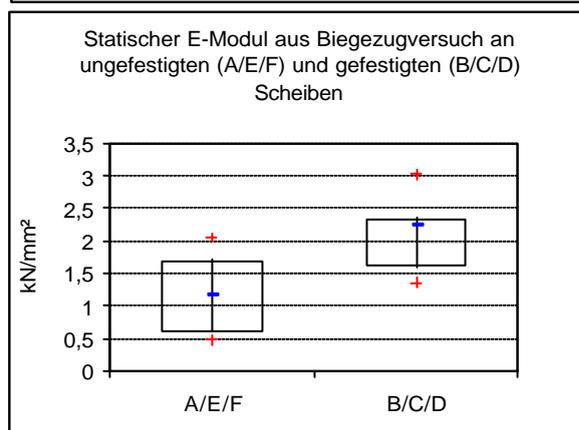
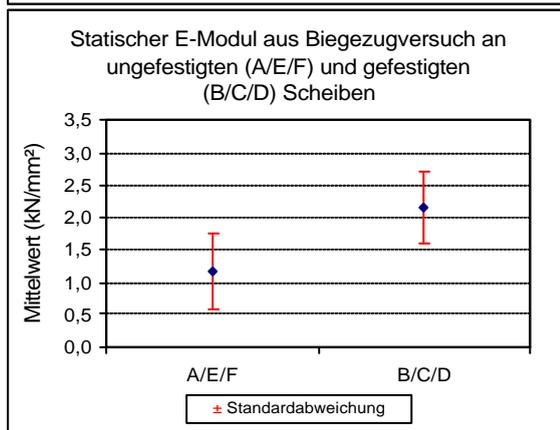
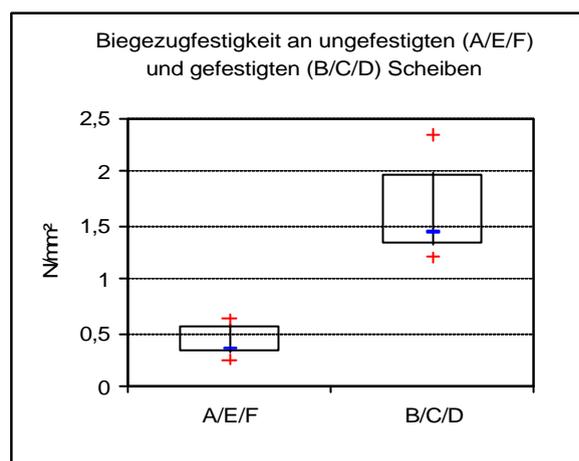
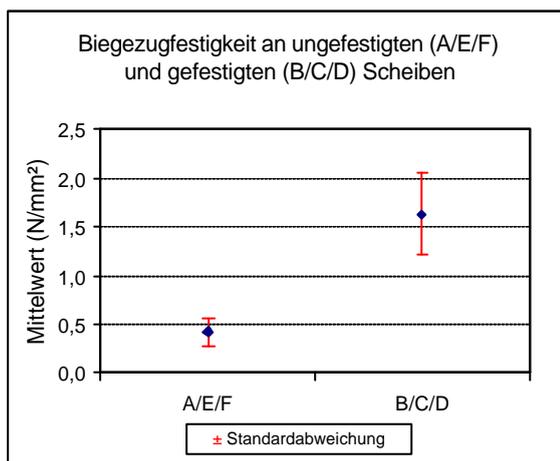


Abb.28 Oben: Statistische Auswertung der biaxialen Biegezugfestigkeiten (links: Mittelwerte mit Standardabweichung; rechts: Gauss'sche Verteilungskurve im Box&Whisker – Diagramm) Unten: Statistische Auswertung des statischen E-Moduls (links: Mittelwerte mit Standardabweichung; rechts: Gauss'sche Verteilungskurve im Box&Whisker – Diagramm)

Der Ausgangswert der mittleren biaxialen Biegezugfestigkeit an ungefestigten Proben ist mit 0,43 N/mm<sup>2</sup> sehr gering (Abb.28). Er liegt aber sehr nahe an den Werten, die Micoulitsch, (1996) mit der uniaxialen Biegezugprüfung an Stampferdeprismen aus Lintong ermittelt hat (vgl.: Abb.34). Weil die Trockenbiegefestigkeit kein wichtiger Kennwert für Baulehme ist, bei denen es vor allem auf die Druckfestigkeit ankommt, sind in der Literatur nicht viele Vergleichswerte für die Biegezugfestigkeit von Lehm zu finden. Die wenigen vergleichbaren Messungen an schluffigen und tonigen Lehmputzen haben ebenfalls Biegezugfestigkeiten zwischen 0,4 und 0,8 N/mm<sup>2</sup> ergeben (Böttger, 1999); (Minke, 1995). Die Trockenbiegezugfestigkeit bei Lehmen wird stark vom Tonmineralgehalt bestimmt. HOFMANN (1967) weist zudem für die Trockenbiegefestigkeit an Tonen einen direkten Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Kationenaustauschkapazität der Tonminerale nach.

Die Festigung mit KSE führt zur Steigerung der mittleren Biegezugfestigkeit um den Faktor 3,8 auf 1,64 N/mm<sup>2</sup>. Mit Rücksicht auf die Wahrung der mechanischen Kompatibilität zwischen ungefestigtem und gefestigtem Material, empfehlen SASSE & SNETHLAGE (1996) und SNETHLAGE (2002) für Steinfestigungen, dass der Anstieg der Druck-, Zug- oder Biegefestigkeit vom ungefestigten Material zum gefestigten Material den Faktor 1,5 nicht überschreiten soll. Demnach gilt grundsätzlich die Regel:

$$(\beta_{(\text{behandelt})} - \beta_{(\text{unbehandelt})}) / \beta_{(\text{unbehandelt})} < 0,5$$

Bezüglich des Festigkeitsanstieges kann man bei der Behandlung der Erde mit F300E von einer deutlichen Überfestigung sprechen. Allerdings ist im Fall der Erde zu berücksichtigen, dass die feuchtigkeitsbedingten Festigkeitsdifferenzen im unbehandelten Material in derselben Größenordnung liegen. Die Festigkeitszunahmen innerhalb des hygroskopischen Bereiches (0 - 6 Gew. % Wassergehalt) in Abb.34 zeigen für die Druckfestigkeit eine Steigerung um den Faktor 0,75 bis 1,2. Die Biegezugfestigkeit ändert sich in diesem Feuchtigkeitsbereich sogar um den Faktor 2,2 bis 3,3. Bei Schilfsandsteinen hingegen ändert sich die biaxiale Biegezugfestigkeit im Sorptionsfeuchtebereich nur um den Faktor 0,4 (Sattler, 1992). Hier stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Vorgaben aus der Steinkonservierung.

Das statische E-Modul der ungefestigten Proben liegt bei Werten um 1,2 kN/mm<sup>2</sup>. Vergleichswerte für das statische E-Modul an trockenen Lehmproben liegen zwischen 1 und 6 kN/mm<sup>2</sup> (Böttger, 1999). Das Statische E-Modul aus der Biegezugmessung erhöht sich durch die KSE-Festigung von 1,2 auf 2,2 kN/mm<sup>2</sup> (Abb.28). Das ist ein Anstieg um den Faktor 1,8. Die genannten Vorgaben zur Natursteinfestigung verlangen:  $E_{(\text{behandelt})} = 1,5 E_{(\text{unbehandelt})}$ . Die festigungsbedingte Erhöhung des Elastizitätsindex fällt also weitaus geringer aus als die Erhöhung der Bruchfestigkeit. Bezüglich der Verwitterungsmechanismen ist die Veränderung der Elastizität der wichtigere Faktor für die mechanische Kompatibilität zum unbehandelten Material.

Das Verhältnis von Bruchfestigkeitsveränderung und Elastizitätsveränderung wird für die Dauerhaftigkeit von Natursteinfestigungen ebenfalls als wichtiges Bewertungskriterium postuliert. In SASSE & SNETHLAGE (1996) wird folgende Forderung aufgestellt:

$$E_{(\text{behandelt})} / E_{(\text{unbehandelt})} = \beta_{(\text{behandelt})} / \beta_{(\text{unbehandelt})}$$

Für die obigen Ergebnisse ergibt dieses Verhältnis  $1,8 = 3,8$ . Somit ist das Verhältnis von Festigkeit und Elastizität bei der Festigung sogar verbessert.

Die spezifische Dehnung  $e$  ( $\Delta x/x$ ) wird in Anlehnung an das Hook'sche Gesetz aus dem Verhältnis von Bruchspannung und E-Modul der Scheibenproben berechnet:  $e = \beta_{bz} / E_{bz}$ . Sie repräsentiert die obere Grenze der elastischen, reversiblen Dehnung. Die Überschreitung der spezifischen Dehnung führt langfristig zur irreversiblen Deformation, die im allgemeinen als Beginn und Ursache von Materialablösungen und Verwitterung angesehen wird (Snethlage, 2002). Der Zusammenhang zwischen Bruchspannung, Bruchdehnung, E-Modul und spezifischer Dehnung wird in Abb.29 verdeutlicht.

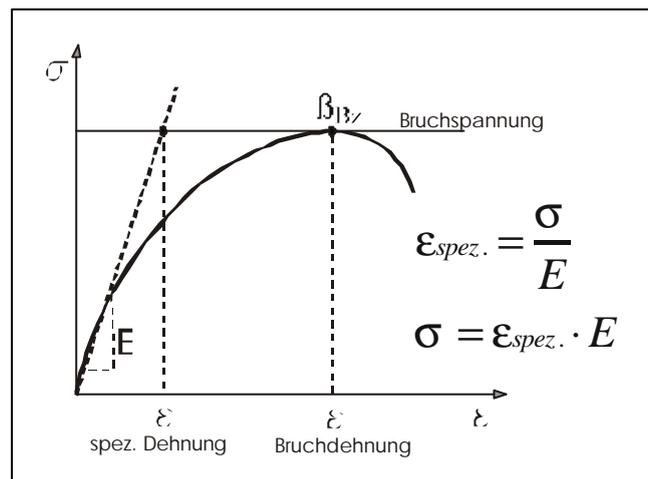


Abb.29 Der Zusammenhang zwischen Bruchdehnung, spezifischer Dehnung, Bruchspannung und E-Modul am Beispiel einer Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Der Zusammenhang zwischen Bruchfestigkeit und Elastizität der Scheibenproben ist in Abb.30 und Abb.31 graphisch dargestellt. Die mittlere spezifische Dehnung erhöht sich für die gefestigten Proben von 0,33 auf 0,77%. Im Mittel können die gefestigten Proben damit mehr als den doppelten Dehnbetrag elastisch abfangen.

Dass dieser Zusammenhang auch für die Bruchdehnung gilt, ist an den direkten Messwerten in Abb.31 abzulesen. Dabei ist zu beachten, dass die Bruchdehnung in % angegeben ist. Sie übertrifft die elastische spezifische Dehnung um mehr als eine Potenz.

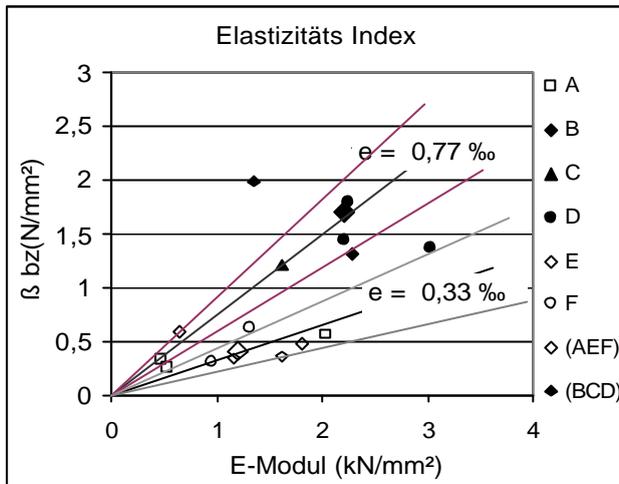


Abb.30 Verhältnis zwischen dem statischen Elastizitätsmodul und der Biegezugfestigkeit in gefestigten (B, C, D) und ungefestigten (A, E, F) Proben. Die mittlere spezifische Biegedehnung  $e$  – die Obergrenze der elastischen Dehnung – erhöht sich von 0,33 ‰ +/- 0,1‰ auf 0,77 ‰ +/- 0,1‰.

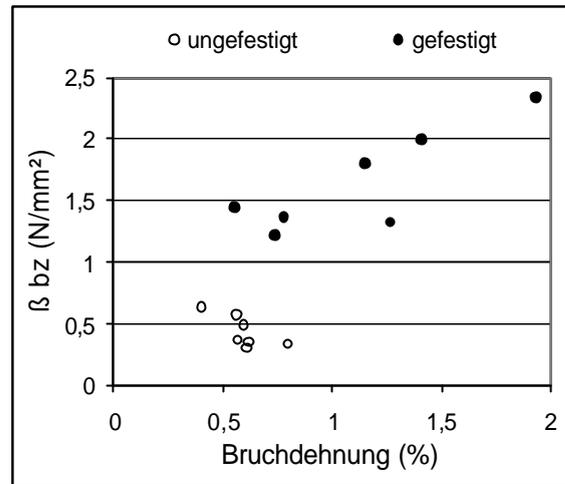
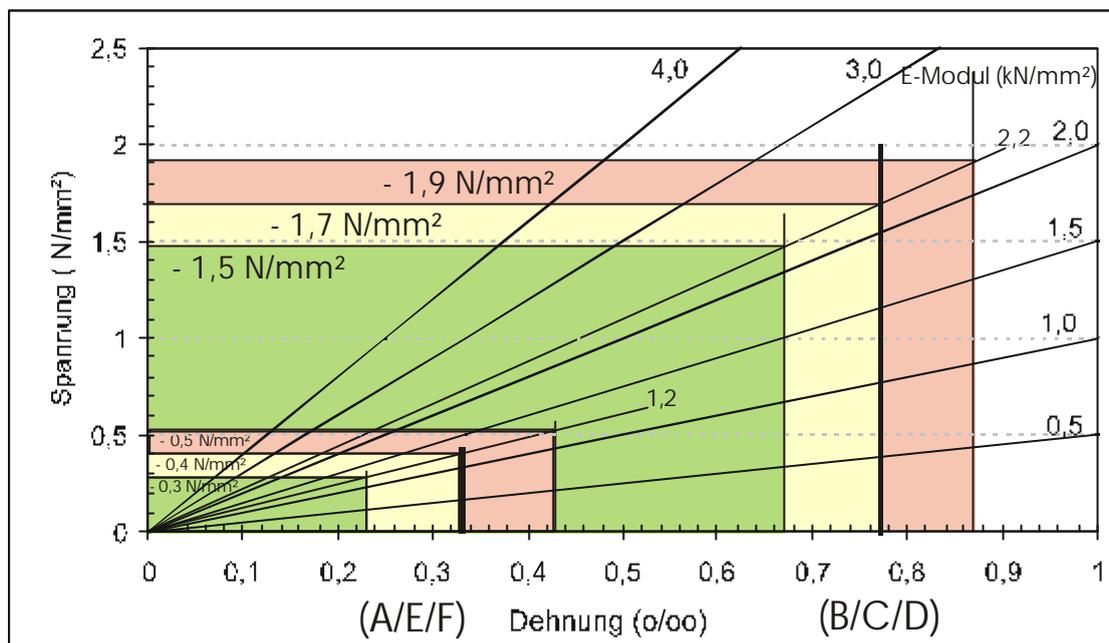


Abb.31 Verhältnis von Biegezugfestigkeit ( $\beta$  bz) und Dehnung beim Bruch der Biegezugproben. Die gefestigten Proben können trotz erhöhtem E-Modul im Mittel etwa der doppelten Verformungen standhalten.

Für die **Verwitterungsanfälligkeit** der Erde in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee sind insbesondere **Materialspannungen** von Bedeutung, die während der **hygrischen Dehnung** bei Luftfeuchtigkeitsschwankungen entstehen. Wenn diese hygrischen Materialdehnungen die spezifische Dehnung regelmäßig überschreiten, kann das zu Entfestigungen im Mineralgefüge führen. In Abb.32 ist die spezifische Dehnung der gefestigten und der ungefestigten Serien einschließlich ihrer Schwankungsbreite in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm eingezeichnet (Layout der Grafik nach SNETHLAGE, 2002). Entsprechend der angetragenen E-Module (A/E/F: 1,2kN/mm<sup>2</sup>; B/C/D: 2,2kN/mm<sup>2</sup>) ist an der Y-Achse für die ungefestigten Serien ein spezifischer Spannungsbereich bis 0,5N/mm<sup>2</sup> und für die gefestigten Serien ein spezifischer Spannungsbereich bis 1,9N/mm<sup>2</sup> angetragen. Innerhalb dieser Bereiche besteht - entsprechend der Theorie der spezifischen Dehnung - keine Gefahr der Gefügeentfestigung (Snethlage, 2002). In der zugehörigen Tabelle sind für jede Serie die spezifischen Materialspannungen aufgelistet, die bei der hygrischen Dehnung in verschiedenen, relevanten Luftfeuchtigkeitsbereichen entstehen (Abb.32). Die spezifischen Materialspannungen berechnen sich aus dem Produkt von hygrischer Dehnung (%) (vgl.:Tab. 6:) und E-Modul. Werte, die über den Bereich der spezifischen Materialspannung hinausgehen und daher zur Gefügeentfestigung führen könnten, sind rot markiert.



Luftfeuchtewechsel	rel F. (%)	Spannung (N/mm²) innerhalb der Luftfeuchtewechsel					
		A	B	C	D	E	F
möglich	26 - 98	2,304	7,436	3,784	3,652	1,368	1,524
häufig	30 - 85	1,44	4,84	2,53	2,31	0,84	0,9
normal	40 - 70	0,72	1,76	1,1	0,99	0,3	0,3
ziel	45 - 65	0,3	0,88	0,55	0,55	0,12	0,12

Abb.32 Die Beträge und Schwankungsbreiten der spezifischen Dehnung ergeben für die gefestigten und ungefestigten Proben getrennte Spannungsbereiche in der Grafik. In der Tabelle sind aus der Formel:  $s = e_{\text{hygr.}} \cdot E$  die maximalen Spannungen errechnet, die sich innerhalb des vorgegebenen Feuchteschwankungsbereiches im Material ergeben. Die Markierungen entsprechen den Farben in der Grafik. Gefügeschädigende Spannungen, die sich aus Dehnbeträgen oberhalb des Schwankungsbereiches der spez. Dehnung berechnen, sind rot markiert.

In der Tabelle von Abb.32 sind die Festigkeitskennwerte und hygroskopischen Dehnbeträge der Serien mit der Klimabelastung in den Ausgrabungen von Lintong in Beziehung gesetzt. Als erstes fällt auf, dass die ungefestigte Erde nur im angestrebten Klimaschwankungsbereich zwischen 45 und 65% rel. F. die erlaubte Spannungsbelastung einhält. Gemäß dieser Berechnungsgrundlage führt die klimatische Belastung in den Museumshallen von Lintong zur oberflächlichen Entfestigung. Dass die Beobachtungen vor Ort zu einem anderen Ergebnis kommen zeigt, wie niedrig die erlaubten Belastungen bei der Berechnung aus der spezifischen Dehnung angesetzt sind.

Für die differenziertere Bewertung der behandlungsspezifischen Belastungen ist in Tab. 7: der Quotient aus der berechneten Spannung im Luftfeuchtewechsel und der erlaubten spezifischen Spannung abgetragen.

Alle Behandlungen verbessern die Spannungssituation im Luftfeuchtigkeitsbereich zwischen 40% und 70% rel. Feuchtigkeit, der in den Museumshallen fast täglich durchschritten wird .

Dramatischere Luftfeuchtewechsel, wie sie in den Museumshallen "häufig und möglich" sind, bewirken in allen Serien Überschreitungen der spezifischen Spannung. Während die Spannungen im einfach gefestigten Material der Serie B auf dem Niveau der unbehandelten Proben bleibt, errechnet sich für die Kombinationsbehandlungen eine Halbierung der inneren hygroskopischen Spannungen. Auch die einfache Tensidbehandlung kann ähnliche Verringerungen der inneren Spannung vorweisen. Verglichen mit der unbehandelten Erde kann man mit den Kombinationsbehandlungen und den Tensidbehandlungen das Entfestigungsrisiko durch hygroskopische Dehnung im Klimawechsel halbieren. Bei der einfachen Festigung (B) entspricht das berechnete Risiko ungefähr dem unbehandelten Zustand (A). Allerdings darf man nicht vergessen, dass sich das Spannungsniveau in der einfach gefestigten Serie B gegenüber Serie A verdreifacht hat (vgl.: Abb.32 –Tabelle).

Luftfeuchtewechsel	rel.F. (%)	A	B	C	D	E	F
möglich	26 – 98	4,3	3,9	1,9	1,9	2,5	2,8
häufig	30 – 85	2,7	2,5	1,3	1,2	1,6	1,7
normal	40 – 70	1,4	0,9	0,6	0,5	0,6	0,6
ziel	45 – 65	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2

Tab. 7: Quotient aus der berechneten hygroskopischen Dehnungsspannung (vgl.: Abb.32) und der erlaubten spezifischen Spannung (0,53 N/mm<sup>2</sup> - ungefestigt; 1,9N/mm<sup>2</sup> - gefestigt).

Neben dem hygrischen Spannungspotential innerhalb der behandelten Oberflächen sind die hygrischen Spannungen, die sich im Klimawechsel zwischen der behandelten Oberfläche und dem unbehandelten Untergrund einstellen, ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Verwitterungsresistenz von Oberflächenbehandlungen. Die Spannungen zwischen der behandelten und unbehandelten Zone ergeben sich aus den Differenzen in den hygrischen Dehnungsbeträgen und der Differenz des E-Moduls der nebeneinander liegenden Materialien nach der Formel:  $s = \Delta e_{hygr} * \Delta E$ . Überschreiten die Spannungen in der Übergangszone einen vorgegebenen Wert, der sich nach der Formel  $\Delta s = \Delta e_{spez} * \Delta E$  berechnet, können Schalenbildungen nicht ausgeschlossen werden (Snethlage, 2002). Die erlaubten Spannungen zwischen gefestigter und ungefestigter Zone sind im Spannungs-Dehnungs-Diagramm der 0 eingezeichnet. Die aus den Dehnungsunterschieden der Serien berechneten Spannungsdifferenzen für die verschiedenen Luftfeuchtebereiche sind in der zugehörigen Tabelle angegeben.

Die starke hygrische Dehnung der einfach gefestigten Erde (Serie B) führt zur Überschreitung der erlaubten Spannungsdifferenz an der Grenzfläche zwischen ungefestigter und gefestigter Zone (vgl.: Tabelle in Abb.33). Bei der Applikation einer einfachen Festigung ist damit die Gefahr der Schalenbildung gegeben.

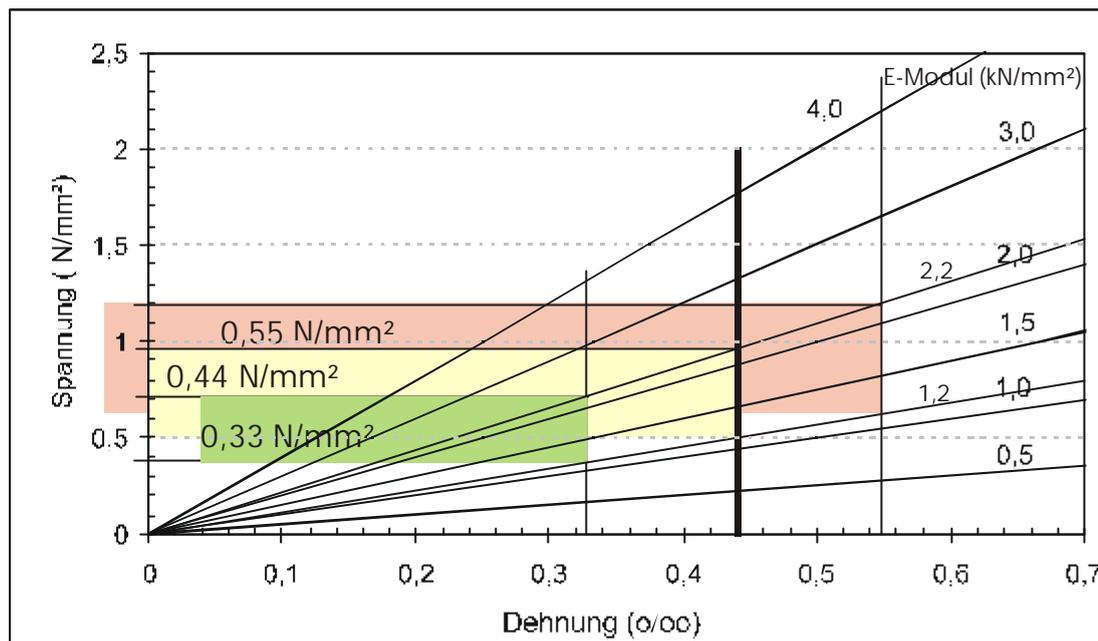


Abb.33

Die Spannungsbereiche, die am Verbund von ungefestigtem (AEF E-Modul = 1,2) zu gefestigtem (BCD E-Modul = 2,2) Material zulässig sind, ergeben sich aus der Differenz der spezifischen Dehnung und der Differenz der E-Module. In die Differenz der spezifischen Dehnung sind die Schwankungsbreiten von  $\pm 0,1\%$  einbezogen. Neben der mittleren Dehnungsdifferenz mit  $\Delta e = 0,44\%$ , (gelb) sind auch die Spannungsbreiten für  $\Delta e = 0,33\%$  (grün) und  $\Delta e = 0,55\%$  (rosa) angegeben. Aus der Tabelle sind die Spannungen einsichtlich, die sich aus den Dehnungsunterschieden in den Übergangszonen berechnen.

Demgegenüber sind die Kombinationsbehandlungen im hygrischen Dehnungsverhalten der unbehandelten Erde sehr ähnlich (vgl.: Tab. 6:). Daher sind am Übergang von Behandlungstyp A und C bzw. A und D keine gefährlichen Spannungen zu erwarten.

Die beiden abgesetzten Spalten der Tabelle in Abb.33 zeigen am Beispiel der Kombinationsbehandlung C die möglichen Spannungen an den zusätzlichen Materialübergängen im Falle einer ungleichmäßigen Tiefenwirkung von Quellminderer und

Luftfeuchtewechsel	rel F. (%)	Spannung (N/mm <sup>2</sup> ) innerhalb der Luftfeuchtewechsel				
		A - B	A - C	A - D	C - E	C - B
möglich	26 - 98	1,46	0,2	0,26	0,58	1,66
häufig	30 - 85	1	0,05	0,15	0,45	1,05
normal	40 - 70	0,2	0,1	0,15	0,25	0,3
ziel	45 - 65	0,15	0	0	0,15	0,15

Festigungsmittel. Dringt bei einer Oberflächenbehandlung der Quellminderer tiefer ein als die Kieselsäureesterfestigung, so ergibt sich an der Überlagerungsgrenze der Fall C – E. Die Spannungsdifferenzen der hygrischen Dehnung sind in diesem Fall unbedenklich. Dringt aber das Festigungsmittel tiefer ein als das quellmindernde Tensid, dann werden an der Überlagerungsgrenze die Spannungen der Spalte C-B möglich.

Für diesen Fall besteht die Gefahr der Schalenbildung. Bei der Applikation einer Kombinationsbehandlung muss also sehr darauf geachtet werden, dass die Wirkung des Quellminderers genauso tief oder tiefer als die Festigungswirkung reicht.

Betrachtet man die Kurvenverläufe der hygri-schen Dehnung im hygroskopischen Bereich (vgl.: Abb.19) dann wird deutlich, dass an den Übergangszonen die größten Spannungen beim Abtrocknen unter 50% rel. F auftreten, weil im Trockenbereich die größeren Unterschiede in den Quellbeträgen der Behandlungstypen liegen. Das Problem der Schalenbildung ist also eher dem Trockenbereich als dem Feuchtbereich zuzuordnen.

Demgegenüber sind innerhalb der einzelnen Behandlungen die stärksten Quellbeträge und damit auch die größten inneren Spannungen im Feuchtbereich zwischen 65% und 98 % zu erwarten.

Vergleichbare Berechnungen der Spannungsentwicklungen im Verbundmaterial werden auch für das Schwundrisiko von Putzen auf Naturstein angestellt (Knöfel, 1992). Sie dienen der Abschätzung des Risikos, können aber nicht tatsächlich die Situation am Objekt wiedergeben. Die reale Spannungssituation am Objekt sollte jedoch bei weitem geringer sein, denn die errechneten Belastungsgrenzen basieren auf E-Modulen, die bei Belastungsgeschwindigkeiten gemessen wurden, wie sie in dieser Geschwindigkeit bei der hygroskopischen Dehnung im Klimawechsel nicht vorkommen. Die E-Module und die sich aus ihnen ergebenden Spannungen sind also sehr hoch angesetzt. Außerdem wird die spannungsreduzierende Kriechfähigkeit des Materials (Relaxation), nicht berücksichtigt.

Der **Einfluss des Wassergehaltes** auf die mechanischen Eigenschaften von Lehm-baustoffen ist sehr hoch. Die Belastbarkeit des Materials auf Zugspannungen nimmt im hygroskopischen Bereich zwischen 30% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit um knapp 70 % von etwa 0,8 auf 0,25N/mm<sup>2</sup> ab (vgl.: Abb.34).

Die Longitudinalwellengeschwindigkeiten an den Säulenproben ermöglichen sowohl eine genauere Differenzierung der behandlungsbedingten Festigkeitsunterschiede als auch die Beobachtung der Auswirkung hygroskopischer Wassereinlagerung auf die Festigkeit behandelter und unbehandelter Probekörper (vgl.: Abb.35 und Abb.36).

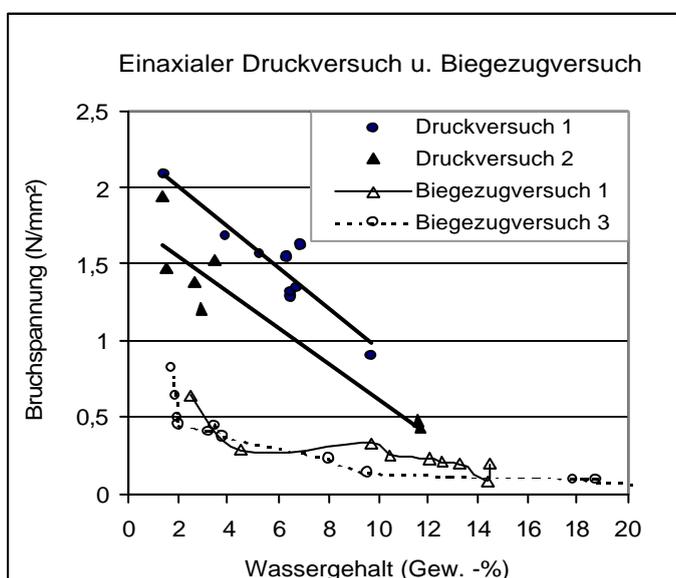


Abb.34 Abhängigkeit der Festigkeit vom Wassergehalt der Erde.

Die Versuche wurden an ungestörten Prismen der Stampferde von Lintong durchgeführt. Darstellung nach den Ergebnissen in MICOULITSCH, 1996. Bemerkenswert ist der starke Abfall der Zugfestigkeit im Bereich der hygroskopischer Feuchte bis 6 Gew. -% Wassergehalt. Die Zugbelastbarkeit der Phasenkontakte wird bereits von den Wassereinlagerungen aus der Kapillarkondensation über 60% rel.F. (~ 3 Gew. -% Wassergehalt) weitgehend aufgelöst.

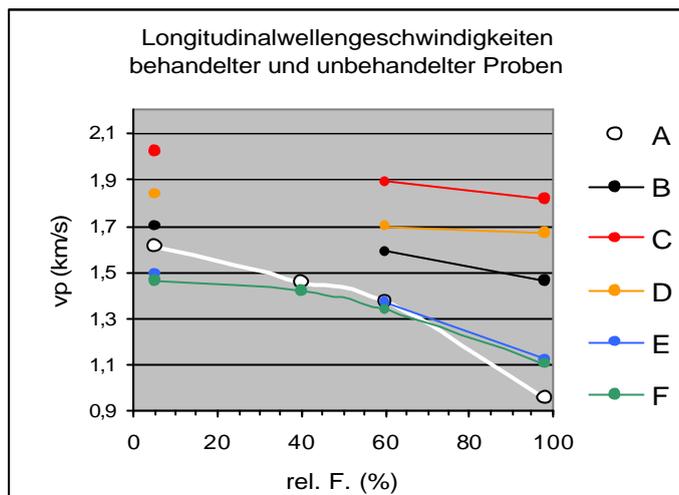


Abb.35 Mittelwerte der Longitudinalwellengeschwindigkeiten in unbehandelten und behandelten Säulenproben.

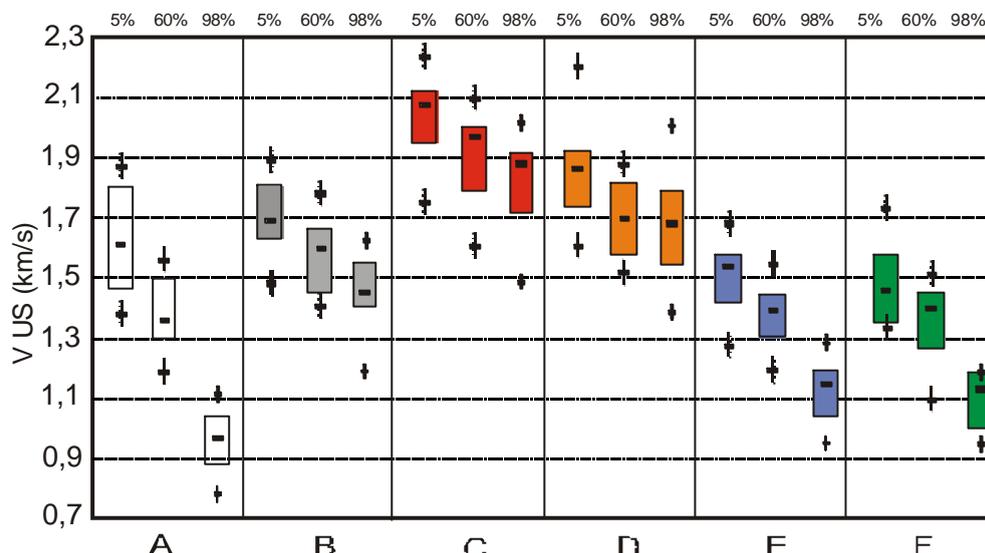


Abb.36 Gauss'sche Verteilungskurve der Longitudinalwellengeschwindigkeiten im Box & Whisker – Diagramm für die Feuchtigkeitsbereiche 5%, 60% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit.

Die gefestigten Serien (B, C, D) erreichen bei 5% rel. Luftfeuchtigkeit Longitudinalwellengeschwindigkeiten zwischen 1,7 und 2,0 km/s, während die Geschwindigkeiten der ungefestigten Serien (A, E, F) nur 1,5 – 1,6 km/s erreichen. Das entspricht einer Steigerung um den Faktor 1,06 – 1,33. Im Gegensatz zur Biegezugmessung kann man die einzelnen Serien über die Unterschiede der US-Geschwindigkeit sehr gut differenzieren. Während sich die einfache Festigung (Serie B) bei Gewichtskonstanz in 5% rel. Luftfeuchtigkeit nur geringfügig auf die Schallgeschwindigkeit auswirkt, erhöhen sich die Geschwindigkeiten der Kombinationsbehandlungen (C und D) deutlich mehr. Die Longitudinalwellengeschwindigkeiten der trockenen Erdsäulen korrelieren damit sehr gut mit den Trockenrohdichten der Proben (vgl.: Abb.37).

Die Wassereinlagerung im hygroskopischen Bereich führt bei allen Serien zur Reduktion der Transmissionsgeschwindigkeit.

In Übereinstimmung mit der Messung von MICOULITSCH, 1996 (vgl.: Abb.34) ist dieser Effekt im Feuchtigkeitsbereich zwischen 60 und 98% rel.F. besonders deutlich (vgl.: Abb.35 und Abb.36).

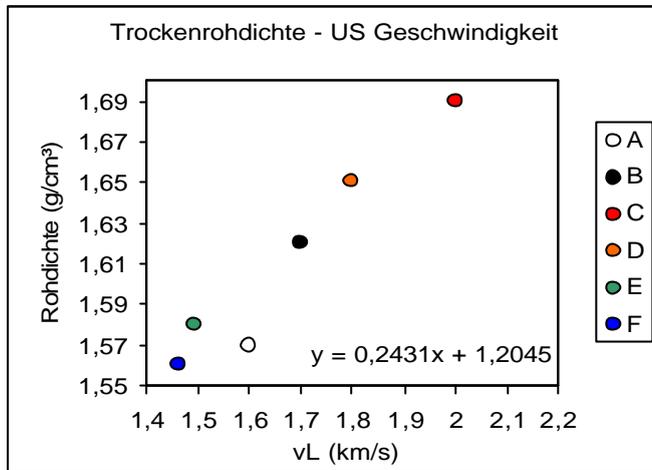


Abb.37 Die Abhängigkeit zwischen der mittleren Trockenrohichte und der mittleren Longitudinalwellen-geschwindigkeit (vL) der trockenen Serien (5% rel. F.) ist nahezu linear.

Bei Marmoren, Kalksteinen und den meisten Sandsteinen erhöht sich die Ultraschalltransmissionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wassergehalt um bis zu 35% (Esbert, 1989). Die Überbrückung der Poren mit Wasser steigert die integrale Impulsgeschwindigkeit, weil die Schallgeschwindigkeit ( $v_L$ ) in Wasser (1,48 km/s) viereinhalb mal höher ist als in Luft (0,33 km/s).

Für tonige Sandsteine sind aber auch abnehmende Schallgeschwindigkeiten bei zunehmenden Feuchtigkeitsgehalten bekannt (Simon, 2001). In den tongebundenen Sandsteinen wie auch in der Stampferde von Lintong, führt die Wassereinlagerung in die tonigen Kornbrücken und Kornkontaktstellen schon im hygroscopischen Feuchtigkeitsbereich zur Gefügeaufweichung. Die beginnende "Plastifizierung" der Kornkontakte wirkt sich unmittelbar reduzierend auf den E-Modul des gesamten Korngefüges aus. Mit dem E-Modul reduziert sich die Ultraschallgeschwindigkeit entsprechend der bereits erläuterten

Abhängigkeit zwischen  $v_L$  und  $\sqrt{\frac{E}{\rho}}$  (vgl.: Kapitel 0 Untersuchungsmethoden). Die Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit zwischen 5% und 98% rel. Luftfeuchtigkeit beträgt bei Serie A 41% (vgl.: Tab. 8:). Alle behandelten Serien verzeichnen geringere Schallgeschwindigkeitsabnahmen. Besonders ausgeglichen verhalten sich die gefestigten Proben der Serien B, C und D. Doch auch die einfache Behandlung mit Quellminderer verringert die feuchtigkeitsbedingte Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit auf 25%. Beide Behandlungen wirken sich ausgleichend auf die feuchtigkeitsbedingte Schwankung der Schallimpulsgeschwindigkeit aus. Die geringe Schwankung in den kombinationsbehandelten Serien C und D weist wiederum auf eine phasengleiche Addition der Effekte hin.

A	B	C	D	E	F
41 %	14 %	10 %	9 %	25 %	25 %

Tab. 8: Abnahme der Longitudinalwellengeschwindigkeit zwischen 5% und 98% rel. F. in % der Geschwindigkeit bei 5 % rel. F.

Weil die Wassergehalte bei 5 % rel.F. und bei 98% rel.F. in allen Serien sehr ähnlich sind (vgl.: Abb.6), kann man die Wirkung der Behandlungen auf die feuchtigkeitsbedingte Impulsgeschwindigkeitsabnahme vermutlich direkt auf eine Verbesserung der "Wasserresistenz" an den Kornkontakten zurückzuführen.

Die Werte für den dynamischen E-Modul aus der Dehnenwellenmessung sind in Abb.38 gezeigt. Die Bandbreite der Messwerte liegt zwischen 0,75 und 5 kN/mm<sup>2</sup>. Allerdings ist zu beachten, dass Ergebnisse für die die Probe C1 aus den übrigen Werten extrem herausfallen, und alle anderen Messungen 3 kN/mm<sup>2</sup> nicht übertreffen. Damit liegen die Ergebnisse der dynamischen E-Modul-Messung im selben Bereich wie die der statischen E-Module aus der Biegezugmessung, nämlich zwischen 0,5 – 3 kN/mm<sup>2</sup> (vgl.: Abb.28).

Die Ergebnisse der Messung mit vergleichbarer Probenkonditionierung (40% rel. Luftfeuchtigkeit) befinden sich in sehr guter Übereinstimmung mit der Biegezugmessung zwischen 1 und 2,5 kN/mm<sup>2</sup> (Probe C1 ausgenommen).

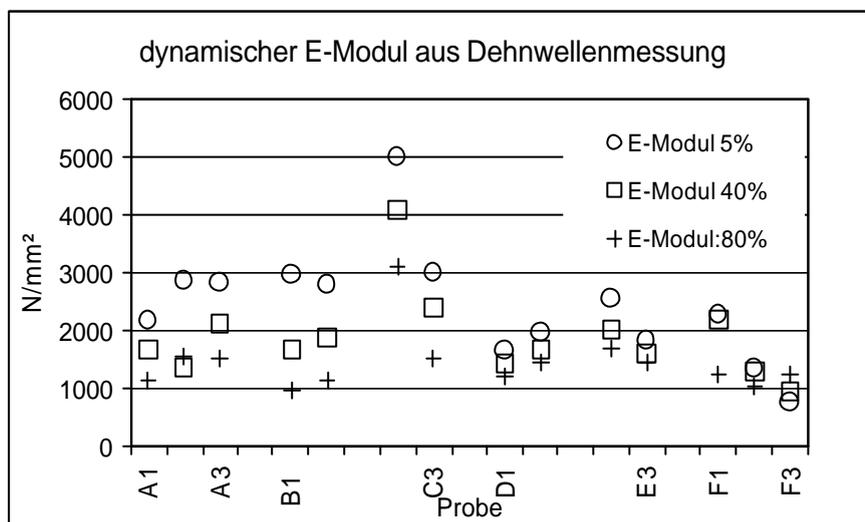


Abb.38  
Messwerte zum dynamischen E-Modul an den einzelnen Säulenproben aller Serien. Die Messungen wurden nach einander bei Gewichtskonstanz in 5, 40 und 80% rel. Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Unabhängig von den Betragshöhen der einzelnen E-Module, die sehr von der individuellen Beschaffenheit der Einzelprobe abhängig zu sein scheinen und aufgrund der begrenzten Probenzahl keinen eindeutigen Trend im Vergleich der Behandlungen aufzeigen, machen die Ergebnisse in Abb.38 und die davon abgeleiteten, mittleren Abnahmen im E-Modul in Tab. 9., den starken Einfluss der Feuchtigkeit auf das E-Modul in den Serien A, B und C deutlich.

Für die Serien D, E und F hingegen wird das E-Modul weit weniger vom hygroskopischen Wassergehalt beeinflusst.

Die Serien D, E und F haben kleinere E-Module in der "Trockenmessung" (5% rel.F., Abb.38). Das weist auf eine grundsätzliche Flexibilisierung der Kornkontakte durch die Tensidkopplung hin. Die besondere Ausprägung dieses Flexibilisierungseffektes für die Serien D und F, die über deutlich längere Alkylketten als C und E verfügen, scheint diesen Eindruck zu bestätigen.

A	B	C	D	E	F
49 %	62 %	43 %	26%	27 %	20 %

Tab. 9: Mittlere Abnahme der dynamischen E-Module aus der Dehnwellenmessung zwischen 5% und 80% rel. F. in % des E-Modules bei 5 % rel. F.

Die Tensidbehandlung stabilisiert im hygroskopischen Bereich die Elastizität der Kornbindungen. Das gilt auch für die Kombinationsbehandlung in Serie D. Vergleicht man die Änderung des dynamischen E-Modul im Bereich zwischen 5% und 80% rel. F. mit der adsorptiven Wassereinlagerung in Volumenprozent, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der adsorbierten Wassermenge und der Reduktion des dynamischen E-Modul

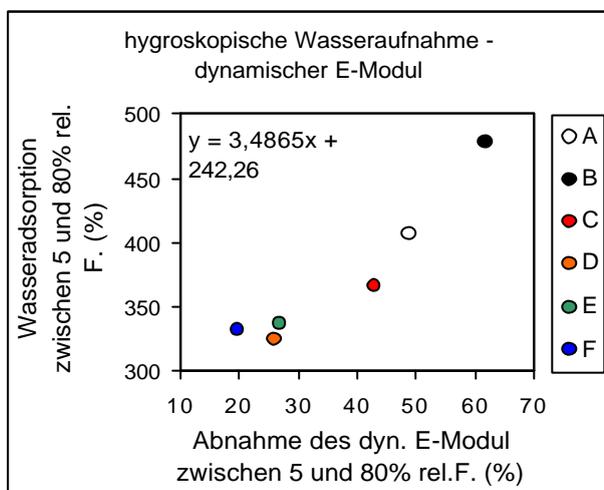


Abb.39 Die prozentuale Zunahme der Wasserdampfadsorption, vom Wassergehalt bei 5% rel. F. aus gemessen ist linear zur prozentualen Abnahme des dynamischen E-Modul zwischen 5% und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit.

(Abb.39). Der dynamische E-Modul der Erde reagiert sehr viel stärker auf die Wasseradsorption in den Mikroporen der Kornkontakte als die Longitudinalwellengeschwindigkeit, die wie die Druckfestigkeit neben der Elastizität vor allem auch von der Rohdichte des Materials abhängig ist.

Die Festigung mit Kieselsäureester scheint im hygroskopischen Bereich keine qualitative Stabilisierung der Kornbindungen gegen die Aufweichung durch adsorbiertes Wasser zu bewirken. Für das E-Modul der einfach gefestigten Serie B ergeben sich aufgrund der erhöhten Wasseradsorption dieser Probenreihe (vgl.: Kapitel 0) sogar stärkere Schwankungen im E-Modul als bei unbehandelten Proben.

Die **Ritzwiderstandsmessung** erbrachte keine deutliche Differenzierung für die Feuchtigkeitsstufen (vgl. Abb.40). Im Vergleich der Behandlungen ergaben sich aber sehr klare Unterschiede im Ritzwiderstand. Während die Spitze bei den unbehandelten Proben (A) tief in die Oberfläche eindringt und breite Gräben zieht, beobachtet man für die Serien mit Festigung (B, C, D) nur leichte oberflächliche Kratzer. Auch bei den Proben, die nur mit Quellminderer behandelt sind (E, F) ist das Eindringen der Spitze deutlich reduziert. Unabhängig vom Wassergehalt scheint also auch die Tensidbehandlung eine leichte Verbesserung der mechanischen Festigkeit der behandelten Oberflächen zu bewirken.

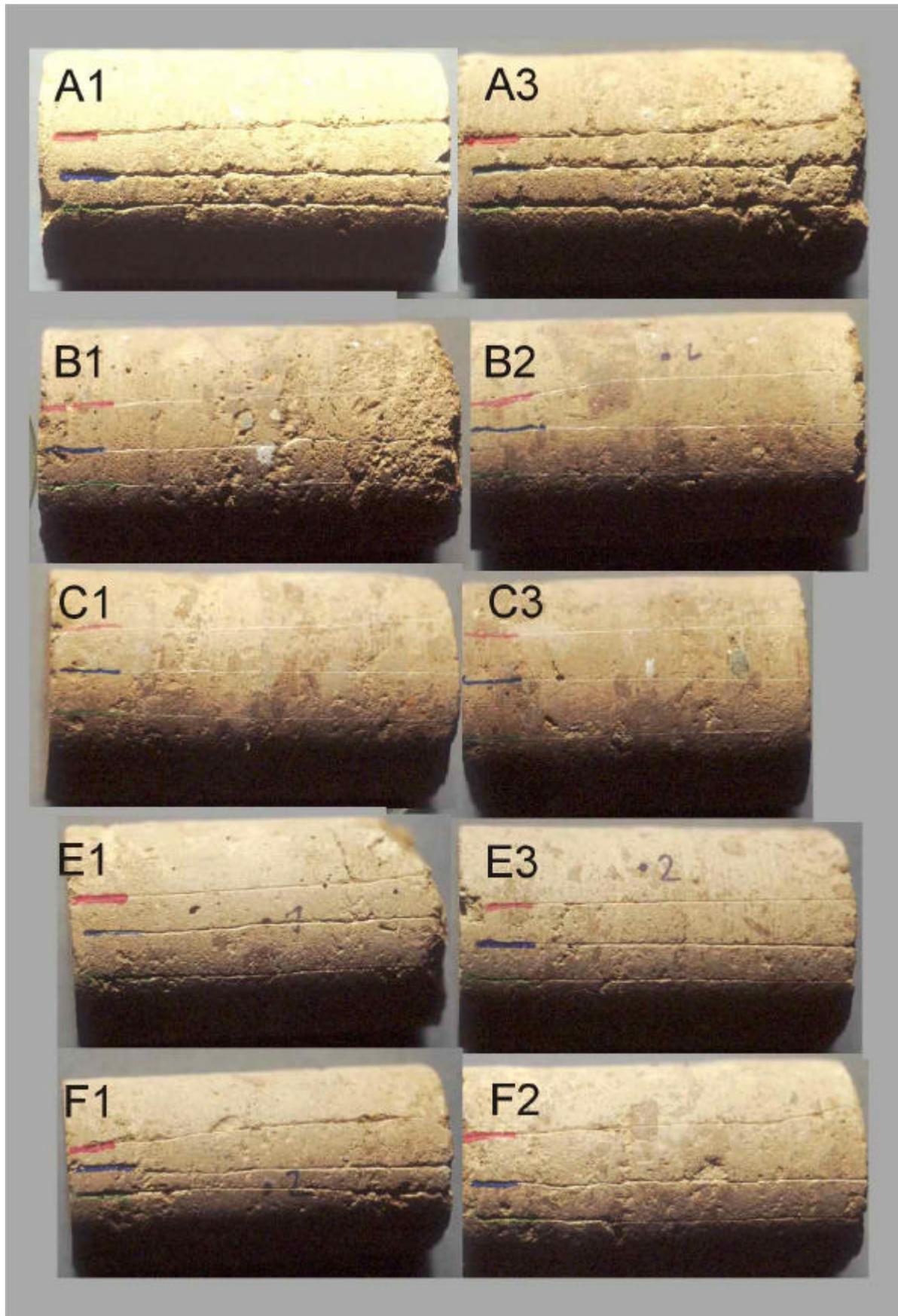


Abb.40 Ritzbilder an den Oberflächen der Säulenproben. Die Ritzungen wurden nacheinander in drei Befeuchtungsstufen, durchgeführt. Rot: 5% rel. F.; Grün: 40% rel. F.; Blau: 80% rel. F.

Die Ritzwiderstandsmessung verdeutlicht die geringe Abriebs-Resistenz der unbehandelten Erde. Sie zeigt auch, dass die KSE-Festigung (B, C, D) einen bei weitem ausreichenden Schutz gegen die genannten mechanischen Oberflächenbeanspruchungen im Museum der Terrakotta-Armee bieten kann. Zudem belegen die Ritztests, dass auch die Tensidbehandlung den Widerstand der Erdoberflächen gegen Zug-, Scher- und Druckspannungen verbessern kann. Vielleicht bewirkt die Tensidbehandlung tatsächlich eine molekulare Kopplung der Mineraloberflächen im Bereich der Kornkontakte. Die Kopplung über die Alkylketten könnte als "Gummibandeffekt" einerseits die oben beschriebene Erweichung im "Trockenzustand" (vgl.: Abb.38), andererseits aber auch eine gesteigerte Zugfestigkeit an den Kornkontakten bewirken (vgl.: Abb.41). Eine geringe Erniedrigung des E-Moduls und eine leichte Erhöhung der Zugfestigkeit an den Kornkontakten ist als Auslöser für die gesteigerte Abriebs-Resistenz der tensid-behandelten Proben gut vorstellbar.

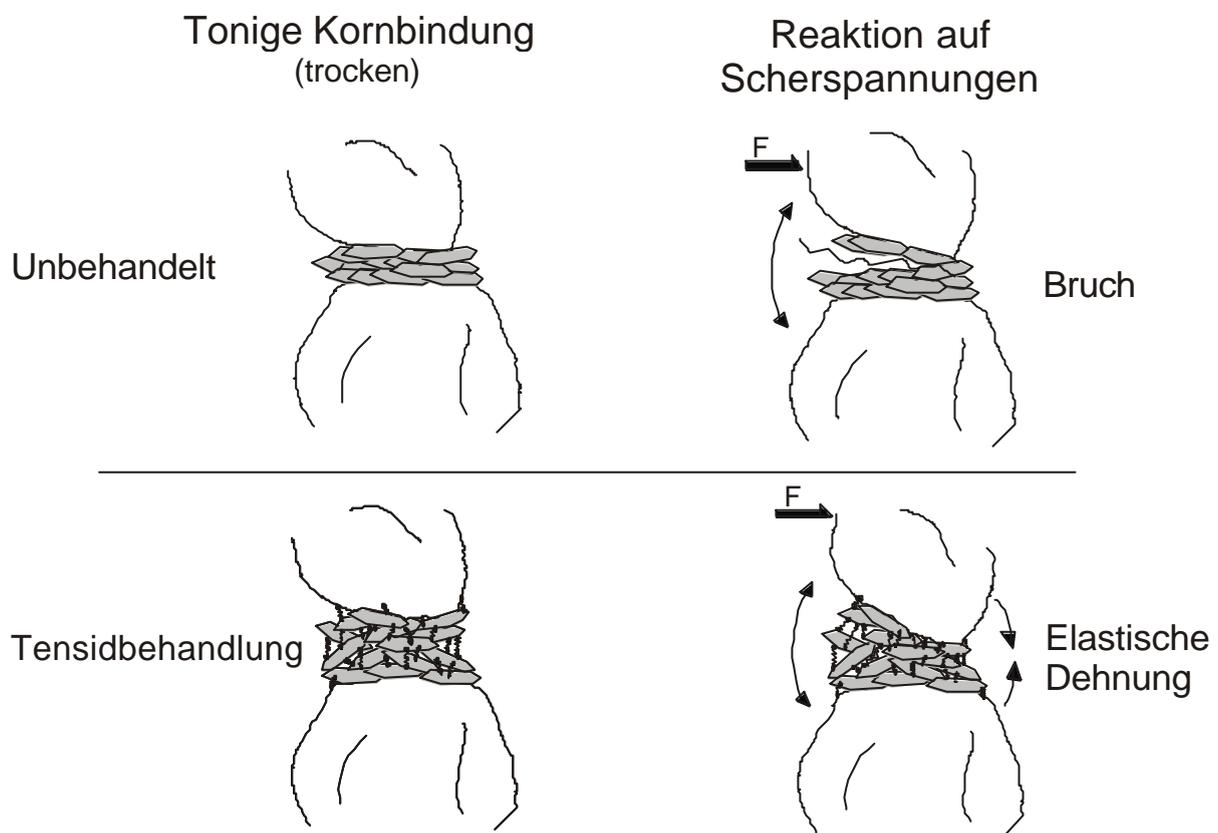


Abb.41 : "Gummibandeffekt": Die bifunktionalen Tenside stellen eine elastische Verbindung zwischen den Mineraloberflächen her. Die Aufweitung und die Verknüpfung des Tonmineralgefüges mit elastischen Tensiden erweicht die "trockenen" Kornkontakte. Der E-Modul sinkt. Niedrige Scherspannungen führen bei der behandelten Erde nicht so leicht zum Bruch. Je länger die Alkylketten, um so stärker ist der "Gummibandeffekt". Der dynamische E-Modul in Serie C und E (nur kurze Ethylketten) ist höher als in den Serien D und F, die auch längere Butyl- und Hexylketten enthalten.

## Zusammenfassung der Ergebnisse zur mechanischen Festigkeit

Die Ergebnisse der biaxialen Biegezugmessung, der Ultraschallmessung und der Ritzhärtemessung zeigen, dass die Festigung mit Kieselsäureester die Bruchkraft und die Elastizität der Erde deutlich erhöht. Das Verhältnis von Festigkeit und Elastizität wird dabei verbessert. Bei der einfachen Behandlung mit bifunktionalen Tensiden wird die Biegezugfestigkeit des Materials nicht nachweisbar verändert. Die Ultraschallergebnisse weisen aber darauf hin, dass die Tensidbehandlung die Kornbindungen biegsamer macht und damit die mechanische Belastbarkeit verbessert.

Die spezifische Dehnung als Grenze für die elastische Verformbarkeit des Materials erhöht sich für die gefestigten Proben von 0,33 auf 0,77‰. Das bedeutet eine Verbesserung der Gefügestabilität bei inneren Spannungen, wie sie im Falle der Ausgrabungen von Lintong durch hygrische Dehnungen im Luftfeuchtewechsel ausgelöst werden. Die Klimaschwankungen in den Museumshallen initiieren kontinuierliche Überschreitungen der spezifischen Dehnung am unbehandelten Material. Dadurch entstehen innere Spannungen, die außerhalb des gesichert elastischen Bereiches liegen. Das Entfestigungsrisiko, das dadurch besteht, wird durch die Kombinationsbehandlung und auch durch die einfache Tensidbehandlung halbiert. Eine einfache Festigung (Serie B) verbessert zum einen die Festigkeit der Erde. Andererseits aber steigen die Beträge der hygroskopischen Dehnung und damit der inneren Spannung bei diesem Behandlungstyp so stark an, dass das Entfestigungsrisiko im Luftfeuchtewechsel dem der unbehandelten Erde entspricht. Zudem besteht für diesen Behandlungstyp, aufgrund des hohen hygroskopischen Dehnungsunterschiedes zu A, die Gefahr der klimatisch bedingten Entfestigung an der Übergangszone von der gefestigten Oberfläche zum ungefestigten Untergrund. Derartige Entfestigungsphänomene können zu oberflächlichen Schalenbildungen führen. Die hygroskopische Dehnung der Kombinationsbehandlungen ist der unbehandelten Erde so ähnlich, dass dieser Behandlungstyp nicht zur Schalenbildung neigen wird. Allerdings muss der Quellminderer im Falle einer Oberflächenanwendung tiefer eindringen als das Festigungsmittel. Im umgekehrten Fall würden die Materialübergänge „Kombinationsbehandlung > einfache Festigung“ und „einfache Festigung > unbehandelte Erde“ entstehen, die aufgrund ihrer Kennwerte beide zur Schalenbildung im Luftfeuchtewechsel neigen.

Im Gegensatz zur Biegezugmessung kann man die geringen Festigkeitsunterschiede der einzelnen Serien mit der Ultraschall-Transmissionsmessung sehr gut differenzieren. Die Longitudinalwellengeschwindigkeit bei 5% rel.F. korreliert sehr gut mit der Trockenrohichte der Proben. Mit den Ultraschallmessungen konnte auch nachgewiesen werden, dass die Wassereinlagerung schon im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich das Mineralgefüge aufweicht und sich in allen Serien reduzierend auf den E-Modul des gesamten Korngefüges auswirkt. Beim Vergleich der Änderung des dynamischen E-Modul im Bereich zwischen 5% und 80% rel. F., lässt eine lineare Abhängigkeit zwischen der adsorbierten Wassermenge

und der Reduktion des dynamischen E-Modul feststellen. Dadurch ergeben sich folgende Differenzierungen:

Die Tensidbehandlungen können die Schwankungsbreite des E-Modul im hygroskopischen Feuchtigkeitsbereich deutlich verringern. Das gilt auch für die Kombinationsbehandlungen mit nachfolgender Festigung (Serie C und D).

Demgegenüber bewirkt die einfache Festigung mit Kieselsäureester im hygroskopischen Bereich keine qualitative Stabilisierung der Kornbindungen gegen die Aufweichung durch adsorbiertes Wasser. Für das E-Modul der einfach gefestigten Serie B ergeben sich aufgrund der erhöhten Wasseradsorption dieser Probenreihe sogar stärkere Schwankungen als bei unbehandelten Proben.

Im Falle der Tensidbehandlung weisen niedrigere E-Module in der "Trockenmessung" bei 5% rel.F und der gesteigerte Ritzwiderstand auf eine grundsätzliche Steigerung der Verformbarkeit der Kornkontakte durch die Tensidkopplung hin.



---

## Improved Excavation Method with Cyclododecane

Sandra Bucher

### Introduction

Because of the high complexity of the find, excavation is quite risky and improving methods for the salvaging were tested. Very good results were carried out with Cyclododecane – a volatile binding media - recently discovered for conservation aims.

Following our experiences with Cyclododecane, the aim now was the excavation of one complete stone armour without loss of any original material. Because of the complicated arrangement of the armours inside the pit - one over the other - excavation in a block is almost impossible.

The first test was carried out in Lintong 2002 (see Annual Report 2002). It was made with a piece of 100 single stone plates. The Cyclododecane was sprayed directly onto the stone armour using a spray gun, which was connected to an air compressor. Handles were attached to the armour and embedded in the layer of Cyclododecane so it could be lifted.

The “weak point” of this technique is that the solid Cyclododecane film is quite easy to break and probably does not withstand the weight of a whole stone armour. For this reason more tests were carried out (with kind support from Mr. Hangleiter and Ms. Salzmann) and are described below.

### Experimental Set Up

Three different set ups - imitating the situation in the pit - were prepared:

1. Few stone plates firmly embedded in hard and dry loess soil in order to test if the adhered plates can be detached from the soil without any damages.
2. Several layers of stone plates connected with bronze wires in order to test if the method allows the separation from armours on top of other armours.

3. An original copy of a whole stone armour made of Fuping County Limestone in order to test if the excavation method allows its lifting considering the weight.

### 1. Preparation of the embedded dummy:

1.1 Sawing of 4 x 3cm stone plates, 0,5cm thick (as the originals)

1.2 Embedding of the stone plates into wet loess soil (Fig. 1)

1.3 Drying of the dummy



*Fig. 1: Embedded dummie plates*



*Fig. 2: Copy of In Situ situation*

### 2. Preparation of different stone armour parts, laying one on the top of each other:

2.1 Sawing of stone plates

2.2 Connection of the plates with wires made of copper

2.3 To imitate the situation in the pit, different layers were put one on the top of each other. They were prepared in an box filled with loess soil (Fig. 2).

### 3. Preparation of the original copy:

3.1 The stone armour copy was made in China. The materials and size were chosen according to the original (Fig 3).



*Fig. 3: Stone Armour Copy*

3.1 Positioning of the armour front side in a box filled with soil

**Used Materials:**

- Polyurethane (PU) foam
- Cyclododecane
- Petroleum Spirit 100 - 140°C (special boiling point gasoline)
- Brushes
- Cotton
- Heating plate
- Metal grid
- Tubes / plastic grid
- Spiritus
- Heat gun
- Ethanol (sprit)



*Cyclododecaen before melting*

**Application of Cyclododecane**

- Moistening of the object and the earth underground with ethanol (sprit). The alcohol allows the separation between the stone plates and the sticky earth during the excavation. Moistening with water did not show any effect, the stones remained in the loess.



*Fig. 4: Moistening with ethanol*

*Fig. 5: Drying of the stone*



- Carefully drying of the object with the heat gun. The surface must be completely dry before the application with Cyclododecane to guarantee the firm adhesion to the stone. The loess underground should stay humid.

- Lamination of the whole object. Therefore the Cyclododecane must be heated up to 80°C with 10% petroleum spirit with a melting range between 100-140°C (or hexane). Application of two layers of thin strings of cotton fabric (Fig. 6). It must be considered that the CCD has to be hot enough and therefore application with brushes must be carried out quickly.

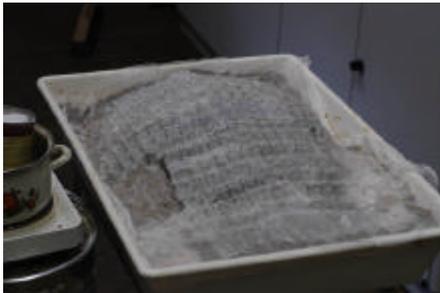


Fig. 6: Lamination with CCD



Fig. 7: Drainage System

- Installation of a drainage system. To accelerate the removal of CCD after the excavation a drainage system with plastic tubes (or plastic grid (Fig. 7)) is fixed on the fabric layer. Tubes have to be removed leaving a canal system where the solvent can penetrate easily.
- Final covering of the object with a dense linen fabric covered by CCD. It must be considered that the film should be absolutely dense. Therefore several applications of CCD should be made.
- Time of drying should be considered. For a complete evaporation of the petroleum spirit at least 24h should be waited before going on.



Fig. 8: Support and handles



Fig. 9: PU – Foam

- Application of support made of PU (polyurethane) foam. The edges should be enclosed by a simple frame construction (made out of wood or cardboard). To

increase the stability of the support a metal grid can be embedded in the foam. Handles should be attached before the foam is hard (Fig. 8 and 9).

- The whole “package” is lifted from the earth and turned. Every single piece of the stone armour should be adhered to the Cyclododecane mounting. The plastic tubes should be removed (Fig. 10 and 11).



*Fig. 10: Lifting*



*Fig. 11: Turning*

- The back side of the “package” is facing upwards. In order to turn the object again a temporary support made of plaster (or PU-foam) has to be made. In both cases the mould should be stabilised by a grid like construction e.g. made of metal or wood. The armour has to be covered with a plastic foil and a frame of cardboard has to be placed around it before the plaster is poured (Fig. 12 and 13).



*Fig. 12: Temporary Support*



*Fig. 13: Temporary Support*

- Bath in Petroleum Spirit. The whole “package” is put into a bath with petroleum spirit. The plaster support is at the bottom and the PU-foam is facing upwards. Through the drainage system the solvent is able to penetrate the whole lamination with Cyclododecane.

- Waiting time. To guarantee the complete dissolving and separation of the Cyclododecane layers, enough waiting time must be considered (in this case 12 h). Otherwise there is a high risk to endanger the success of the method.
- Removal of the cotton layers. After the Cyclododecane completely dissolves, the cotton strips are easily removable from the surface. No residues are left.
- The object is taken out of the petroleum spirit.
- The complete excavated object is laying on its original position mounted on the support.

## Results

In all cases we achieved convincing results. We could lift stone plates firmly embedded in hard and dry loess soil (Fig. 14), separate the different layers of armours laying on top of each other (Fig. 15) and the method could withstand the weight of the whole object without any danger. Cyclododecane proved worthwhile for the excavation - and probably not only in the case of the demonstrated stone armours.



*Fig. 15: Embedded stone plates after turning, laying on a mould of plaster in a the bath of petroleum spirit*



*Fig. 16: Lifting and turning of one layer of stone armour*

After all this steps we decided to lift a whole armour out of the pit following the developed method.

## Script Working Stay Munich 2003 - Volatile binding media in restoration

Sandra Bucher

### *Material description*

Cyclododecan is a saturated, alicyclical hydrocarbon. witch belongs to the group of volatil binding media. It is solid at room temperature, melts at 98°C and can be brushed or sprayed onto the object while in the liquid state. It cools quickly and solidifies immeaditly. Cyclododecan sublimates because of the high vapour pressure. The time rate of sublimation is determined manly by air circulation, but also by temperature.

### *Group of Volatile Binding media:*

Volatile Binding Material	Total formula	Polarity	Melting range	Velocity of sublimation	Glueiness	Reactivity	Toxicity
Cyclododecane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	hydrophobic	58-63°	slow		very low	no
Menthol	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	31-43°	slow	lightly		no
Camphen-Tricyclene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	35°	quick			
Tricyclene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	64-66°	quick			

*Fig. 1: Properties of volatile binding materials (GELLER/HIBY 2002, p. 13)*

### **They have different properties concerning:**

- polarisation
- melting range
- velocity of sublimation
- toxicity
- degree of sublimation
- reactivity
- glueiness

**Due to their properties they are used for:**

temporary measurements during restoration as

- consolidation
- mechanical protection
- hydrophobic coating

**They have common Material properties as:**

- wax-like, meltable hydrocarbons
- at room temperature solid
- sublimation because of high vapour pressure without any residues, that means they evaporate without previous liquefying

**Cyclododecane (CCD)**

In comparison with the other volatile binding media, the sublimation time of Cyclododecane is relatively slow. Therefore it is used mainly for temporary consolidation which is used for a time and not only in the moment of working. For example consolidation and protection of an artefact during transportation.

***Physical Characteristics:***

melting point	58-61°C
boiling point	243°C
flash point	98°C
fire point	265°C
vapour pressure (20°)	about 0,1hPa
specific gravity at 65°C	0,830g/ccm
viscosity at 65°C	2,2 mPa s

***Solubility:***

Cyclododecan is soluble in non polar solvents (saturated, aromatic and halogenated hydrocarbons) as:

- Pentane

- Petroleum benzine, boiling range under 40°C
- Petroleum benzine, boiling range 40° - 60°C
- Dicloromethane (poisonous)

The insolubility in polar solvents like water is of central importance for any application in the field of restoration. Through this behaviour it is possible to use it as an volatile sealing, protecting the support against water or other polar systems.

***Formation of the film and its characteristics:***

Depending of the function of Cyclododecane it can be used as:

**melted mass:**

- very dense film
- Superficial consolidation,
- Good protection against water and polar solvents

Preparation: Heating the CDD directly or in a water bath to at least 5-10°C above the melting point up to the melting point (best working temperature: 65 - 75°, hot-spraying machine at least 80°C)

The penetration of the CCD into the substrate can be augmented by heating the object carefully (approx. 40°C with infrared lamp). If CCD should stay at the surface the object should be rather cold.

The film formation depends on the temperature of the melted CCD. As higher the temperature during application, more liquid gets the melt. The film gets thinner and penetrates easier into the substrate. With brush application the film gets almost transparent if the temperature lays at least 5-10°C above the melting point

Reversibility: takes quite a long time, a rather long time of sublimation should be taken into account. Sublimation time can be accelerated with hot-air blower. 1mm film needs about 30 days to totally evaporate!.

**Warning:** Using a brush to apply the pure, undiluted melted CCD can cause problems. The high melting point and the fast rate of cooling of the material often leads to unsatisfying results.

**melted mass with added solvents:**

The applying with brush can be improved diluting the melted CCD with solvents. On absorbing surface the film is getting very dense and compact. Same use as the pure, melted Cyclododecane.

The following recipes are recommendable (HANGLEITER):

For absorbing surfaces add 10-20% petroleum spirit 40-60°C to the melted CCD.

For non absorbing surfaces add 8-10% petroleum spirit 30-40°C to the melted CCD

Reversibility: takes quite a long time, a rather long time of sublimation should be taken into account. Sublimation time can be accelerated with hot-air blower.

**Solution**

- Highly pourous film
- mechanical characteristics shows much lower values compared to the pure melt
- Used for temporary structural consolidation, penetrates into the subject

Application: brush  
                  heatable spatula or  
                  hot-spraying pistol

Solution of CCD in petroleum benzines with boiling point between 40°C - 140°C make all dense films without any significant difference. They are however significant differences in the penetration depth. Generally the solutions penetrates the deeper, the slower the solvent evaporates. The evaporating needs to be extended accordingly.

Preparation: At 20°C 40 parts of CCD dissolve into 60 parts of petroleum spirit 40-60°. Both components can be kept into an container for 2 to 3 days without stirring (you also can use an magnetic mixer).

The mechanical characteristics of the film shows much lower values compared to the pure melt. The highly porous film gives good protection against water but not against ethanol, isopropanol or acetone

Reversibility: Using hot air blower or solvents. Because the film is very porous the solvent penetrates quickly.

Warning: Its not recommended to make a protective film by using CCD in solution. A large amount of material will penetrate into the surface of the object before building a film. Better to use it for temporary consolidation, as during transportation!!!

#### **spray cans**

Cyclododecane also is available as spray cans. Inside the spray can CCD is solved in the propellant (Treibgas) (there is no other solvent in it). The propellant, being extremely volatile, determines the major characteristics of the CCD film. Because of the fast evaporation of the propellant during spraying, the CCD gets quickly solid. To get a dense film, the distance between nozzle and object should be as short as possible. But the film never gets as dense as from a melt.

## **Applications in Conservation (after Hangleiter)**

1. Protective varnishing and sealing of sensitive surfaces
2. Temporary hydrophobic agent as protection against water
3. Temporary consolidation

### **1. Protective varnishing and sealing of sensitive surfaces**

is used in conservation of:

- mural paintings
- stone objects
- brickwork and concrete
- panel paintings
- paintings on canvas

Application methods:

using a spray can

using melted CCD

⇒ Using CCD in solution is not recommendable. Because of its low viscosity it penetrates too deep into the substrate.

Examples:

- Cleaning from areas with sensitive applications (as gold platings) ⇒ sealing of the sensitive parts and clean the rest, for example with soap water.
- Taking off varnish of an painting. By sealing the backside the solvent resin can't penetrate.
- Wall paintings: Sealing of the surrounding areas from losses. No dirtying of the painting during application from fillings (also water stains can be avoided)

### **2. Temporary hydrophobic agent as protection against water**

is used in conservation of:

- mural paintings
- stone objects
- ceramic

- brickwork and concrete

Application methods:

using a solution

⇒ in some special cases as melted mass (if the pore space is extremely big), considering the long sublimation time!

This method avoids the penetration of water (or other liquids) into porous substrate during working on the surface. This is especially the case during the cleaning from wall paintings and stone objects.

### **3. Temporary consolidation**

is used in conservation of:

mural paintings

stone objects

brickwork and concrete

arqueological objects

Application methods:

using solution

using melted CCD

The temporary consolidation with CCD can be useful during transportation or different restoration works. The melted CCD has to be handled carefully. If it penetrates several centimetres by warming the porous material, it wont be evaporate completely or only after years.

## Literature

**Geller, Birgit; Hiby, Gudrun:** Flüchtige Bindemittel in der Papierrstaurierung sowie Gemälde- und Skulpturenrestaurierung, 2002

**Hangleiter, Hans Michael:** Erfahrung mit flüchtigen Bindemitteln - Teil 1: Welche Materialien eignen sich und wie wird bei temporären Hydrophobierung von Wandmalereien vorgegangen, *Restauro* 104/5 (1998), p. 314-319

**Hangleiter, Hans Michael:** Erfahrung mit flüchtigen Bindemitteln - Teil 2: Vorübergehende Verfestigung, Versiegelung von Oberflächen an Gemälden, Stein oder Wandmalereien, *Restauro* 104/7 (1998), p. 486-473

<http://www.hangleiter.com>

## **Festigungsversuche an künstlich entfestigtem Probenmaterial aus Fuping County Kalkstein**

Sandra Bucher

### **Abstract**

Some of the original stone armours are badly burnt and must be consolidated before handling. For testing series with different consolidation products some stone samples have to be prepared.

Drill core discs of fresh fuping county limestone stayed during two hours in the muffle furnace at 900°C. To imitate the real conditions the samples were buried in humid earth during one month. The slowed cooling process as the recarbonisation of the burned lime helped to keep the stone in shape.

The used consolidation products were: a) Acrylates as Paraloid and Motema Finish X10 and b) Organic Silicon compounds as Funcosil 300, Funcosil 300E and Funcosil 300HV.

### **Untersuchungsgrundlage**

Die Wirkung verschiedener Festigungsmittel soll zunächst an nachgestelltem Probematerial getestet werden. Dazu dienen gebrannte Bohrkernscheiben und Presslinge aus gebranntem Mürbmaterial. Ausgangsmaterial ist frischer Fuping County Kalkstein.

Eine besondere Schwierigkeit bei der Nachstellung der gebrannten Steinplättchen liegt darin, dass diese unter normalen Bedingungen innerhalb von kürzester Zeit zu Gesteinspulver verfallen. Die Probekörper für eine vergleichbare Festigungsreihe sollten weitgehend übereinstimmende Eigenschaften besitzen. Jedoch sind die Reaktionsabläufe während der Hitzeeinwirkung nur bedingt kontrollierbar und Materialschwankungen nicht immer zu vermeiden. Um ein fundiertes Ergebnis zu erzielen, sollte für jedes Festigungsmittel genügend Probematerial zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund werden zusätzlich Gesteinspresslinge aus gebranntem Pulvermaterial hergestellt. Sie garantieren eine homogene Zusammensetzung mit vergleichbaren Eigenschaften.

Von besonderer Wichtigkeit ist zudem die vorherige Überprüfung der Alkalität des Gesteins. Sollte der gebrannte Kalkstein nicht vollständig karbonatisiert sein, ist mit einer hohen Alkalität zu rechnen, was die Wirkung verschiedener Festigungsmittel beeinträchtigen kann.

## Herstellung der Probekörper

### Gepresste Prüfscheiben aus Mürbmaterial

Fuping County Kalkstein wird bei 900°C im Muffelofen 2 Stunden gebrannt und dann an der Luft abgekühlt. Nach ca. 24 Stunden zerfällt der Stein zu Pulver. Jeweils 10 g des Gesteinsmehls wird in einer Ringform ( $\varnothing$  5cm) eine Minute lang in einer elektrohydraulischen Presse gepresst (Druck 15t). Für jedes Festigungsmittel werden 3 Pressscheiben mit einem Durchmesser von 5cm und einer Höhe von 0,5 cm hergestellt.

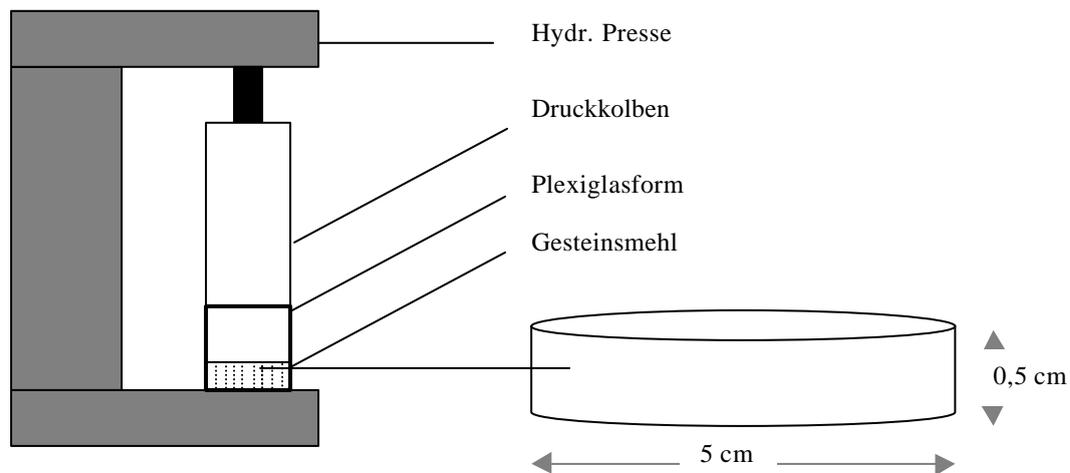


Abb. 1: Versuchsaufbau

Abb. 2: Detail Pressscheibe

### Erstellung von künstlich entfestigten Bohrscheiben

Für jedes Festigungsmittel sollen je 2 Bohrkernscheiben ( $d = 0,5\text{cm}$ ) vorbereitet werden. Zwei zusätzliche Bohrkernscheiben bleiben als Referenzmaterial unbehandelt. Die Schichtung ist wie bei den originalen Plättchen, parallel zur Sägefläche.

Wie beschrieben, verloren die originalen gebrannten Plättchen erst einige Tage nach der Ausgrabung ihre Stabilität und verfielen dann in Pulver.<sup>1</sup> Untersuchungen haben gezeigt, dass die zu Calciumoxid verbrannten Plättchen in der feuchten Erde zu Calciumhydroxid umgewandelt wurden. Bei der Ausgrabung und in Verbindung mit Luft trat dann ein erneuter Karbonatisierungsprozess ein.

Bei der thermischen Dissoziation von  $\text{CaCO}_3$  entsteht unter einer Gewichtsabnahme von 44% und einer Volumenabgabe von 13-14% Calciumoxid.<sup>2</sup> Der gebrannte Kalk reagiert mit Wasser unter einer Volumenzunahme von 70% zu Calciumhydroxid und das Gefüge zerfällt.

Die Schwierigkeit liegt nun darin, den komplexen Verwitterungszyklus nachzustellen. Dazu wurden weitere Brandversuche an frischem Fuping County Limestone durchgeführt und ausgewertet.

#### Versuchsreihe Nr. 1:

Eine Bohrkernscheibe wird bei 600°C im Muffelofen 2,5 Stunden gebrannt, die Abkühlung soll langsam innerhalb des geöffneten Ofens stattfinden. Der gleiche Vorgang erfolgt mit weiteren Proben bei einer Brenntemperatur von 800 und 900°C.

Ergebnis:

Das Ergebnis der Testreihe ist in Abb. 3 ersichtlich.

Brenntemperatur 600°C: Textur bleibt erhalten bei einer leichten Entfärbung ins Hellgraue. Auch nach einem Monat an der Luft sind keine weiteren Veränderungen erkennbar.

Brenntemperatur 800°C: Die Textur bleibt erhalten (bei Entnahme aus dem Ofen), und entfärbt sich stark zu weiß. Die ursprünglich dunkelgrauen Schichtungen zeichnen sich nun Rotbraun ab. Nach 2 Tagen ist entlang der Ränder ein feines Craquelée zu erkennen. Am 3. Tag ist ein starkes Rissystem entlang der Ränder, Aufspaltungen entlang der Schichtung und eine Separation vertikal durch das ganze Plättchen zu erkennen.

---

<sup>1</sup> SCHEDER 2001

<sup>2</sup> RITTER et al. 1997

Nach einem Monat an der Luft ist das Plättchen parallel und längs zur Schichtung stark zerklüftet. Der Zusammenhalt ist vollständig aufgelöst, das Plättchen kann nicht mehr angehoben werden.

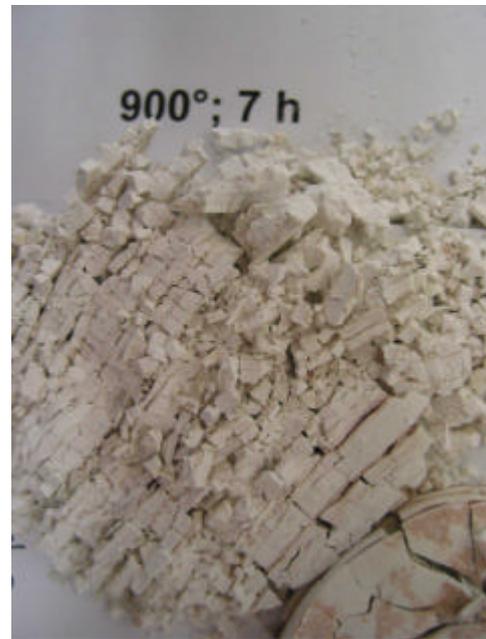


Abb. 3: Versuch zur Herstellung gebrannter Kalksteindummies  
Abb. 4: Detail, gebrannter Dummy

Brenntemperatur 900°C: Das Plättchen entfärbt sich wie bei 800°C, bleibt am ersten Tag nach Entnahme noch stabil. Am folgenden Tag ist ein feines Craquelée entlang der Ränder sichtbar, das sich am 3. Tag deutlich verstärkt. Zudem zeichnet sich eine Auftrennung entlang der Schichtung sowie ein vertikaler Riss ab.

Am 5. Tag zeigt sich ein starker Bröckelzerfall, die Ränder fangen an abzurutschen. Nach einem Monat zeigt sich weitgehend das selbe Schadensbild wie bei dem mit 800°C gebrannten Plättchen.

Probeweise wurde ein Plättchen bei 900°C 7 Stunden gebrannt. Bei der Entnahme aus dem Ofen scheint es, neben vollständiger Weißfärbung, noch strukturell intakt zu sein. Am nächsten Tag wird der Schaden sichtbar, ein Längsriss zieht sich quer durch die Scheibe. Am 3. Tag beginnt ein starker Bröckelzerfall, das Plättchen ist aber noch in seiner Form erhalten. In den nächsten Tagen zerfällt das Plättchen völlig in sehr feine Würfel bis hin zu losem Pulver.

### Versuchsreihe Nr. 2:

Da bei der vorhergehenden Versuchsreihe alle Plättchen zu Steinpulver zerfielen und deshalb nicht für einen Festigungsversuch relevant waren, wurden weitere Möglichkeiten getestet. Dabei wurde versucht, den Einfluss von Feuchtigkeit, Luftabschluss und mechanischem Druck nachzustellen:

Je 2 Plättchen werden bei 800°C und 900°C je 2,5 Stunden gebrannt und bleiben anschließend zum langsamen Abkühlen eine Stunde im ausgeschalteten Muffelofen. Anschließend wurden sie in einem Sandbett luftdicht eingebettet und mit einem Gewicht beschwert (Abb. 5 und 6). Um weiterhin eine abrupte Abkühlung zu verhindern, bleiben die Proben noch 3 Tage bei 50°C im Trockenschrank. Danach wurde das Sandbett mit Wasser befeuchtet und eine weitere Woche abgewartet. Damit die Feuchtigkeit nicht verdunstet, war die Oberfläche mit einer Plastikfolie abgedeckt. Nach einer weiteren Woche wurde diese wieder abgenommen und das Sandbett konnte mit den Proben langsam abtrocknen.



Abb 5: Herstellung der Prüfkörper

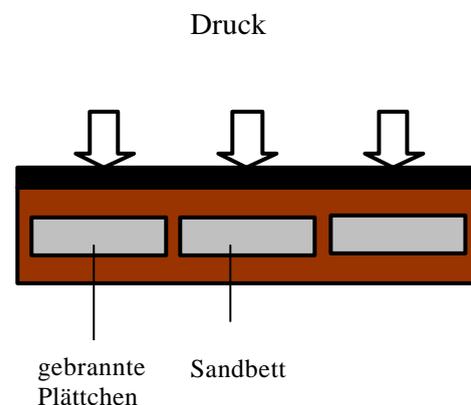


Abb. 6: Schematischer Versuchsaufbau

### Ergebnis:

Nach den 3 Tagen im Trockenschrank wurden die Plättchen nochmals überprüft. Das bei 800°C gebrannte Gestein hat sich vollständig aufgeschiefert oder ist in Würfel zerfallen. Trotzdem schienen die Plättchen nicht völlig „durchgebrannt“ zu sein, im Kern behielt der Stein noch seine ursprüngliche Farbigkeit. Dahingegen haben sich die bei 900°C gebrannten Plättchen durchgehend entfärbt und craqueliert, sind aber in ihrer Form noch weitgehend erhalten.

Das bei 800°C gebrannte Material ist für Festigungsversuche nicht verwendbar und wurde aussortiert. Die restlichen Plättchen blieben im Sandbett, das nun angefeuchtet und beschwert wurde. (Bei direktem Kontakt mit Feuchtigkeit zerfiel das Material unter Wärmeentwicklung sofort zu Calciumhydroxid).

Nach 2 Wochen Feuchtigkeit, Druckeinwirkung und langsamen Austrocknen wurden die Plättchen vorsichtig freigelegt. Der Zustand war überraschend zufriedenstellend und dem originalen Brandschaden optisch sehr ähnlich. Alle Teile blieben in ihrer Form erhalten, obwohl sie von feinen Rissen durchzogen und vom Bröckelzerfall bedroht sind.

Diese Methode diente zur Herstellung mehrerer Dummies (2 Plättchen pro Festigungsmittel), an denen dann die verschiedenen Produkte getestet wurden.

## Materialauswahl und Konzentration

Insgesamt wurden sechs verschiedene Festigungsmittel geprüft, die unterschiedliche Systeme sind in Tab 1. ersichtlich.

Gruppe	Produktname / Zusammensetzung	Hersteller
Kieselsäureester	KSE 300	Remmers
	Funcosil 300E	Remmers
	Funcosil 300 HV	Remmers
Acrylate	Motema Finish X10, Lösungsmittel Xylol 7%, wird in Lsg. geliefert	Interacryl GmbH, Frankfurt
	Paraloid 5%, 10%	Röhm

Tab. 1: Festigungssysteme

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Anwendung von Kieselsäureester (KSE) und dessen Modifikationen sowie Acrylaten.

Besonders wichtig in der Steinkonservierung ist der Kieselsäureethylester (bzw. Tetraethylorthosilikat TEOS oder Orthokieselsäuretetraethylester)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ein siliziumorganisches Monomer aus organischen (Ethylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) und anorganischen Bestandteilen ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Dieses wird als flüssiger Mono-Orthokieselsäureester  $\text{Si}(\text{OR})_4$  in den Stein eingebracht. Für die Bildung eines amorphen Kieselgels, das im Porenraum als eine Art „Stützgerüst“ fungiert, muss Hydrolyse und nachfolgende Kondensation ermöglicht werden.

Die Hydrolyse bei der Bildung von Kieselgel aus Orthokieselsäuretetraethylester (Tetraethylorthosilikat) läuft vereinfacht wie folgt ab: Bei der Reaktion wird durch Wasser der Ester abgespalten, wodurch  $(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$  entsteht. Der dabei resultierende Alkohol verdampft rückstandslos.

Bei der folgenden Kondensation zweier Silanol-Gruppen resultiert - unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  - eine stabile Siloxan-Bindung.<sup>3</sup>

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



<sup>3</sup> SNETHLAGE et al. 2000, S. 5

Bei den modifizierten Produkten handelt es sich um einen elastifiziertes KSE sowie um ein Festigungsmittel mit Haftvermittlern. Bei dem elastifizierten KSE soll die Zusetzung von Weichsegmenten in die Kieselgelstruktur einen weniger spröden und alterungsbeständigeren Film erzeugen. Bei den neu eingesetzten Bausteinen handelt es sich um elastische Polyethergruppen, bei hydrophoben Kieselgelen um Dimethylsiloxan (Abb. 7).

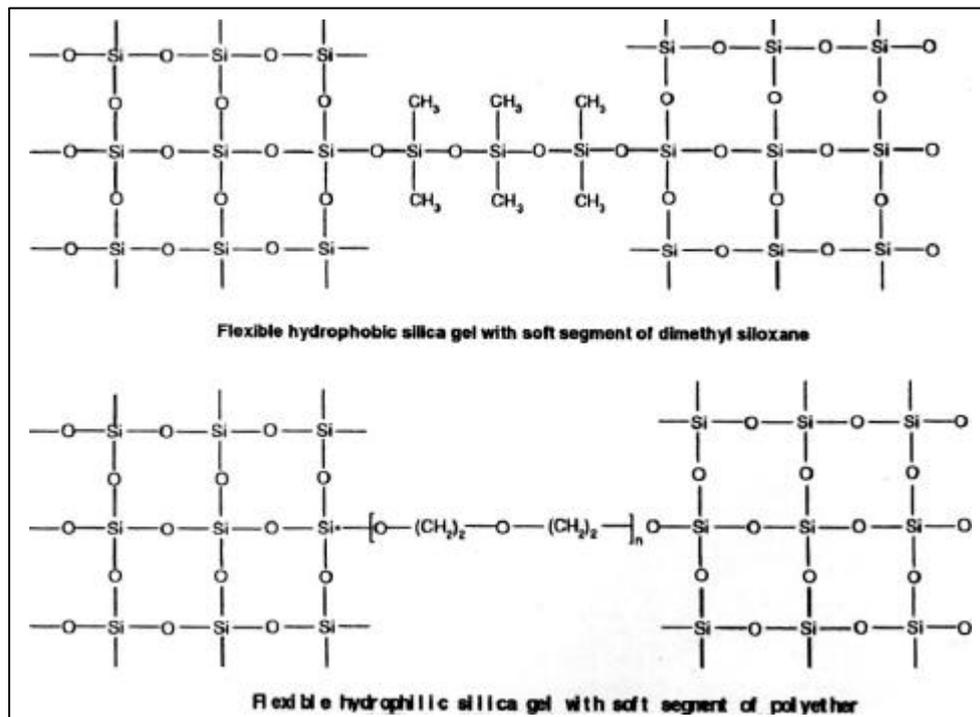


Abb7: Elastifizierter KSE, (SNETHLAGE et al. 2000, S. 11)

Durch die Elastifizierung kann eine stärkere Haftvermittlung, auch zwischen größeren Fugen und Risse erzielt werden.

KSE-Produkte mit Haftvermittlern wurden speziell für calcitische Gesteine (Marmore, Kalksteine), bei denen die herkömmlichen Silikatgele oft keinen ausreichenden Festigungseffekt bewirkten, entwickelt. Warum dies so ist, ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch angenommen, dass es im Zusammenhang mit der gesteinstypischen Oberflächenladung der Mineraloberfläche steht. Phosphathaltige Verbindungen können sich während der Kondensation kovalent in das Silikatgel einlagern und als Haftvermittler fungieren. Durch Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Phosphatgruppen und dem meist positiven Zetapotential der calcitischen Oberfläche kann die Anbindung des Festigungsmittels erheblich verbessert

werden. Allgemein werden Trialkoxysilane mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Polarität verwendet (Abb. 8).<sup>4</sup>

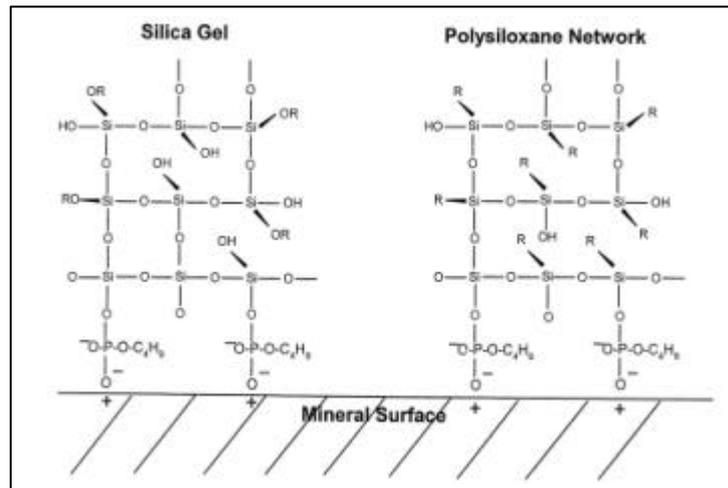


Abb. 8: Elektrostatische Anbindung von Kieselgelen mit Haftvermittlern, (SNETHLAGE 2000)

Der Haftvermittler weist eine Tendenz zur Filmbildung auf. Durch eine direkte Anbindung an die Calzitpartikel und deren Auskleidung werden diese gebunden. Bei einer Tränkung eines zusammenhängenden Panzerteiles ist es möglich, die Drähte mit einem abgestimmten Lösungsmittel nachzubehandeln (durch Sprühen oder kurzes Lösungsmittelbad). Funcosil 300HV kann durch seine Stickstoffanteile im Gestein Farbveränderungen hervorrufen.<sup>5</sup>

Alternativ wird die Festigung mit Acrylharzen untersucht. In vorangegangenen In Situ Restaurierungen wurde zur Festigung und Klebung des Kalksteines Paraloid B27, ein Copolymer aus Methacrylat und Ethylmethacrylat, verwendet. Aufgrund der extremen Klimabedingungen in China, erwies sich u.a. dessen niedriger Glasübergangspunkt (T<sub>g</sub>) als problematisch. Steigt die Temperatur über 38°C wird das Polymer weich und klebrig. Es verliert die Klebekraft und wird zum Staubfänger. Aus diesem Grund wurde nun alternativ ein Acrylharz mit geeigneteren Eigenschaften gesucht. Die Auswahl fiel auf Motema Finish X10, einem Copolymer auf Basis von Butylmethacrylat und

<sup>4</sup> SNETHLAGE et al. 2000, S. 11

<sup>5</sup> BOOS, freundl. mündl. Mittlg., Fa. Remmers

Methylmethacrylat, das in der Kalksteinkonservierung erfolgversprechende Ergebnisse erzielte.<sup>6</sup> Zudem liegt dessen Glasübergangspunkt bei 65°C.

## **Durchführung der Festigung**

### **Einstellung der Tränkungszeit**

Man füllt eine Petrischale mit Festigungsmittel auf und legt sie mit einem saugenden Untergrund (z.B. Zellstoff) aus. Darauf wird ein Steinplättchen so lange gelagert, bis die Flüssigkeit auf der Oberseite durchschlägt. Durch ein mittiges Auftrennen des Plättchens kann die vollständige Durchtränkung überprüft werden. Die Zeit bis das Festigungsmittel durch das Plättchen dringt kann als Richtwert für die spätere Tränkungszeit der Steinplättchen dienen.

### **Festigungsmethode**

Die Einbringung der Festigungsmittel erfolgt idealer Weise durch kapillare Tränkung. Bei lösungsmittelgebundenen Kunstharzen kann durch eine Tränkung im „Lösemittelklima“ eine Rückmigration an die Oberfläche vermieden werden.<sup>7</sup> Die Aushärtung sollte ohne vollständigen Luftabschluss stattfinden. Die Aushärtungszeit beträgt mind. 28 Stunden.

Die Tränkung mit modifiziertem KSE erfolgt in einem mit Ethanol gesättigten, trockenen Klima (<40% r.F.). Damit wird die Hydrolyse während der Tränkung verzögert. Die Tränkungszeit sollte nach 20 Min. abgeschlossen sein. Zur Überprüfung werden die Proben vor, nach und während der Tränkung (nach 10 Min mattfeucht d.h. mit Ethanolplättchen abtupfen) gewogen.

Nach Erreichen der Eindringtiefe müssen die Proben bei einer r.F. von 70-75% mind. 56 Std. gelagert werden. Die Aushärtungszeit beträgt zwischen 6-8 Wochen.

Die Festigung der gebrannten Bohrkernscheiben erfolgt, wie beschrieben kapillar. Dazu werden die Proben 2mm tief in die Tränkungsflüssigkeit gestellt, wobei der Pegel konstant gehalten wird. Damit die Saugfähigkeit der Probenfläche nicht eingeschränkt wird, stehen die Proben auf einem Metallgitter.

---

<sup>6</sup> KOBLSCHKEK 1996, S. 592

<sup>7</sup> HOLTKAMP 1999, S. 36-38



*Abb. 10: Tränkung der gepressten Prüfscheiben*

Die Behandlung des gepressten Mürbmaterials erfolgt ebenfalls kapillar. Die Tränkung wird beendet, sobald die Probe vollständig durchfeuchtet ist. Auf der Oberfläche stehende Flüssigkeit wird umgehend abgetupft. Parallel wird die Tränkungszeit und die Menge des aufgenommenen Festigungsmaterials festgehalten. Es handelt sich um Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern.

## Untersuchungsergebnis

### Eindringverhalten der Festigungsmittel

Alle Produkte zeigten ein gutes Eindringvermögen. Lediglich bei Paraloid 10% zeigt sich, dass die Viskosität zu hoch ist. Alle Festigungsmittel, außer Motema Finish X10 und Paraloid 10%, hatten die Proben in 3 Minuten getränkt. Bei Motema Finish verlängerte sich die Eindringzeit auf 5 Minuten, bei Paraloid 10% auf 10 Minuten. Die aufgenommene Festigermenge bewegte sich zwischen 6,5 und 9 Gramm (Tabb. 2).

Festigungsmittel	Tränkungsdauer	Festigermenge in gr.
Funcosil 300	3 Min.	9,2
Funcosil 300HV	3 Min.	7,7
Funcosil 300E	3 Min.	7,6
Paraloid 5%	3 Min.	7,0
Paraloid 10%	10 Min.	7,6
Motema Finish X10	5,5 Min.	6.6

*Tab. 2: Tränkungsdauer und aufgenommene Festigermenge*

### ***Vorläufiges Festigungsergebnis***

Die vorläufigen Festigungsergebnisse wurden visuell und mit einfachen mechanischen Mitteln überprüft (Tab. 3). Weitere analytische Prüfmethoden stehen noch an.

Prüfung auf	Methode	Erkennung
Festigkeit	Kratzprobe mit Holzspatel	Oberfläche wird bei mäßigen Druck beschädigt
	Abreißtest mit Klebeband	Teile der Oberfläche bleiben am Klebeband hängen
	Abreiben mit der Hand	Kreiden, geringer Abrieb Starker, tiefgehender Abrieb

*Tab. 3: Prüfung auf Festigkeit*

Alle Fragmente konnten weitgehend kapillar getränkt werden. Jedoch setzte sich bei beiden Paraloidlösungen, besonders deutlich bei der 10% Konzentration, eine Glanzschicht an der Oberfläche ab. Die empfindliche Oberfläche erlaubte im Nasszustand keine Abnahme des überschüssigen Festigungsmittels, da abstehende Schuppen sofort am Tuch kleben blieben. Nach der Trocknung von 45 Stunden zeigten sich die Plättchen weitgehend stabil. Durch die konzentrierte Oberflächenanlagerung ist das Festigungsmittel nicht gleichmäßig bis in den Kern der Proben eingedrungen. In diesen Bereichen blieben fragilere Bereiche zurück. Obwohl die Oberfläche bei Kratzprobe und Abreißtest stabil ist, ist die Anwendung wegen des ungleichmäßigen Festigungsprofils nicht zu empfehlen.

Alle mit Funcosil behandelten Probekörper sind nach 6 wöchiger Reaktionszeit stabil, jedoch zeigen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Typen. Die Oberfläche der mit Funcosil 300 behandelten Proben lässt sich mittels Kratzprobe leicht einritzen. Die Ränder zeigen leichten Bröckelzerfall und sind berührungsempfindlich. Abreißtest und Abreiben mit der Hand zeigen eine kreidende Oberflächenbeschaffenheit. Die mit elastifiziertem KSE behandelten Proben scheinen etwas stabiler zu sein, aber auch hier sind die Ränder partiell abgebröckelt. Das vorläufige beste Festigungsergebnis erzielten die mit Haftvermittlern beigesetzten Proben. Die Oberfläche bleibt gegen Kratzprobe,

Abreißtest und Abrieb stabil, störend zeigt sich jedoch der stark verdunkelnde Farbeindruck.

Die mit Motema Finish X 10 behandelten Plättchen zeigten optisch ein sehr gutes Ergebnis. Die Oberfläche blieb farblich und im Glanz unverändert. Auch die erhöhte Stabilität ist nach der Festigung deutlich erkennbar. Ein leichtes Abpudern der Oberfläche könnte durch einen zweiten Festigungszyklus scheitern vermieden werden.

Weitere Qualitätsanforderungen an die Festigungsmaßnahme sind durch Snethlage<sup>8</sup> festgelegt und werden als Bewertungsgrundlage für die laufende Versuchsreihe noch überprüft. In der Auswertung werden die petrophysikalischen Eigenschaften der gefestigten Proben mit dem frischen Steinmaterial verglichen. Analysiert wird die Veränderung der Feuchte-Kennwerte und Festigkeitsparameter. Zum Einsatz kommen dabei Ultraschalluntersuchungen, Ermittlung der Biegezugfestigkeit und des Bohrwiderstandes.

---

<sup>8</sup> SNETHLAGE 1997

## Anmerkung

### Überprüfung der Alkalität des Gesteins

Vor dem Auftrag der Festigungsmittel muss die Restalkalität des Gesteins überprüft werden. Sollte - vor allem im Kern des Gesteins - der gebrannte Kalk noch nicht karbonisiert und noch Calciumhydroxid vorhanden sein, ist bei den mit KSE behandelten Proben mit einer beschleunigten Gelbildung zu rechnen. Eine Festigung würde dann nur in den äußeren Schichten des Gesteins stattfinden. In diesem Fall wäre es denkbar, die vorhandene Restalkalität durch „Auswaschen“ in Wasserbäder<sup>9</sup> oder durch Lagerung in feuchter CO<sub>2</sub> Atmosphäre<sup>10</sup>, zu reduzieren.

### Versuchsdurchführung

Teile verschiedener geglühter Originalplättchen werden zerkleinert und in Wasser angesetzt. Der pH-Wert wird mit Indikatorstäbchen ermittelt.

Von den 15 zubereiteten Proben hatte eine Probe eine Alkalität zwischen 10 und 11, die Restlichen lagen im neutralen Bereich (Abb. 10).



Abb. 10: Überprüfung der Restalkalität

<sup>9</sup> WENDLER, freundl. mündl. Mittlg.

Es ist also davon auszugehen, dass in den meisten Fällen eine vollständige Rekarbonatisierung stattgefunden hat. Vereinzelt kann sich aber vor allem im Inneren der Plättchen noch Calciumhydroxid befinden was zu einer erhöhten Alkalität führt. Da ein hoher pH-Wert die Kinetik und Qualität des Festigungsmittels beeinflusst, muss dies in der Auswahl und Applikation berücksichtigt werden.

## **Bibliografie**

**Holtkamp**, A., Marmorkonservierung - Vergleich ausgewählter Festigungsmittel und Applikationsmethoden an einer Probenreihe aus verwittertem Prieborner-Marmor. Diplomarbeit. FH Potsdam, 1999

**Koblischek**, P. J., Festigung von Denkmälern aus morbiden Marmor vor Ort mit PMMA-Lösungen. In: Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzung. Berichtsband zum Vierten Internationalen Kolloquium. Band 1. Grundlagen Oberflächentechnologie und Natursteine. Techn. Akademie Esslingen, 17.-19.12.1996, 1996. S. 592f

**Ritter**, Matthias; **Kirchner**, Christina, Carbonate. Entstehung in der Natur, Darstellung in der Industrie und Bedeutung, Skript Universität Bayreuth SS 1996 und SS 1997 ([www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie.htm](http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie.htm))

**Scheder** S., unveröffentl. Bericht über Pilotstudie „Kalksteinpanzer aus dem Grabkomplex von Qin Shihuan“, 2001

**Snethlage**, R.olf, Leitfaden Steinkonservierung, 1997

**Snethlage**, Rolf; **Wendler**, Eberhard, Chemical Compounds for Conservation of Naturale Stone, Vorlesungsmanuskript LMU Fakultät Geowissenschaften, 2000

---

<sup>10</sup> SNETHLAGE, freundl. mündl. Mittlg.



## Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie

Sandra Bucher

### Methode

Mittels Quecksilberporosimetrie sollen die Porositätskennwerte des Kalksteines weiter charakterisiert werden. Bei Quecksilber handelt es sich um eine nichtbenetzende Flüssigkeit, die demnach nicht vom Stein kapillar angesaugt wird. Unter Vakuum wird dieses in den porösen Stein gepresst und der benötigte Druck gemessen. Der Druck wird stufenweise erhöht, umso kleiner die Pore umso höher der benötigte Druckaufwand. Ermittelt wird die Größenverteilung der Porenradieneintrittsradien über die Washburn-Gleichung:

$$\Delta p = \frac{2s_o \cos q}{r}$$

$\Delta p$  = Druckdifferenz  
 $s$  = Oberflächenspannung  
 $q$  = Randwinkel  
 $r$  = Porenradius

Ausführlich wird die Methode bei Wesche (1981) beschrieben.

Bei der Messung diente ein Micromeritics Poresizer 9320. Die Ermittlung der Porenradienverteilung erfolgte in 26 Druckstufen von 0,54 bis 29402 psi. Untersucht wurde ungebranntes Originalmaterial eines Kalksteinpanzerplättchens und frischer Fuping County Kalkstein aus dem Steinbruch.

### Ergebnis

Die gemessenen Porenradien liegen bei beiden Proben fast vollständig im Bereich der Mikroporen ( $<0,1\mu\text{m}$ ). Die Messgrenze stellt sich bei  $0,007\ \mu\text{m}$  ein. Der Anteil von Kapillarporen ist äußerst gering. Bei dem frischen Kalkstein sind Poren im Bereich  $0,1\text{-}3\mu\text{m}$  sogar ganz zu vernachlässigen, bei dem originalen Plättchen liegen diese auch nur unwesentlich höher (Abb. 1 und 2). Trotzdem sind beide Diagramme miteinander vergleichbar und sprechen dafür, dass die Proben aus demselben Steinbruch in Fupin County stammen können.

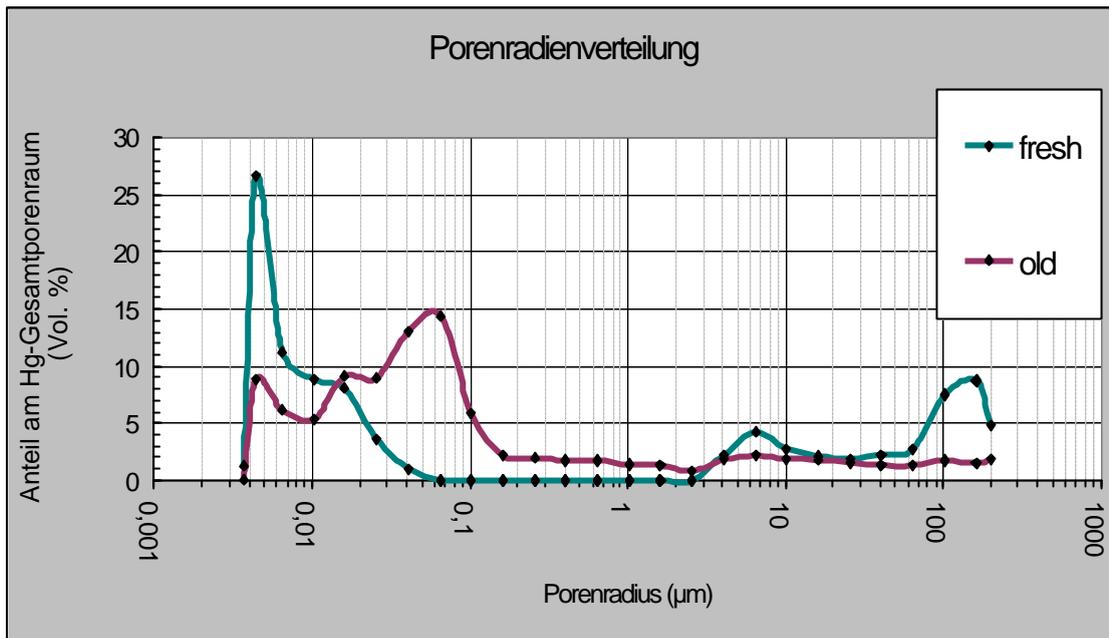
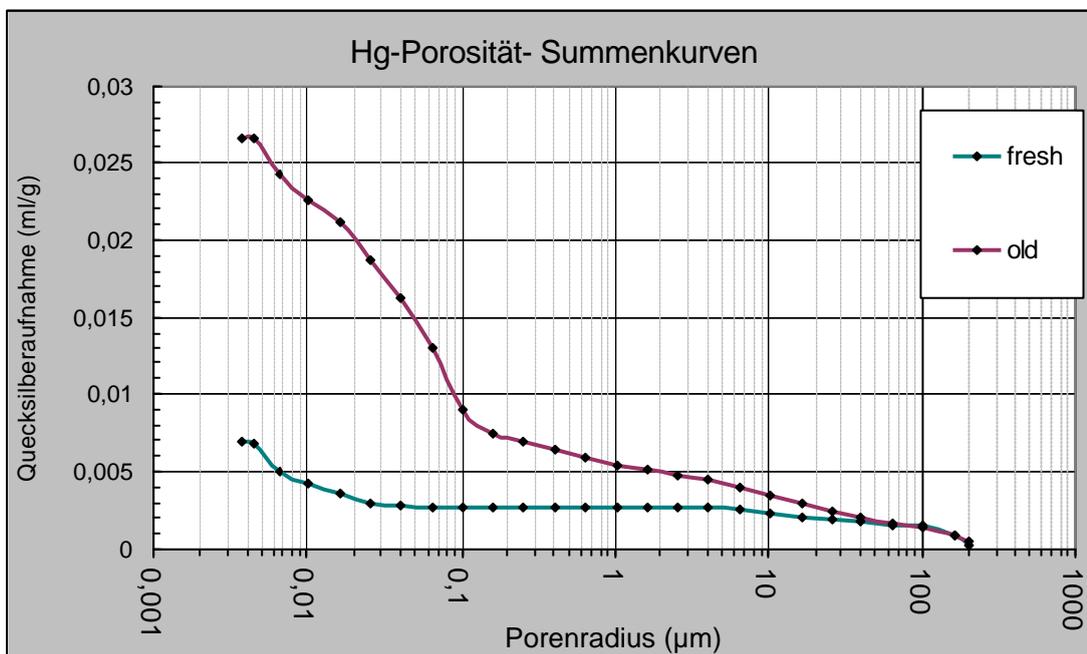


Abb. 1 und 2: Porenradienverteilung



## Bibliografie

WESCHE 1981: K. Wesche, Baustoffe für tragende Teile, Wiesbaden 1981

## Analyses of composition, corrosion products and pigments of the bronze birds from pit 0007 – summary of results 2002 and 2003

Catharina Blaensdorf

In 2003 a series of samples from the bronze birds (pit no. 0007) have been examined in Munich. A series of nine cross section was analysed with SEM-EDX in April 2003.<sup>1</sup> A second series of nine unmounted samples could be examined with XRD in November. Though the origin of the samples partly could not be determined<sup>2</sup>, the results of altogether 25 samples since 2002 allow to draw preliminary conclusions on the used materials and the corrosion products of the bronze.<sup>3</sup>

### 1. Composition of the metal

The composition of the metal could be determined on two samples, that probably come from two different birds (see table 1). Below thick layers of corrosion, smaller areas of non-corroded metal had been retained. The semi-quantitative analyses reveal that the alloy is a tin bronze with 7-8 % tin and a very low amount of lead (<0.3 %) which probably was not added intentionally. Other trace elements are iron (c. 0.4 %) in sample P7T1 3/02 and zinc (< 0.7 %) in sample P7B12-003.

A microscopic investigation on the cross section P7T1 3/02 revealed that this particle had received an intensive surface treatment, either due to the production process (forging) or to mechanical or thermal shock caused by the destruction during the arson in the antique times (fire in the pits; birds being knocked over and kicked into the water basin).<sup>4</sup>

sample no.	results (semi-quantitative)
cross section P7T1 3/02	Cu: 92 % Sn 8 % Pb < 0.3 % Zn < 0.7 % (Pb, Zn below detection limits of SEM-EDX in BLfD)
P7B12-003	<i>medium excitation:</i> Cu: 93.0 % Sn: 6.64 % Fe: 0.40 %
	<i>excitation for heavy elements:</i> Cu: 90.4 % Sn: 8.67 % Fe: 0.51 % Pb: 0.43 %
	<i>average:</i> Cu: 91.7 % Sn: 7.65 % Fe: 0.45 %

Table 1: Composition of alloy of two of the bronze birds

<sup>1</sup> Analyses performed by Klaus Rapp, Munich

<sup>2</sup> The samples have been taken in the pit and from at least two birds that probably are cranes (and a goose ?). Especially for the cross sections, the spots where the samples had been taken, could not be reconstructed.

<sup>3</sup> More examinations are recently carried out by Dr. S. Greiff in the Roman-Germanic Central Museum Mainz on samples from the 14 bronze geese and swans that are going to be restored in the Archaeological Institute in Xi'an.

<sup>4</sup> See report by Martin Mach, Aug. 2003, on the determination of the composition of the metal core in sample P7T1 3/02.

The content of Cu, Sn and Pb in the bronze alloy are published in Chinese reports for different bronze objects from the pits of Qin Shihuang's tomb, i.e. the bronze chariots, weapons from pit no. 1 and some samples from the connection wires of the stone armours. The results can be summarised as follows:

	<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
<i>bronze chariots</i>			
chariot no. 1 from...to	83.02-96.93	3.30-15.16	0.06-2.04
chariot no. 2 from...to	82-86	8-13	0.12-3.76
horses, chariot no. 1	83-89	10-15	0-0.3
horses, chariot no. 2		6	< 1
spokes of wheel and chariot box	82-86	13.6	0
arrows	85.5	13.8	0.8
umbrella "fabric"/roof of chariot box, "wire" for manes	89-90	8.2-10.8	1.25-1.5
draw bar, chariot no.2	82-86	6.5-11	1.2-3.7
cross bow, shield, various smaller parts	90-93	6-8	max. 0.1
parts of wheel and bottom of chariot	88-95	5.2-9	0
reins	92	7.6	max. 0.5
axis	93.5	6.5	0
<i>weapons</i>			
0205 spear head	79.42	13.60	0.75
01400 arrow head	78.88	14.04	5.88
01399 sword	76.32	18.02	0.17
287 sword, surface	71	31	0.20
inside	73	21.4	
01411 arrow head, surface	57-66	27-32	up to 12
inside	ca. 87	11-17	up to 5.8
<i>connection wires</i>			
analyses from 1999	92	4.4-4.8	max. 0.24
analyses from 2000	up to 99	below 1	

Table 2: Compositions of bronze alloys of the bronze chariots<sup>5</sup>, bronze weapons found in pit no. 1<sup>6</sup> and the connection wires of stone armours<sup>7</sup>

Many parts of the bronze chariots have a tin content of 8-13 %. The weapons from pit no. 1, that came from real use in the Qin army, have a higher amount of tin of over 13-20 % (examinations from the 1970's), with a very high amount of over 20 –30% for the arrow heads. The wires from

<sup>5</sup> Analyses on bronze chariots, in: Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang and Archaeological Institute of Shaanxi Province: *The bronze chariots and Horses unearthed from the Qin Shihuang mausoleum – an excavation report* (in Chinese), Beijing 1998, vol. 1, p. 240-244. – Different methods of analyses have been used for the two chariots and the single parts of them. Therefore differences in the results could also be linked to the used method.

<sup>6</sup> Analyses on weapons from pit 1, in: Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang and Archaeological Institute of Shaanxi Province: *Qin Shihuangling bingmayongkeng. Yi hao keng fajue baogao 1974-1984* (Excavation report of pit no. 1, 1974-1984, in Chinese), Beijing 1988, p. 341ff.

<sup>7</sup> Analyses on connection wires of Stone armours from pit K9801, in: Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang and Archaeological Institute of Shaanxi Province: *Archaeological Report on the Work on the Mausoleum of Qin Shihuang* (in Chinese), Beijing 2000, p. 239.

the bronze armours have a high proportion of copper (92-99 %), making them more elastic. This was necessary because they had to be bent.

The composition of the bronze birds is equivalent to historical bronzes from Europe with a medium high tin content (5-10 %). According to this classification, for a bronze alloy (more than 60 % Cu), the tin contents can be characterised as:

low tin content	1-5 %
medium tin content	5-10 %
high tin content	10-20 %
very high tin content	more than 20 %

With rising the tin content, the alloy gets harder, but also more brittle. Yang Hong<sup>8</sup> gives some analyses for weapons and bronze objects from the Western Zhou Dynasty (1045-771 BC) when metallurgy and casting techniques had been already very well developed. Pure tin and lead could be obtained from ores. Investigations carried out on different kind of weapons show contents of copper of 82-94 %, tin of 10-14 % and lead of up to 2.1 %.

The earliest theory about alloy compositions can be found in the *Kao gong ji* (The Artificers' Record) from the Spring and Autumn Period (770-481 BC), where the "six formulas of the State Qi" are given for bronze alloys:

	ratio copper : tin	Cu	Sn
bells and tripods	5:1 - 6:1	83.3-86.0	14.0-16.7
axes	4:1 - 5:1	80.0-83.0	17.0-20.0
dagger-axes and halberds	3:1 - 4:1	75.0-80.0	20.0-25.0
broadwords	2:1 - 3:1	66.7-75.0	25.0-33.3
chopping weapons and arrowheads	3:2 - 5:2	60.0-71.0	29.0-40.0
mirrors	3:2 - 1:1	50.0-60.0	40.0-50.0

Table 3: The "six formulas of State Qi" for Cu-Sn-ratios for bronze alloys, reported in *Kao gong ji*<sup>9</sup>

These formulas can be seen as a guide line of this time and could be adjusted according to the individual needs.

Analyses show that in the middle of the Eastern Zhou dynasty, bronzes of different tin content could already be combined, as for a sword where the back had a tin content of about 15 %, while the two blades and the tip had a tin content of little over 20 %. In this way, flexibility and hardness could be combined.

Detailed information about Qin bronzes could not be found yet, but more analyses will be carried out in the coming years, especially in the Archaeological Institute.

<sup>8</sup> Yang Hong, *Weapons in Ancient China*, New York 1992, S. 65f.

<sup>9</sup> Yang Hong, *Weapons in Ancient China*, New York 1992, S. 66

## 2. Composition of the pigment layer(s)

The five samples examined in Germany might come from different birds. Three have been described as white (B-003/02, P7B25-005 and P7B25-008) and one as pink from a feather of a bird (long pinion of a crane's wing (?); cross section P7T1 002/02). The fifth sample contains a double layer of light green colour which was identified as pigment layer only by its structure (P7T1 003/02).

The results of the investigations show that the main component of the pigment layer is **bone white (hydroxylapatite)**. With PLM or SEM the porous layer structure of the bone particles is still very well visible.

In a from the chest of crane no. 25, bone white with an addition of **Han Purple** (Chinese Purple) and also some **Han Blue** (Chinese Blue) was determined (P7B25-005). Though the sample has been described as pink, no red was found.

Particles of **charcoal black** are mostly present and can be part of the paint layer as well as parts of the burnt wooden construction of the pit.

Two of the samples are not white but green. In cross section, the layer appears homogenous and light green without recognisable particles (P7T1 003/02). Microscopic investigations and EDX reveal that the layer nevertheless consists of bone white. The particles have been stained by a copper salt solution which has crystallised inside cracks of the layer. Greenish and bluish copper salts have penetrated the porous bone white particles and crystallised there, visible holes inside the particles now appear green or blue. From the copper salts malachite and digenite (copper sulfide) could be identified.

<i>sample no.</i>	<i>description</i>	<i>PLM</i>	<i>other methods</i>
B-003/02	white polychromy	- bone white, very fine - 1 blue particle <sup>3</sup>	61 % hydroxylapatite, 27 % malachite, 12 % quartz
P7B25-005 PP L 117	chest of bird no. 25, white pigment layer >> composition ?	- bone white - Han Purple - Han blue (few) - charcoal black	XRD: hydroxylapatite (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)) quartz
P7B25-008 PP L 119	similar sample P7B25-006 >> white pigment ?	- bone white, some stained bluish - blue and green copper salts - charcoal	XRD: malachite digenite (CuS) quartz
cross section P7T1 002/02	pink polychrome feather of bird; compact white without visible particles, some black included; green corrosion products on top and below		SEM-EDX: Ca, P > bone white
cross section P7T1 003/02	green, fine structured layer, above that green in various structures and colours, mixed with charred wood, on top and on bottom yellow-brown soil	charred wood particles with visible cell structure; cells are filled with green corrosion products	SEM-EDX: light green layer: Ca, P, Cu > bone white, stained by copper salts dark green: Cu (light copper salts, no heavy elements as Cl, S)

Table 2. Analyses of polychromy of the bronze birds

The polychromy of the bronze birds is retained only in smaller areas. The samples are said to come from two of the cranes (bird no. 12 and 25). The crane no. 25, being discovered a little away from the others, was one of the few birds that still exhibited an almost complete pigment layer during excavation.

There are different kinds of cranes living in China. It is not known yet which kind should be depicted in the bronze birds, but it can be supposed that it is one of the tall species. All these species are not purely white. As all burial objects found so far, had been painted very realistically, probably the bronze birds had been painted in the colours of the natural, living birds. Therefore, it can be expected to find more and other colours on the various parts of the birds.

### 3. Corrosion products

Different corrosion products have been identified on ten samples. Components and quantity vary from sample to sample. Red corrosion layers directly on the metal surface consist of cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). On top, there are layers of different copper salts. Copper carbonates have been found most frequently: **malachite**, sometimes mixed with **azurite**, but there are also copper chlorides (**atacamite** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), **paratacamite** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) and **nantokite** ( $\text{CuCl}$ )) and copper sulfates (**brochantite** ( $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6/\text{SO}_4]$ ) and, in one sample, copper sulfide (**digenite** ( $\text{CuS}$ )).

The dependence on environment conditions has to be investigated.

### 4. Remnants of white material

Two samples investigated in 2002 and 2003 come from a thick, hard white material which has been found on top of the charred wooden beams and around bird no. 25 (cross section P7T1 005/02, P7B25-006).<sup>10</sup> This layer consists of **kaolin** which has been sintered at temperatures of at least 1100 °C (i.e. the kaolin has been transformed into porcelain); as minerals cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) and mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) could be identified.

sample no.	description	results
cross section P7T1 005/02	thin white layer with some yellow, thick white layer with a lot of black in distinct layers according to Rong Bo: rustily bronze bird sample (pink and white), very hard	SEM-EDX: yellow layer: Ca > Ca CO <sub>3</sub> . white layer: Al, Si + small amount of K, Ca, Ti, Fe > kaolin dark streaks: remains of microbiological activity ?
P7B25-006 PP L 118	hard white material which comes from the top of the charred wooden beams and around bird no. 25; excavated in Nov. 2002	PLM: like kaolin, but more solid appearing particles with higher relief  XRD: cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ), mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), quartz, calcite >> fired kaolin ("porcelain")

Table 3: Analyses of white layer from pit no. 7.

<sup>10</sup> Up to now, it is not clear where this white layer comes from and what it could have been originally.

## Appendix 1:

### Investigation of a single material sample: "Crane, sample # P7T1 3/02"

Martin Mach

#### I. Description of sample

The sample, a pea-sized strongly corroded metal fragment was handed over to our laboratory by Mrs. Catharina Blänsdorf, conservator-restorer here at the Bavarian State Department of Historical Monuments (in German: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege). When we received the sample, it had already been embedded in artificial resin and prepared for metallographic investigation.

#### II. Objectives

Alloy characterization, discussion of metallographic cross section.

#### III. Results

##### a) 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)<sup>11</sup> Though the alloy composition was not strictly homogeneous it can be characterized 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.

#### IV. Discussion

The alloy is a typical cast tin bronze with about 8% tin and no further intentionally added alloy elements (no zinc and no lead). The tin content is similar to the average tin content used for art castings all over Europe during the last centuries (typical high tin content in Europe: 11-12%, typical low content 4 to 6%).

The metallographic cross section (fig. 1 and fig. 2) 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, Cu<sub>2</sub>O) which look brown in plain daylight and blood red in the polarized light are well crystallized, a fact which might also be interpreted as an indication for a considerable age of the sample.

---

<sup>11</sup> Standard "Rg7" provided by Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin, Germany.

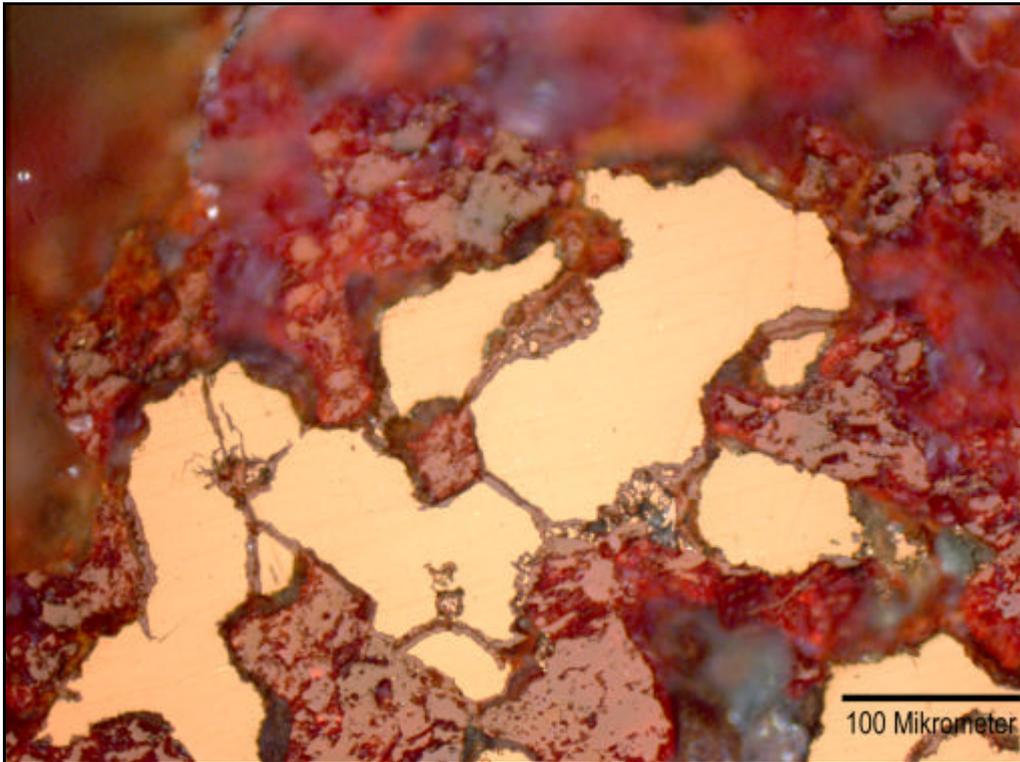
**b) Evaluation of cross section**

Fig.1: Metallographic cross section of sample. Typical detail. Light microscope, crossed Nichols. (For a short discussion see section IV)

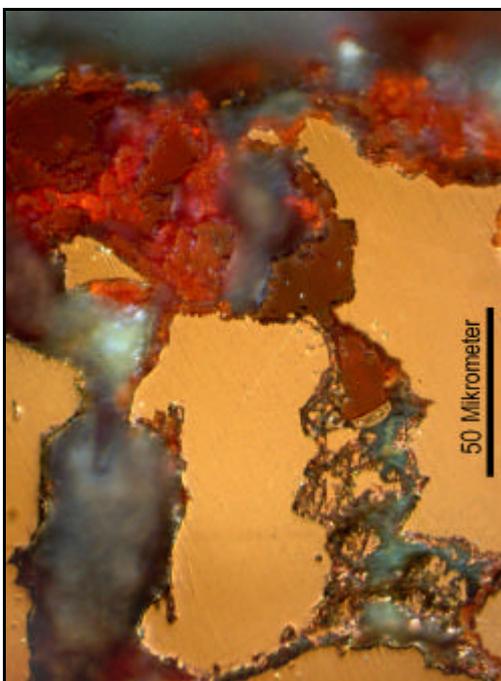


Fig. 2: Metallographic cross section of sample. Typical detail. Light microscope, crossed Nichols.

## Appendix 2:

### Investigation on composition of polychromy of bronze birds on cross sections 2002

SEM-EDX, Klaus Rapp, LMU Munich, 2003/08/18

Examined samples: 003/02, 002/02, 005/02 – composition of white polychromy and "light green" layers

#### P7T1, sample 003/02

The sample consists of light and dark green corrosion products with embedded black particles. Some of them can be clearly recognised as charred wood particles. On a larger particle the cell structure including the annual rings are still visible, the lumina are filled with copper corrosion products (fig. 1).

The top (?) is covered with brown soil. Below the corrosion products, there is a very compact, light green layer with a well-defined surface (fig. 2). Small almost white particles can be found in the light green "matrix". It is a double layer with a dark green zone in-between. The dark green also seems to have penetrated into cracks of the light green layer.

The structure of the layer indicated that it could be a paint layer, but the colour seemed to be unusual.

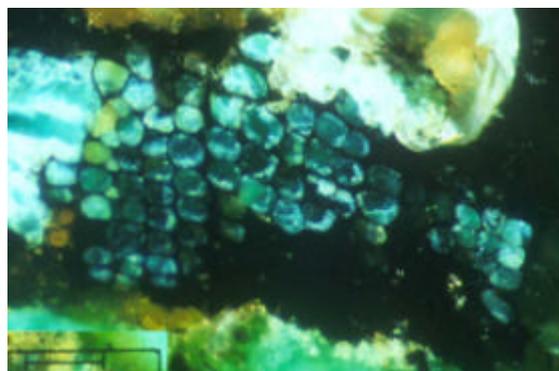


Fig. 1. Cross section 003/02, charred wood, scale = 50  $\mu\text{m}$



Fig. 2. Cross section 003/02, light green layer

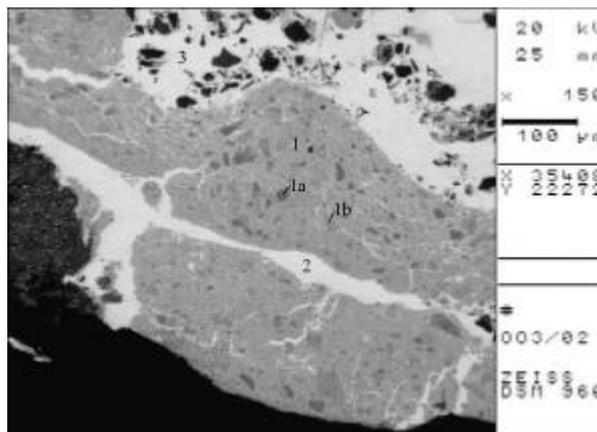


Fig. 3. SEM-RE, 150x

The numbers mark the position of the measurements

#### Results of SEM-EDX

The measurements on different spots gave the following results (see fig. 3):

- (1) light green, upper layer: Ca, P, Cu > bone white (apatite) with copper-containing corrosion product
- (1a) defined particle, white in VIS, black in SEM: Ca, P, no Cu > still intact bone white particle
- (1b) particle, greyish in SEM: Ca, P, Cu: a detailed photograph shows a bone white particle that is streaked with whitish appearing, copper salt (see fig. 5).
- (2) dark green dividing layer in-between the light green layers, appearing white in SEM: Cu > light copper salt as  $\text{CuCO}_3$ , copper acetate ? or ???
- (3) very dark green layer on top of the light green, containing large amounts of charred wood particles: Cu (light appearing matrix); black spots: charcoal

The light green layer is a paint layer. Its original colour had been white, the pigment is bone white (apatite). The layer seems to consist of a very compact, not-structured matrix which is completely and evenly stained green today and distinct particles which appear white in VIS and dark in SEM. These particles consist of bone white and contain little or no copper.

In detail, the light green layer is streaked with “rivers” of the dark green copper salt, which has penetrated the layer and stained it green (see fig. 4). The visible bone white particles often exhibit the typical pore and streak structure caused by their biological origin. The voids inside the particles are more or less filled with copper salts (see fig. 5).

The copper salt itself could not be identified definitely, but it must be a “light” salt without heavy elements (no Cl, S).

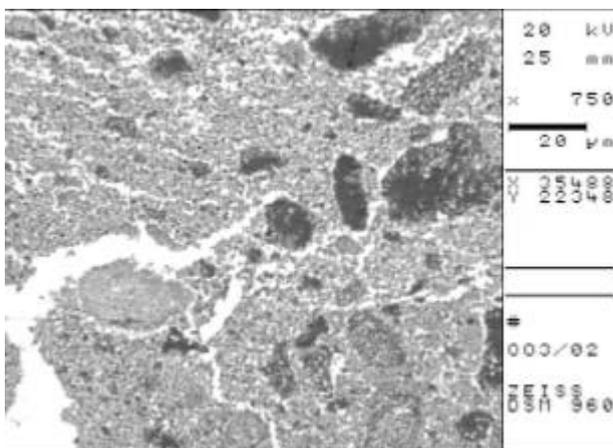


Fig. 4. Detail of light green layer with “rivers” of copper salt streaking the matrix and more or less dark appearing bone white particles

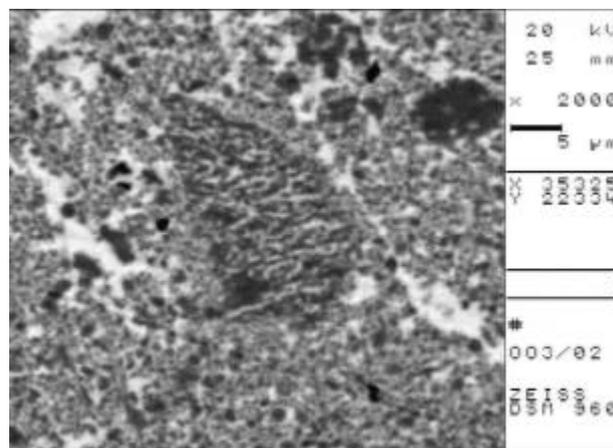


Fig. 5. Bone white particle with streaks of copper salts

#### P7T1, sample 002/02

The sample consists of a very compact white pigment layer. Along the edges, it is covered with green corrosion products and on two areas it seems to be stained light green.

#### Results of SEM-EDX

The white layer consists of bone white (Ca, P) with a very low content of copper. In detailed observation particles are visible in the matrix which exhibit the typical streaky hole structure. In contrast to 003/02, in this cross section the particles appear lighter than the matrix. (the matrix in 003/02 is stained by copper salts and therefore lighter than the particles).

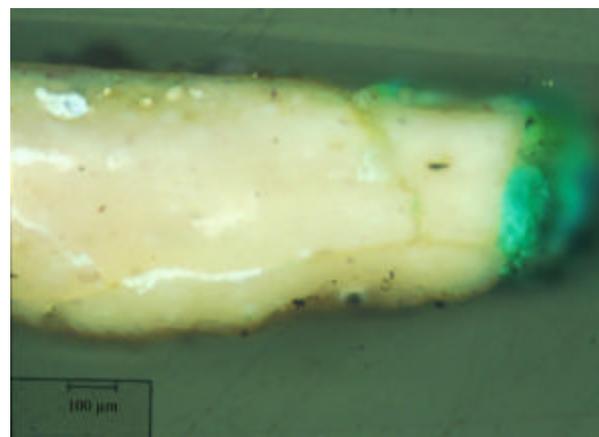


Fig. 6. Cross section 002/02

#### P7T1, sample 005/02

The sample consists of a rather thick whitish particle. The cross section shows a thick greyish-white layer with a fine sheeted or streaked structure and oriented appearing elongated black spots. There is one single greyish-blue bigger particle embedded. The thickness of the greyish-layer is about 1.9 cm.

On top of it (or below ?), there is a yellowish white layer which is slightly discoloured from adhering soil.

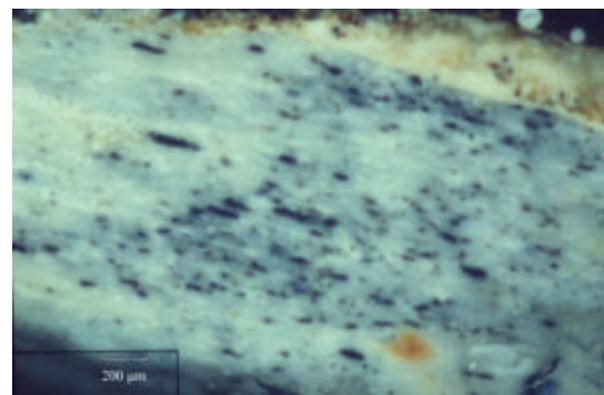


Fig. 7. Cross section 005/02

### Results of SEM-EDX

The *yellowish-white layer* merely contains Ca, it consists of  $\text{CaCO}_3$ .

The *greyish-white layer* contains mainly Al, Si, with smaller amounts of K, Ca, Ti, Fe, it consists of kaolin. There are some zircon crystals in the layer, probably the single bluish particle visible in the cross section also is a zircon.

There is detectable differences between the greyish and the white streaks or layers inside the thick layer. There might be a difference in density. Maybe the streaks are also due to the use of a slightly greyish kaolin.

The *black spots* are almost invisible in the SEM and consist of the same material as the surrounding area. At higher magnifications the black appearing spots reveal as areas of lower density (SE, fig. 8) or even small cavities in the surface (RE, fig. 9).

In one area of the cross section, a sample had been taken for determination with PLM. Inside this damage, a black spot revealed as a cavity filled with organic structures (fig. 10 and 11).

There seems to be no black particles present. However, the slide preparation for PLM shows fine black particles without an obvious organic origin.

It is not clear if the black should be regarded as black colorant or if it originated from organic deterioration processes.

Details from cross section 005/02

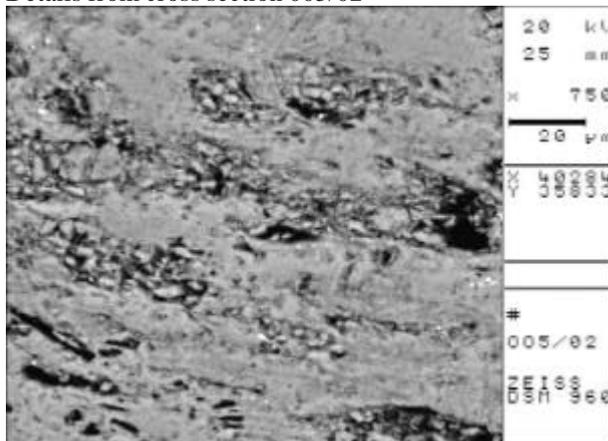


Fig. 8. 750-SE

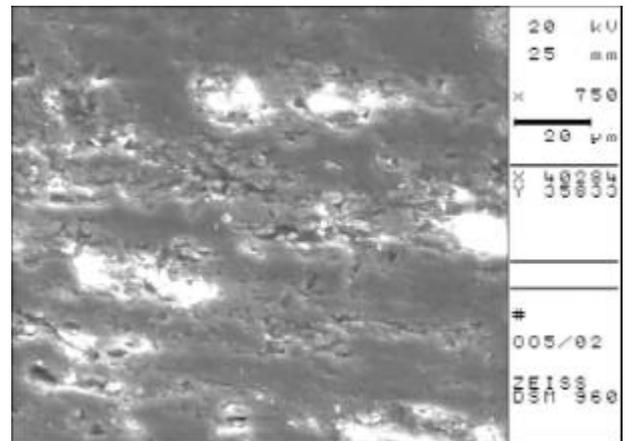


Fig. 9. 750-RE

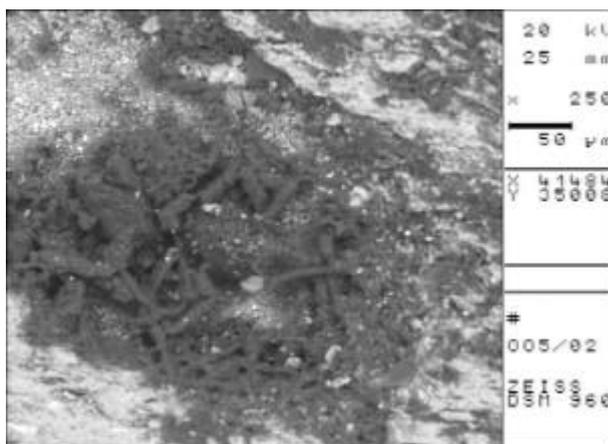


Fig. 10. Black spot inside the hole from taking a sample. 250-SE

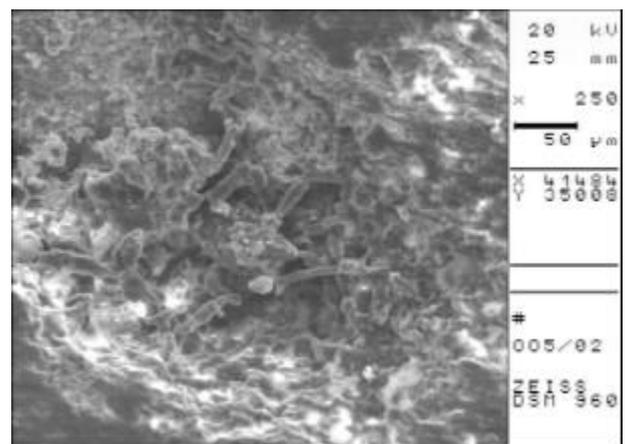


Fig. 11. 250-RE

### Appendix 3: Survey of samples and results 2002-2003

sample no.	description	analysis with PLM	XRD / RFA	SEM-EDX
B-001/02 PLM prep. no. 11 <i>Feb. 2002</i>	blue particle in the green corrosion	- azurite (?) <sup>3</sup>		blue particle with green spots: blue: azurite, green (needles) brochantite <sup>2</sup>
B-001/02 PLM prep. no. 14 <i>Feb. 2002</i>	green particle from the corrosion material	- green and green blue, n>1.662: malachite ? <sup>3</sup>	semi-quantitative: 68 % cuprite, 20 % brochantite, 9 % atacamite, 3 % malachite <sup>1</sup>	red layer: Cu <sub>2</sub> O, interspersed with brochantite and atacamite, containing Cu, Sn (3-4 %), completely corroded, green layer next to red: brochantite (Cu <sub>4</sub> [(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ]), green layer, central area: atacamite (Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl) black needle: cuprite (Cu <sub>2</sub> O) covered with black tenorite (CuO) <sup>2</sup>
B-002/02 PLM prep. no. 15 <i>Feb. 2002</i>	green powder from corrosion of bird	- green-brown rounded particles; bluish green fibrous particles, n > 1.662 - brown to black (iso ?, charcoal ?) <sup>3</sup>	semi-quantitative: 65 % malachite, 25 % quartz, 8 % orthoclas, 2 % muscovite <sup>1</sup>	Cu, O, C > malachite; (needles, fibrous particles and clusters of rounded particles: same result; number of OH-groups influences colours) <sup>2</sup>
B-003/02 PLM prep. no. 9 <i>Feb. 2002</i>	white polychromy	- bone white, very fine - 1 blue particle <sup>3</sup>	semi-quantitative: 61 % hydroxyl-apatite, 27 % malachite, 12 % quartz <sup>1</sup>	
B-003/02 PLM prep. no. 10 <i>Feb. 2002</i>	green particle adhering to the white	- malachite <sup>3</sup>		
B-004/02 PLM prep. no. 16 <i>Feb. 2002</i>	mixture of green and blue	rounded, blue and green, n> 1.662, CF: no red: does not look like azurite <sup>3</sup>	semi-quantitative: 70 % azurite, 23 % quartz, 7 % albite <sup>1</sup>	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) a. o. (no detailed analyses) <sup>2</sup>
cross section P7T1 001/02	Rong Bo: rustily bronze bird sample (blue) CB: blue with visible dark blue particles, soil >> composition of blue			
<i>April 2003</i>				
cross section P7T1 002/02 <i>April 2003</i>	Rong Bo: pink polychrome feather of bird; CB: compact white without visible particles, some black included; green corrosion products on top and below >> composition of white layer, black particles ?			Ca, P > bone white <sup>4</sup>

<i>sample no.</i>	<i>description</i>	<i>analysis with PLM</i>	<i>XRD / RFA</i>	<i>SEM-EDX</i>
cross section P7T1 003/02  <i>April 2003</i>	Rong Bo: soil and carbon; carbon wood mixed polychrome pigment and soil or corrosion products CB: green, fine structured layer, above that green in various structures and colours, mixed with charred wood, on top and on bottom some yellow-brown soil >> composition of green layer ?	charred wood particles with visible cell structure; cells are filled with green corrosion products		light green layer: Ca, P, Cu > bone white, stained by copper salts dark green: Cu (light copper salt as carbonate or acetate (no heavy elements as Cl, S) <sup>4</sup>
cross section P7T1 004/02  <i>April 2003</i>	Rong Bo: rustily bronze bird sample (blue), very hard; surface of a bird; CB: blue with visible big blue particles; next to green with large green particles >> composition of blue and green particles ?			
cross section P7T1 005/02  <i>April 2003</i>	Rong Bo: rustily bronze bird sample (pink and white), very hard; CB: thin white layer with some yellow, thick white layer with a lot of black in distinct layers >> composition and structure of white	- kaolin ?		yellow layer: Ca > Ca CO <sub>3</sub> . white layer: Al, Si + small amount of K, Ca, Ti, Fe > kaolin dark streaks: remains of microbiological activity ? <sup>4</sup>
cross section P7T1 1/02, <i>April 2003</i>	chips from drilling			
cross section P7T1 4/02, <i>April 2003</i>	same as P7T1 1/02			
cross section P7T1 2/02  <i>April 2003</i>	Rong Bo: dark-grey layer (probably corrosion products mixed with charred wood particles) and cuprite layer (probably original cuprite layer); CB: metal part on the bottom of sample, above layers of red cuprite; green corrosion products mixed with charred wood particles, on top brown (soil ?)			
cross section P7T1 3/02  <i>April 2003</i>	Rong Bo: it is bronze. it comes from the soil-mineral of the cuprite with corrosion in pit no 7 CB: metal with corrosion, cuprite forming on the metal >> compare with original cuprite	microscope (Mach): surface has been treated mechanically, visible cuprite probably corrosion		Cu: 92 % Sn 8 % Pb < 0.3 % Zn < 0.7 % (Pb, Zn below detection limits of SEM-EDX in BLfD) <sup>5</sup>
P7B12-001  <i>Nov. 2003</i>	edge of inner lacuna in fractured neck of bird no. 12 (swan ?); excavated in Nov. 2002; metal piece with brown surface >> composition of metal ?			
P7B12-002  <i>Nov. 2003</i>	edge of inner lacuna in fractured neck of bird no. 12; excavated in Nov. 2002; metal piece >> composition of metal ?			

<i>sample no.</i>	<i>description</i>	<i>analysis with PLM</i>	<i>XRD / RFA</i>	<i>SEM-EDX</i>
P7B12-003 <i>Nov. 2003</i>	edge of inner lacuna in fractured neck of bird no. 12; excavated in Nov. 2002; chips from metal drilling >> composition of metal ?			semi-quantitative: medium excitation: Cu: 93.0 % Sn: 6.64 % Fe: 0.40 % excitation for heavy elements: Cu: 90.4 % Sn: 8.67 % Fe: 0.51 % Pb: 0.43 %
P7B25-004 <i>Nov. 2003</i>	edge of inner lacuna in fractured neck of bird no. 25; excavated in Nov. 2002; metal pieces with blue and green corrosion products on surface, sampling by micro-drilling >> composition of corrosion products ?			malachite azurite quartz
P7B25-005 PP L 117 <i>Nov. 2003</i>	chest of bird no. 25, excavated in Nov. 2002 white pigment layer >> composition ?	- bone white - Han Purple - Han blue (few) - charcoal black		hydroxylapatite (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)) quartz
P7B25-006 PP L 118 <i>Nov. 2003</i>	hard white material which comes from the top of the charred wooden beams and around bird no. 25; excavated in Nov. 2002 >> composition	- white: probably kaolin (?) - fine charcoal		crystalite (SiO <sub>2</sub> ) mullite (Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> ) quartz calcite >> fired kaolin (porcelain)
P7B25-007 <i>Nov. 2003</i>	protuberant part of the top of left wing and chest of bird 25; excavated in Nov. 2002			cuprite (Cu <sub>2</sub> O) nantokite (CuCl) atacamite (Cu <sub>7</sub> Cl <sub>14</sub> (OH) <sub>10</sub> x H <sub>2</sub> O)
P7B25-008 PP L 119 <i>Nov. 2003</i>	similar sample P7B25-006 >> white pigment ?	- bone white, some particles are stained bluish - blue and green copper salts - charcoal		malachite digenite (CuS) quartz
P7B25-009 <i>Nov. 2003</i>	bird 25, excavated in Nov. 2002; white and green; green corrosion products which have developed after mechanical cleaning >> corrosion products			paratacamite (Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl) atacamite (Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ) cuprite (Cu <sub>2</sub> O) quartz nantokite (CuCl)

1 XRD, RFA (Tucic), Feb. 2002

2 SEM-EDX (Rapp), Feb. 2002

3 PLM (Blänsdorf), sample no. PP L are samples for microscopic determination

4 SEM-EDX (Rapp), Aug. 2003

5 SEM-EDX (Mach), May 2003

6 XRD, RFA (Tucic), Nov. 2003



**Bericht über die Dienstreise nach China, 17. bis 31. März 2003**

Besprechungen zur Fortführung des Projektes und zur Ausstellung 2006 in Bonn

Catharina Blänsdorf

*Teilnehmer von Seiten des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege:*

Herr Generalkonservator Dr. Egon Greipl  
Herr Prof. Dr. Rolf Snethlage, Projektleiter  
Herr Dr. Chen Ganglin, Übersetzung  
Frau Catharina Blänsdorf

*Teilnehmer der dt. Delegation:*

Herr Dr. Wilfried Matanovic, BMBF, Leiter des Referats Kunst und Sport in der Bildung  
Herr Dr. Heinz Thuncke, DLR Bonn, Projektträger des BMBF Geisteswissenschaften  
Herr Dr. Konrad Weidemann, Generaldirektor des Römisch-Germanischen Nationalmuseums Mainz (RGZM)  
Herr Prof. Dr. Falko Daim, Wien (designierter Nachfolger von Herrn Weidemann)  
Herr Dr. Susanne Greiff, Projektleiterin für China-Projekt, RGZM  
Herr Dr. Wenzel Jacob, Direktor der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland (KAH) Bonn  
Frau Henriette Pleiger, Projektleiterin, KAH Bonn  
Herr Prof. Dr. Manfred Koob, TU Darmstadt, Fachgebiet Informations- und Kommunikationstechnologie in der Architektur  
(Frau Dr. Karin Korn-Riedlinger, BMBF, Referat Asien, Ozeanien, konnte nicht teilnehmen)

**Überblick****Montag, 17. März**

15:30 Abflug von Herrn Snethlage, Herrn Chen und Frau Blänsdorf aus München (LH 137), über Frankfurt nach Beijing (CA 932)

**Dienstag, 18. März**

11:05 Ankunft von Herrn Snethlage, Herrn Chen und Frau Blänsdorf in Beijing (CA 932); Übernachtung im HaoYuan Hotel; (Rundgang und Abendessen)

**Mittwoch, 19. März**

10:00-14:30 Herr Snethlage, Herr Chen und Frau Blänsdorf besuchen die School of Archaeology and Museology der Beijing Universität (Beijing Daxue), Arthur Sackler Museum; Gespräch mit Herr Prof. Ma Sichang, Herrn Prof. Yuan Sixun, Frau Zhang Xiaomei, Herrn Zhou Shuanglin, Herrn Hu Donglu, Herrn Yang Xianwei

**Donnerstag, 20. März**

10:00 Herr Snethlage, Herr Chen und Frau Blänsdorf besuchen die Abteilung für Konservierung des Palastmuseums; Gespräch mit Herrn Vizedirektor Jin Hongkui, Herrn Li Huayuan, Herrn Wang Shiwei  
Besichtigung des Palastmuseums

15:50 Ankunft (CA 1225 in Xi'an) von Herrn Weidemann, Herrn Daim, Frau. Greiff, Unterbringung im "Qu Jiang Paradise Resort" Hotel

18:00-19:00 Herr Weidemann, Herr Daim, Frau Dr. Greiff: Besprechung mit den Direktoren Herrn Prof. Yin und Herrn Prof. Jiao vom Archäologischen Institut der Provinz Shaanxi

**Freitag, 21. März**

09:30-11:30 Besichtigung des Lama-Tempels

13:35-15:50 Flug von Herrn Snethlage und Frau Blänsdorf (CA1215) nach Xi'an

18:00-18:30 Besprechung von Herrn Zhang Tinghao mit Herrn Snethlage und Frau Blänsdorf (Übersetzung: Herr Yan Min)

- 09:00 Mainzer Gruppe: Fahrt zur neuen Ausgrabungsstätte des Qin-Mausoleums  
 12:00 Mittagessen (in der Kantine des Museums)  
 15:00 Besprechung von Herrn Zhang Tinghao mit Herrn Dr. Weidemann, Herrn Prof. Daim, und Frau Dr. Greiff

#### Samstag, 22. März

- 09:00 Herr Snethlage und Frau Blänsdorf fahren zum Terrakotta-Armee Museum. Treffen mit Herrn Direktor Prof. Wu Yongqi: Besprechung über das Projekt, anwesend: Vizedirektor Luo, Zhou Tie, Rong Bo, Zhao Kun, Xia Yin, Zhang Shangxin, Übersetzung Hou Gailing; Herr Ma Shifei, Journalist aus Beijing  
 08:30 Herr Weidemann, Herr Daim und Frau Greiff fahren nach Zhaoling (in der Kreisstadt LiQuan; Gesandtenfiguren der Grabanlage)

#### Sonntag, 23. März

- 09:00 Herr Snethlage und Frau Blänsdorf fahren zum Terrakotta-Armee Museum. Besichtigung der neuen Ausgrabungen in Grube 0007, Steinpanzergrube, Grube 0006; nachmittags Begutachtung der Fragmente in den Werkstätten und Fotodokumentation  
 09:00 Herr Weidemann, Herr Daim und Frau Greiff besichtigen die Werkstätten des Archäologischen Instituts  
 15:15 Ankunft (CA1201 in Xi'an) von Herrn Dr. Matanovic  
 15:50 Ankunft (CA 1225 in Xi'an) von Herrn Dr. Jacob, Frau Pleiger  
 17:40 Ankunft (CZ3201 in Xi'an) von Herrn Dr. Thuncke

#### Montag, 24. März

- 09:00 Herr Snethlage, Herr Ma Tao und xx: Fahrt zur buddhistischen Grottenanlage in Jinjiawan, Kreisstadt Chunhua  
 09:00 Fahrt der dt. Delegation zum Terrakottaarmee-Museum in Lintong  
 10:30-12:00 Besichtigung der Grube 7 (neue Ausgrabungen) und Gruben 1-3 (Terrakottaarmee)  
 12:00 Mittagessen in der Kantine des Museums  
 13:30 Besichtigung der Werkstätten des Museums; Fahrt nach Xi'an  
 15:00-16:30 Besichtigung der internen Ausstellung und der Werkstätten des Archäologischen Instituts  
 15:15 Ankunft (CA1201 in Xi'an) von Herrn Dr. Greipl und Herrn Chen Ganglin  
 19:00 Bankett im Hotel

#### Dienstag, 25. März

- 09:00 Gespräche über die deutsch-chinesische Zusammenarbeit und die geplante Ausstellung im Konferenzsaal 1(2 F) des Hotels  
 12:00 Mittagessen im Hotel  
 14:00 weitere Besprechungen in Gruppen  
 16:30 gemeinsame Abschlussbesprechung  
 19:00 Bankett im Nachbarhotel

#### Mittwoch, 26. März

- 06:30 Abfahrt von Frau Dr. Greiff zum Flughafen; 08:55: CA 1206 nach Beijing  
 12:30 Abfahrt von Herrn Snethlage zum Flughafen, der nicht länger in China bleiben kann; 15:30: Flug CA 1216 nach Beijing  
 08:30 Abfahrt einer Gruppe zum Famensi und zum Mausoleum Zhaoling  
 08:00 Abfahrt von Herrn Greipl, Herrn Chen, Frau Blänsdorf und Herrn Ma Tao zum Terrakottaarmee-Museum; Besichtigung von Museum und Werkstätten  
 13:00 Mittagessen in der Kantine des Museums mit Herrn Vizedirektor Lei Yuping  
 14:00 Weiterfahrt zum Shuilu'an-Tempel  
 19:00 Bankett im Jiaozi-Restaurant am Bell Tower und Rundgang durch das (mittlerweile schon partiell abgerissene) Hui-viertel

**Donnerstag, 27. März**

- 09:30 Besichtigung des Historischen Museums der Provinz Shaanxi; Herr Greipl, Herr Chen und Frau Blänsdorf besuchen vorweg noch die Werkstätten des Techn. Zentrums für Konservierung
- 11:30 Fahrt nach Yangling und Besichtigung des Museums
- 13:00 Weiterfahrt zum Flughafen
- 15:30 Flug CA 1216 nach Beijing; Empfang durch Herrn Dr. Abel am Flughafen; die Delegation wird begleitet von Frau Hou Gailing und Herrn Yin Shenping; Unterbringung im Qianmen Jianguo Hotel

**Freitag, 28. März**

- 10:00 Sitzung beim Ministerium für Wissenschaft und Technik (Kexue Jishubu; Ministry of Science and Technology, MOST); Empfang durch Herrn Xu Hai, Referat Europa; anwesend: Frau Li Xiaowen (?; als Übersetzerin); die dt. Delegation wird begleitet von Herrn Abel und Herrn Meiers (dt. Botschaft; Übersetzung); Herrn Liu Yunhui
- 12:00 Mittagessen in der Kantine des Ministeriums
- 13:00-14:45 Besichtigung des Nationalmuseums
- 15:00-16:30 Sitzung im Staatlichen Amt (Ministerium) für Kulturgüterschutz; Empfang durch Herrn Zhang Jianxin, Abteilung für Internationale Zusammenarbeit; Herrn Yuan
- 18:30 Abendeinladung bei Herrn und Frau Abel, Dt. Botschaft

**Samstag, 29. März**

- 08:30 Abfahrt von Herrn Jacob, Frau Pleiger, Herrn Matanovic zum Flughafen; Abflug von Herrn Koob
- 09:00 Herr Greipl, Frau Blänsdorf und Herr Chen fahren zur Großen Mauer (bei Huanghuazhen, sehr schönes, noch unrestauriertes Stück der Mauer); nachmittags Besichtigung der Minggräber (Changling, Dingling, Heilige Straße)

**Sonntag, 30. März**

- vormittags Abfahrt von Herrn Daim und Herrn Thunecke
- 09:30 Herr Greipl, Frau Blänsdorf und Herr Chen: Besichtigung des Palastmuseums;

**Montag, 31. März**

- 10:00 Abfahrt zum Flughafen
- 12:15 Rückflug von Frau Hou und Herrn Yin nach Xi'an
- 14:15 Rückflug von Herrn Greipl, Herrn Chen und Frau Blänsdorf nach München über Frankfurt (CA 931; LH 012)

## Ergebnisse der Besprechungen und Inhalt der Besichtigungstouren

**Mittwoch, 19. März, 10:00-14:30**

**School of Archaeology and Museology der Beijing Universität** (Beijing Daxue - Beida), Arthur Sackler Museum; Gespräch mit den Dozenten und Besichtigung der Labors

### Anwesend sind:

- Herr Prof. **Ma Sichang**, Archäologe
- Herr Prof. **Yuan Sixun**, Archäologe
- Frau Dr. **Zhang Xiaomei**, zuständig für organische Materialien. Sie hat ihre Magisterarbeit über Technologie und Korrosion von Bronze geschrieben, ihre Doktorarbeit über die Untersuchung von Degradation von Seiden (email: zxm@pku.edu.cn)
- Herr Dr. **Hu Donglu**, zuständig für anorganische Materialien, Steinkonservierung. Er hat in Polen studiert (7 Jahre) und promoviert. Danach war am Museum für chin. Geschichte (Nationalmuseum) und vor allem für die Konservierung von Lackobjekten zuständig
- Herr **Zhou Shuanglin**, zuständig für Architektur und unbewegliche Objekte. Er war zuvor am Provinzmuseum Henan (Zhenzhou). Er hat an der Konservierung von Erdstrukturen gearbeitet und auch mit Studenten eine Untersuchung zur Festigung der Erdstege der Terrakottaarmee durchgeführt. Dabei wurde eine Testfläche von 40 m Länge gefestigt (nach Angabe von Xia Yin: T22, zw. G9 und G10, Material: Arylatdispersion in einer Lösung (?)).
- Herr **Yang Xianwei**. Er hat das Konzept für die Konservierung der Steinpanzer aus Lintong mitentwickelt und die ersten beiden ausgegrabenen Panzer restauriert. (er hat sich nicht mit der Technik der Herstellung beschäftigt und weiß nichts darüber).

Von dt. Seite: Herr Snethlage, Frau Blänsdorf, Übersetzung: Herr Chen Ganglin

### Aufbau des Studiengangs

1992 wurde die Konservierung als Studiengang eingeführt, 1998 begann die Aufnahme von Studenten. Alle 2 Jahre werden 10 Studenten aufgenommen. Das Studium dauert 4 Semester (Bachelor), plus 6 weitere Semester für MA. Bewerber kommen direkt von der Schule, ohne Vorausbildung. Bei Bewerbungen für den Magisterstudiengang werden Vorkenntnisse angenommen.

### Schwerpunkte:

- Archäologische Objekte, neuerdings auch mit Technologie und Konservierungswissenschaft
- klass. chin. Architektur
- (- in Planung: Museologie)

Der Studiengang an der Beida ist eine Institution des Staatsministeriums für Kulturgüterschutz, das für ganz China zuständig ist. Somit ist die Beida zentrale Ausbildungsstelle und soll einen Vorbildcharakter für alle Ausbildungen und Forschungen über die Konservierung haben.

### Inhalt des Gesprächs

Von deutscher Seite wird die Restauratorenausbildung in Deutschland an Fachhochschulen, Hochschulen und besonders der TU München vorgestellt.

Die chinesische Seite (Herr Ma) schlägt vor, eine Kooperation für die Ausbildung zu schaffen. Sie wünschen sich Unterstützung für die Einrichtung der Labors und das Ausbildungsprogramm.

Es wird angeregt, gemeinsam ein Ausbildungsprogramm aufzustellen, zu dem Kurse in Beijing gehören würden, der Austausch von Dozenten und Studenten und der Austausch von Literatur, Dokumentationen und Erfahrungen. Vorlesungsskripte könnten chinaweit verteilt werden.

Von Herrn Snethlage werden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, Fördergelder zu beantragen, z.B. bei der DFG für Forschungen an speziellen Fragestellungen, beim BMBF, beim DAAD, evtl. auch Humboldt-Stiftung, ICCROM.

Herr Snethlage wird in nächster Zeit zusammen mit Hr. Hu ein Konzept für ein Forschungs- und Ausbildungsprogramm ausarbeiten. Kontakt über Zhang Xiaomei per email (in englisch).

Nach einem sehr netten gemeinsamen Essen, zu dem die Deutschen eingeladen werden, können einige der Labors besichtigt werden. Das Gebäude und das Museum werden momentan renoviert. Nebenan wird gerade ein neuer Gebäudekomplex für die Labors erstellt, die zur Zeit sehr beengt sind und in einem eher chaotischen Zustand.

**Donnerstag, 20. März, 10:00-14:30**

**Palastmuseum, Abteilung für Konservierung**, Schwerpunkt: Steinrestaurierung  
Besprechungszimmer im unzugänglichen Teil des Palastes

**Anwesend sind:**

- Herr **Jin Hongkui**, Deputy Director of the Palace Museum. Er ist erst seit 2 Monaten im Palastmuseum und hat vorher am Staatsamt für Denkmalpflege (= Ministerium für Kulturgüterschutz) gearbeitet (er war zusammen mit Herrn Ledderose einmal im Dafosi).
- Herr **Li Huayuan**, Director of the Scientific and Technological Department of the Palace Museum
- Herr **Wang Shiwei**, Ancient Buildings Department of the Palace Museum

Von dt. Seite: Herr Snethlage, Frau Blänsdorf (Protokoll), Übersetzung: Herr Chen Ganglin

**Inhalt des Gesprächs**

Herr Snethlage spricht die Konservierung von Marmor als Schwerpunkt an.

Das Palastmuseum bekommt zur Zeit viele Angebote aus vielen Ländern (z.B. USA, Japan, England, Deutschland, Italien), vor allem von Firmen, z. T. von auch Institutionen, die ihre Hilfe bei der Konservierung des Kaiserpalastes anbieten und kostenlos Muster anlegen. Die Chinesen laden alle ein und stellen Musterflächen zur Verfügung. Wissenschaftliche Untersuchungen über die Konservierungen (Erfolgskontrolle und Auswertung) und Konzepte im größeren Maßstab existieren bisher nicht. Seit Ende 2001 haben sich die Möglichkeiten verbessert, Unterstützung für Konservierungen vom Staatl. Ministerium für Kulturgüterschutz zu bekommen. Momentan wird an der Erstellung eines Gesamtkonzeptes für das Palastmuseum gearbeitet.

Sie haben ein großes Interesse an Erfahrungsaustausch mit anderen Institutionen. Gegenwärtig gibt es eine Zusammenarbeit mit einer US-amerikanischen Stiftung, die den Studienpalast von Kaiser Kangxi (1662-1722) restauriert (Dieser liegt in einem kleinen Garten und beinhaltet ein von Castiglione gemaltes Panorama). Es gibt Verhandlungen mit der italienischen Regierung über eine Kooperation.

Herr Snethlage erklärt die Untersuchung mittels Ultraschall und die Festigung von Marmor mit Paraloid (Oberflächenschäden) und Volltränkung. Die Mitarbeiter am Palastmuseum haben auch Ultraschalluntersuchungen durchgeführt, haben aber selbst das Gerät dafür nicht. Zur Zeit wird an Versuchen zur Oberflächenfestigung mit Nanometersolen (chin. Produkte) gearbeitet.

Herr Jin kommt im Juni nach Deutschland, im Rahmen einer Delegation aus vier Personen. Er wird auch nach München kommen. Er wird vom BLfD eingeladen, Beispiele für Marmorkonservierung in München anzusehen.

Im Anschluss ist es möglich, eine Musterfläche der Firma Akemi anzusehen, die sich an einem Seitenpalast in dem für Besucher unzugänglichen, westlichen Gartenareal befindet. Versuche zur Reinigung der Oberflächen, zur Verklebung von Ergänzungen und zum Schließen von Rissen wurden am Marmorgeländer der Brücke dem Palast und den Balustraden der Terrasse der Eingangshalle gemacht. Die Verschmutzung wurde offensichtlich mit einer Reinigungspaste abgenommen. Die Risse wurden mit einer Kittmasse (Epoxidbasis ?) geschlossen, die farblich nicht passt. Die Kittungen sind sehr grob ausgeführt. Beim Anbringen der Ergänzungen wurden die anschließenden Bereiche der Oberfläche z.T. angeschliffen.

Anschließend Besichtigung im für Touristen zugänglichen Teil des Kaiserpalastes. Vor dem Tai He Men (Halle der Höchsten Harmonie) ist ein Marmorblock gebrochen, der lose Teil hängt, leicht abgerutscht, direkt über einer Bank für Besucher. (Nach Information der chin. Gesprächspartner sind 10 Tage später die Bänke um 50 cm vorgerückt worden).

**Freitag, 21. März, 18:15-18:45**

**Ministerium für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi**

Besprechung über die Fortführung des Projektes mit Herrn Minister Zhang Tinghao

**Anwesend sind:**

- Herr **Zhang Tinghao**, Minister für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi
- Herr **Zhou Kuiying**, Leiter der Abteilung "Verwaltung von Kulturgütern", im Ministerium für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi
- Herr **Hou Weidong**, Direktor des Technischen Zentrums für die Konservierung von Kulturgütern der Provinz Shaanxi
- Herr Yan Min, Übersetzung, Ministerium für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi

Von dt. Seite: Herr Snethlage, Frau Blänsdorf

**Inhalt des Gesprächs**

Beide Seiten sind sich einig, dass die Zusammenarbeit in der bisherigen Form fortgeführt werden soll. Herr Minister Zhang hat bereits mit Herrn Weidemann gesprochen. Herr Snethlage skizziert kurz das Konzept für die Zusammenarbeit in den nächsten drei Jahren.

Herr Zhang wünscht sich, dass die Ergebnisse der Zusammenarbeit in einer gemeinsamen Publikation vorgestellt werden. Anlass könnte die 15jährige Zusammenarbeit im Jahr 2004 sein.

(Da wir wegen des starken Verkehrs in Xi'an schon 15 Minuten zu spät gekommen sind und ein großes gemeinsames Abendessen für 18:30 angesetzt ist, bleibt es bei einem kurzen Gespräch.)

**Samstag, 22. März, 10:30-13:00**

**Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Labors**

Besprechung über die Fortführung des Projektes mit Herrn Direktor Wu (22. 3.)

**Anwesend sind:**

- Herr **Wu Yongqi**, Direktor des Museums
- Herr **Luo Wenli**, Vizedirektor, zuständig für den Bereich Ausstellung
- Herr **Zhao Kun**, stellvertretender Leiter der Werkstätten/Labors
- Herr Zhou Tie, Herr Rong Bo, Herr Xia Yin, Herr Zhang Shangxin, Herr Wong Dongfeng
- Herr Ma Shifei, Journalist aus Beijing
- Hou Gailing, Übersetzung

Von dt. Seite: Herr Snethlage, Frau Blänsdorf

**Inhalt des Gesprächs**

Herr Snethlage stellt das Programm für die Jahre 2004-6 vor (s. Entwurf). Die Zusammenarbeit soll auf den Bereichen Polychromie, Erde, Steinpanzer und Bronzевögel fortgesetzt werden und gemeinsam restaurierte Stücke in der Ausstellung in Bonn gezeigt werden. Zusätzlich sollen Rekonstruktionen der Fassung auf Kopien in Originaltechnik und 3-D-Modelle laservermessener Tonkrieger erstellt werden.

Herr Wu stellt als Schwerpunkte der Zusammenarbeit zwei Punkte vor:

1. Polychromie; 2. Kleben der Terrakottafiguren. Weiterhin sollen auch Forschungen im Bereich Konservierung der Abdrücke in der Erde, Festigung der verbrannten Steinplättchen und Festigung der korrodierten Bronze fortgesetzt bzw. begonnen werden.

Der gegenseitige Austausch von Mitarbeitern für gemeinsame Arbeiten und zur Fortbildung der chin. Kollegen wird beibehalten und auf 3-4 Chinesen für 1-3 Monate pro Jahr ausgedehnt. Im Herbst 2003 sollen 4 Chinesen nach München kommen.

Als Zeitraum werden festgelegt: drei dt. Kollegen für 6-7 Wochen in Lintong zwischen Juli und 30. 9. 2003; vier chin. Kollegen nach München: 26. 10. bis 22. 12. 2003. Es gibt einen neuen jungen Kollegen Wong Dongfeng, der an der Nordwestuniversität (Xibei daxue) Xi'an Konservierung archäologischer Funde studiert hat; er spricht einigermaßen gut Englisch.

Herr Luo ist besonders an der Methode der 3-D-Vermessungen und computeranimierten Rekonstruktionen interessiert. Er wird vom 30. 6. bis 4. 7. 2003 für einen Informationsbesuch nach

München kommen (auf Einladung der dt. Seite: Einladungsschreiben, Krankenversicherung, Finanzierung bestätigen).

Von chinesischer Seite wird ein Besprechungsprotokoll erstellt, das ins Deutsche übersetzt werden soll. Nach erster mündlicher Übersetzung herrscht Einigkeit bis auf kleine Details. Das Protokoll kann somit als Grundlage der weiteren Kooperation gelten.

### **Besichtigungsprogramm**

Am 22. 3. konnten vor der Besprechung die **Bronzevögel in den Labors** des Museums besichtigt werden. Nach der derzeitigen Abmachung werden die Bronzevögel zwischen dem Archäologischen Institut und dem Museum der Terrakottaarmee aufgeteilt, wobei das Museum die Kraniche bekommt und das Archäologische Institut die Schwäne und Gänse.

In einem der Arbeitsräume sind zur Zeit drei Vögel zu sehen: Zwei Kraniche und die im letzten August/September restaurierte stehende Gans. Der im letzten Oktober geborgene Kranich mit noch erhaltener Farbfassung ist in Bearbeitung. Der Körper ist über der Bodenplatte temporär montiert, da die Beine abgebrochen und verbogen sind. Hals und Kopf sind ebenfalls abgebrochen. Die beim Fund noch weitgehend erhaltene Farbfassung ist durch die Freilegung auf Reste reduziert, d.h. überwiegend verloren gegangen. An einer Feder lässt sich noch erkennen, dass die Oberfläche der dicken weißen Farbfassung so strukturiert war, dass pastose Höhen den Federkiel und Struktur der Fiederung darstellten. Ähnliche Strukturierungen durch pastose Weißfassungen finden sich auch an den Bronzekutschen (Kügelchenstruktur im weißen Ornament auf dem Schild der ersten Kutsche). Die Oberfläche der erhaltenen Fassungsgebiete ist durch die Freilegung weitgehend zerstört.

Der zweite Kranich zeigt nur noch Spuren von Polychromie und ist stark korrodiert. Die Vögel sind mittlerweile ausgetrocknet. Fotografieren ist in diesem Raum nicht gestattet.

Im Nachbarraum werden die **Farbfassungen von knienden Bogenschützen** konserviert. Die Archäologen haben beschlossen, den angefangenen Gang G21 in T18 jetzt komplett freizulegen und alle Figuren herauszunehmen. (T18G21 stammen die kompletten Figuren, deren Farbfassung seit August 1999 gefestigt worden ist.). Der Krieger mit dem grünen Gesicht ist in einer Vitrine aufgestellt (Glasvitrine mit Luftaustausch). Die Fassung weist bisher keine nachträglichen Schäden auf. Vor kurzem sind zwei weitere Figuren aus der Grube hierhin transportiert worden. Die bereits weitgehend ausgetrocknete Farbfassung ist überwiegend freigelegt. Die noch nicht konservierten Figuren werden unter Plastikplanen aufbewahrt. Von dt. Seite angeregt werden an diesem Tag Schalen mit Wasser unter die Planen gestellt, die jedoch nicht dicht abschließen. Die zugehörigen Köpfe, Hände und Fußspitzen werden in Plastikboxen über Wasserschalen aufbewahrt. Die Farbfassung hat schon in der Grube und bei der Ausgrabung und Bergung ziemlich gelitten.

Die 1998 bis 2002 **konservierten Fragmente** werden am 23. 3. begutachtet und fotografiert. Die Glanzflecken scheinen seit Oktober 2002 nicht mehr geworden zu sein und sind jetzt sehr hart. Der 2002 konservierte Kopf wurde in der Box gelassen, in der er bearbeitet worden ist (in der Schale unter dem Kopf waren noch Wasser und PEG von der Behandlung). Die Fassung erscheint weitgehend gut gefestigt, insgesamt ist der Kopf noch feucht. Der 2002 behandelte Daumen zeigt partielle Lockerungen der Lackschicht. Die 2002 mit der Elektronenstrahlmethode behandelten Fragmente zeigen die Schäden, die sich bereits nach der Behandlung abzeichneten. Bei F-001a/02 ist die Fassung nicht fixiert, hat sich eingerollt und fällt überwiegend ab.

Die **Grube 0007 („Vogelgrube“)** kann während des Aufenthalts mehrfach besichtigt werden. Dort wird derzeit ein weiterer Querarm freigelegt, der die Fortführung des Vogelteiches darstellt. Somit hat die Grube derzeit die Form eines liegenden „F“ (Längsarm in Ostwestrichtung, Querarme nach Süden zeigend). Das Gelände scheint leicht abschüssig zu dem Bereich, in dem die Vögel gefunden wurden. Die Grube stellt somit vielleicht eher einen Bach dar. Der Zulauf wäre demnach von Südosten aus in dem nach Norden verlaufenden Gang (oberer Strich des „F“), dann in den westöstlichen Gang (Längsarm des „F“) übergehend, in dessen Westteil die Vögel gefunden wurden. Im Matsch des Wasserbassins sind hier zahlreiche Fußspuren von nackten Füßen und Schuhen mit Steppsohlen erhalten, die nach neuesten Überlegungen von den Plünderern stammen sollen. Der jetzt ausgegrabene Teil weist die gleichen Holzbänke um ein mit Holz ausgelegtes „Wasserbassin“ auf, ist aber leer (entweder beraubt oder unfertig geblieben). Der Wasserlauf hat einen weiteren Arm, der nach Norden zeigt (anschließend an den oberen Strich des „F“) und noch nicht ausgegraben ist.

Im nordsüdlichen Querarm (Mittelstrich des „F“) sind mittlerweile alle Figuren geborgen worden. Die 11 sitzenden oder knienden Figuren waren ursprünglich in Nischen aufgestellt, die erhöht um einen leeren,

mit Holzbalken ausgelegten Gang angeordnet sind. Bei der Brandschatzung wurden die Figuren zerschlagen und in den Gang gestürzt. Die Trennmauer zu der Seitenkammer ist durch Austrocknung partiell eingestürzt, auch ein Teil der Wand entlang des Ganges ist abgebrochen.

Die bisher freilegte Fläche beträgt 950 m<sup>2</sup>. Überall sind die starken Brandspuren mit verkohltem Holz und rot gebrannter Erde zu erkennen.

In dem auf dem Gelände errichteten Werkstatt- und Depotgebäude des Archäologischen Instituts werden die Bronzenvögel verwahrt und die Figuren geklebt. Insgesamt wurden bislang 23 Wasservögel freigelegt, die Kraniche, Gänse und Schwäne darstellen. Ein Schwan und vier Gänse waren zur Besichtigung ausgestellt. Sie sitzen mit angezogenen Füßen auf dem Bauch (ohne Bodenplatte). Die Bronze ist stark korrodiert, die Farbfassung nicht mehr erhalten.

In dem Raum werden auch die Terrakottafiguren zusammengeklebt. Zwei sitzende und kniende Figuren sind fertig, weitere zwei sitzende und drei kniende in Bearbeitung. Im Regal sind die kleinen Terrakottafragmente gelagert, zu denen die Figuren z.T. zerschlagen waren. Von der Farbfassung sind nur bei zwei Figuren Reste auf Gesicht und Händen erhalten (mit PEG/PU gefestigt). Es handelt sich um zivile Figuren mit Mützen, Jacken, Pluderhosen und weichen Lederschuhen oder Strümpfen. Sie tragen die gleichen Gürtelanhänger wie die Minister aus Grube 0006. Es ist immer noch nicht klar, was sie darstellen und was sie tun (die Interpretation „Ruderer“ oder „Fischer“ lehnen die chin. Archäologen ab). Geklebt wird weiterhin mit Epoxidharz und z.T. Glasfaserkaschierung auf den Innenseiten.

In der **Steinpanzergrube (K9901)** wird derzeit nicht gegraben, aber evtl. wurden weitere Panzer für die Restaurierung entnommen, da einige „leere Plätze“ zu erkennen sind. Oben in der Grube sind zwei Kopien aus Bambus, beide mit roten Seidenapplikationen (einmal mit Helm und spitzer Schürze und einmal mit rechteckiger Schürze). Ein Panzer mit Armschutz und Helm wurde in Kalkstein (Fuping limestone) rekonstruiert. Für die Herstellung wurden moderne Werkzeuge verwendet; 1 Mann benötigte dafür 6 Monate (älterer, grünäugiger Mann, der auch den Fidelbohrer besitzt).

Im Nachbarraum, dem Werkstatttraum, wird jetzt nicht gearbeitet. Das Probestück von Maja Weichert (incl. Gipskapsel und handschriftlicher Anleitung) wird dort verwahrt, außerdem die Werkzeuge und die unfertigen Plättchen aus dem Brunnen. Diese konnten, in Gegenwart von Duan Qingbo, fotografiert werden.

In **Grube 0006** wurde seit 2002 nicht weiter gegraben. Zwei Figuren liegen noch mit dem Gesicht nach unten in der Grube (mittlerweile ohne Farbfassung). Die anderen befinden sich im Archäologischen Institut. Die Lehmwände trocknen weiter aus. Die noch unbestimmte Zahl an Pferdeskletten wird von den Mainzer Kollegen konserviert. an der 2001 vernadelten Wand sind die Risse nicht breiter geworden.

Im **Vorraum des Labors** sind derzeit ein Minister aus Grube 6 mit konservierter Farbfassung, drei Akrobaten und ein kniender Bogenschütze aufgestellt. Der Bogenschütze ist einer Vitrine untergebracht. Weiterhin wird einer der ersten restaurierten Steinpanzer auf einer Styroporfigurine dort verwahrt. Die Drähte sind weitgehend entfernt, die fehlenden Plättchen in Gips ergänzt. Die Plättchen sind mit Kupferklammern auf die Figurine gesteckt.

**Montag, 24. März****Grabanlage des Qin Shihuang und Archäologisches Institut Xi'an**

## Besichtigung der Werkstätten und der neuen Ausgrabungen

**Teilnehmer:**

- dt. Delegation: Herr Jacob, Frau Pleiger, Herr Matanovic, Herr Thuncke, Herr Weidemann, Herr Daim, Frau Greiff, Herr Koob, Frau Blänsdorf
  - Herr Yin Shenping, Herr Duan Qingbo (in Grube 7) vom Archäologischen Institut sowie Mitarbeiter des Labors des Terrakottaarmeeemuseums
  - Frau Hou Gailing (Übersetzung)
- (Herr Snethlage besichtigt an diesem Tag mit Frau Greiff und Herrn Daim die Grotten in Jinjiawan, Kreisstadt Chunhua.)

**Besichtigungsprogramm**

Vormittags werden die Grube 0007 der **Grabanlage des Qin Shihuang** mit den Werkstätten und die Gruben der Terrakottaarmee besichtigt. In der Grube 0007 darf aus diesem Anlass fotografiert werden. Nach dem Mittagessen können die Bronzевögel und die knienden Bogenschützen im Labor angesehen werden.

Im **Archäologischen Institut** zeigt eine kleine Ausstellung im zweiten Stock Stücke, die vom Archäologischen Institut ausgegraben und restauriert worden. Die Ausstellung ist nicht für die Öffentlichkeit zugänglich. Sie umfasst Stücke aus der allen Dynastien (vor allem Streitende Reiche bis Tang). Aus der **Grabanlage des Qin Shihuang** befinden sich dort zwei restaurierte Steinpanzer und eine Kopie eines Panzers in Bambus mit aufgestickten roten Seidenbandapplikationen sowie ein Panzer und zwei Helme, die im Herbst 2002 ohne Drähtchen auf Styroporplatten aufgesteckt wurden. Weiterhin ist einer der fünf halb lebensgroßen Tierpfleger aus den Tiergräbern zwischen Mauern des Mausoleums dort sowie 5 Minister und der Wagenlenker aus Grube 0006.

Weiterhin können die Werkstätten besichtigt werden. In einem Raum werden abgenommene **Wandmalereien** bearbeitet. In einem anderen sind bereits restaurierte Wandmalereien ausgestellt, darunter Teile des Grabs des Bin Wang aus Xunyi (noch ohne Retusche) und tangzeitliche Grabmalereien.

In der Werkstatt für **Metallfunde** sind Funde aus verschiedenen Grabanlagen mit den Dokumentationen zu sehen, darunter ein hanzeitliches Wagenmodell. Ein Eisengefäß wird zur Zeit restauriert. Als größerer Fundkomplex ist zur Zeit das Grab einer tangzeitlichen Prinzessin in Bearbeitung. Die Urenkelin des ersten Tangkaisers starb im Alter von 25 Jahren. Sie bekam zahlreiche wertvolle Grabbeigaben wie Gefäße aus Bronze und Silber, Schmuck und Spiegel. Ein kleines Silbergefäß ist überhaupt nicht korrodiert. Ein Spiegel ist restauriert worden, die Rückseite zeigt als Perlmuttereinlagen gestaltete fliegende Wasservögel und Blumen vor einem Hintergrund aus schwarzem Lack mit eingestreuten Türkisen. In Bearbeitung ist ein Lackkästchen, das vermutlich Schminkutensilien enthält. Die hauchdünnen Lackwände (qiqi auf Gewebe) mit Einlagen sind mit Acrylatdispersion (Primal 35) gefestigt werden. Im Inneren des Kästchens befinden sich mehrere Gefäße, die nach abgeschlossener Konservierung des eingedrückten Deckels herausgenommen werden sollen. Die Knochen der jungen Frau befinden sich noch in eingepipsten Blöcken. Ein Röntgenfoto des Kopfes zeigt einen aufwendigen Kopfschmuck aus Gold mit langen Haarnadeln.

Die Werkstatt für **Seidenfunde** ist jetzt seit 6 Monaten in Betrieb. Sie umfasst einen Trockenraum mit Holzboden und Lehmwänden, die eine sehr gute Klimatisierung ermöglichen, und einen Nassraum zum Reinigen der Textilien. Alle Bauteile und Materialien wurden aus Deutschland importiert und von den Restauratoren selbst installiert. Im Trockenraum, der nur mit Schutzkappen über den Schuhen durch eine Luftschleuse betreten werden darf, sind jetzt die ersten der Seidenfunde aus Famensi in Bearbeitung. Nach entsprechender Be- bzw. Entfeuchtung sind die Textilien ausgebreitet worden. Zu besichtigen waren eine Hose mit aufgemalten Mustern und verziertem Bund und Fragmente verschiedener Gewebe. Die feinen Stoffe sind aus drei Lagen hergestellt: einem Futter, dem bemalten, bestickten oder als Damast gearbeiteten Stoff und einer hauchdünnen goldfarbenen Gaze mit Drehergewebe darüber. Die jetzt zu besichtigenden Gewebe gehören zu den besser erhaltenen Stücken.

**Dienstag, 25. März, 9:00 – 18:00**

**Gespräche über die deutsch-chinesische Zusammenarbeit und die geplante Ausstellung im Konferenzsaal 1 des Hotels**

**Teilnehmer:**

*dt. Delegation:*

Herr Jacob, Frau Pleiger, Herr Matanovic, Herr Thunecke, Herr Weidemann, Herr Daim, Frau Greiff, Herr Koob, Herr Greipl, Herr Snethlage, Frau Blänsdorf (Protokoll)

*chin. Seite:*

- Ministerium für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi: Herr Zhang Tinghao, Herr Zhou Kuiying, Herr Zhang Tong, Frau Kong Yu (Abteilung Verwaltung von Kulturgüter)
  - Ministerium für Wissenschaft und Technik der Provinz Shaanxi: Herr Zhang Xiaoping
  - Archäologisches Institut: Herr Yin Shenping (Vizedirektor), Herr Yan Bin (Leiter der Abteilung Restaurierung und Konservierung), Herr Lu (Protokoll)
  - Museum der Terrakottaarmee, Labor: Herr Zhao Kun, Herr Zhou Tie
  - Technisches Zentrum: Herr Hou Weidong (Direktor), Herr Ma Tao (Chefingenieur)
  - Herr Ma Shifei, Journalist aus Beijing
- (Herr Wu Yongqi ist seit dem 23. 3. in Shanghai und somit verhindert. Herr Li Bin kommt nicht. Herr Jiao Nanfong, Direktor des Arch. Instituts, ist ebenfalls nicht anwesend. )

*Übersetzung:*

Frau Hou Gailing, Herr Chen Ganglin, Herr Yan Min

**Inhalt der Gespräche**

9:15 Herr Zhang Tinghao eröffnet die Sitzung. Er fasst die Geschichte der Kooperation zusammen, erwähnt die guten Erfolge und hofft auf weitere Vertiefung der Zusammenarbeit.

Herr Matanovic stellt die Mitglieder der dt. Delegation vor. Er bestätigt, dass die Kooperation in der bisherigen Weise fortgesetzt werden soll und umreißt die Ideen für die Ausstellung.

Herr Jacob stellt die Bundeskunsthalle Bonn vor, ihre Struktur, Ausstellungskonzeption, Besucherzahlen (1,2 Mio pro Jahr), Finanzierung. Die chin. Ausstellung soll im Frühjahr 2006 stattfinden. Der Arbeitstitel lautet: „Das Grab als Spiegelbild einer Wirklichkeit“ (später wird auch genannt: „Kaisergrab als Spiegel der Gesellschaft“). Sie soll die neuesten Ergebnisse der chin. Archäologie zeigen und eine Computeranimation, die den Gesamtumfang der Anlagen verdeutlicht. Zur Ausstellung soll ein Rahmenprogramm erstellt werden, das China als Nation vorstellt. Die Computeranimationen sollen in Zusammenarbeit und als Austausch zwischen chin. und dt. Studenten entstehen. Die Ausstellung wird von der Bundeskunsthalle mit ca. €1,5 Mio finanziert. Die Bundeskunsthalle (d.h. Herr Jacob) ist Ansprechpartner für alle Fragen der Ausstellung.

Er hat bereits eine Ausstellung in Zusammenarbeit mit Herrn Weidemann organisiert („Das Gold von Peru“), die eine der best besuchtesten Ausstellung der Bundeskunsthalle war.

10:200-10:40 Kaffeepause

10:40 Herr Matanovic fügt hinzu, dass begleitend zur Ausstellung eine zweitägige Fachtagung veranstaltet werden soll. Die Kosten trägt die dt. Seite.

Herr Zhang Tinghao spricht die Exponate an. Erste Vorbesprechung soll am Nachmittag stattfinden.

Herr Weidemann ergänzt, dass die Ausstellung die Zusammenarbeit zwischen Deutschen und Chinesen zeigen soll sowie von den Chinesen selbstständig erarbeitete Ergebnisse.

Herr Greipl und Herr Snethlage betonen, dass die Ausstellung die Schritte der Restaurierung von Stücken (von der Ausgrabung bis zum Museum) und die wissenschaftliche Forschung zeigen könne.

Herr Jacob nennt als Schwerpunkte für die Ausstellung:

1. Funde aus dem Qinshihuangling
2. Wandmalereien aus dem Grab des Bin Wang
3. Gesandtenfiguren vom Zhaoling
4. Mediale Aufarbeitung durch die TU Darmstadt

Es wird gewährleistet, dass die Exponate entsprechend geschützt und versichert werden.

Herr Zhang Tinghao hat keine Bedenken für die Ausleihe von Exponaten zu Punkt 1 und 3, jedoch für die Wandmalereien (Punkt 2) wegen der Schwierigkeiten beim Transport.

Herr Luo äußert Bedenken wegen des Transport von Terrakottafiguren mit konservierter Polychromie. Er hofft auf gute Zusammenarbeit bei den 3-D-Animationen.

Zukünftige Zusammenarbeit: Zhang Tinghao betont, dass die chin. Seite auf die Fortsetzung der Projekte setzt und dies unterstützt.

Herr Weidemann nennt die Schwerpunkte der Zusammenarbeit:

1. Fortsetzung der Arbeiten an den Wandmalereien
2. Fortsetzung der Arbeiten an den Funden des Famensi
3. neu: Arbeiten an den Funden aus dem Grab der Tangprinzessin
4. neu: Bronzevögel aus dem Qinshihuangling. Sie haben Experten dafür, die in Ägypten gearbeitet haben (an den ältesten bekannten Bronzefunden, 4000 BC, schlecht erhalten) und die demnächst nach Xi'an kommen werden.

Herr Yin Shenping ergänzt, dass die Restaurierung der Bronzevögel ab Herbst beginnen wird, zuvor sollen einige von ihnen unrestauriert gezeigt werden. Die Idee, ein Kaisergrab auszugraben, wurde bereits 1999 angesprochen. Als Probestück könnte ein Nebengrab ausgegraben werden.

Herr Zhang Tinghao weist auf die chin. Ausgrabungsstrategie hin: Hauptaufgabe ist , Kulturgüter zu bewahren. Die Ausgrabung eines Kaisergrabes wird deshalb nicht aktiv vorangetrieben. Zur Zeit gibt es ein Programm zur Entwicklung der Infrastruktur im Nordwesten Chinas. Deswegen finden auch in dieser Provinz viele Bauprojekte statt. Das führt zu zahlreichen Notgrabungen (bis zu über 100 pro Jahr). Auch wegen der noch nicht so gut entwickelte Technik sollte eine nicht unbedingt notwendige Ausgrabung nicht forciert werden. Die Ausgrabung eines Kaisergrabes ist nicht geplant.

Herr Hou Weidong weist auf die Zusammenarbeit mit dem Techn. Zentrum und die dabei erzielten Erfolge hin. Sie hoffen auf eine weitere Zusammenarbeit für die Grottenanlage bei Chunhua.

12:00 Mittagspause; anschließend Besprechung der Projektziele in einzelnen Gruppen bis 16:30

16:40 Herr Zhang Tinghao und Herr Zhang Xiaoping verleihen Herrn Weidemann einen Freundschaftspreis der Provinz Shaanxi.

Anschließend stellt Herr Koob einige Projekte vor, die Architectura Virtualis bisher durchgeführt hat, u.a. Rekonstruktion von Cluny III (vor 15 Jahren durchgeführt); Speyer: Kathedralenbau unter Einbeziehung der mittelalterlichen Technik und Darstellung der Bauarbeiten; Kloster Lorsch; Aachener Kaiserpfalz: Rekonstruktion eines verschwundenen Gebäudes aus Grabungen und Archivalien, Kaiserkrönung Ottos III als Film; Boyona (Bulgarien): alte Kirche mit frühen Fresken: virtuelle Begehung, techn. Aufbau und Rekonstruktion der Fresken; Venezia: Gesamtstadt Venedig mit Möglichkeit, Einzelbauwerke, Einzelkunstwerke und Baudetails zu besuchen incl. Rekonstruktion verlorener Bauwerke wie Brücken, Paläste und Kirchen; Stadtentwicklung; Vatikanischer Palast: u.a. Loggien des Raffael im Originalzustand rekonstruiert und Darstellung nie gebauter, nur geplanter Gebäude um 1506 nach Bildern; Rekonstruktion eines Turms der Moskauer 3. Internationale aus seinen mathemat. Grundlagen; Konstruktion eines Innenraumes aus einem Gemälde von Piranesi; Rekonstruktion zerstörter Synagogen nach Bildern, Fotos und Angaben von Zeitzeugen.

Für die chin. Kaisergräber könnten Gesamtanlagen bis zu Kleinstrukturen gezeigt werden, Baugeschichte („Ein Kaiser baut sich seine Grabanlage“), auch Hypothesen oder Zeremonien.

Zuletzt wird im allgemeinen Einvernehmen beschlossen, dass nach dieser Sitzung für das Jahr 2003 keine Sitzung des Lenkungsausschusses mehr stattfinden muss. Die nächste Sitzung des Lenkungsausschusses soll demnach in 2004 stattfinden und zwar in Deutschland (die chin. Seite bietet auch China als Ort der Sitzung an).

18:00 Ende der Sitzung

---

**Mittwoch, 26. März, 14:00-16:00**  
**Besichtigung der Tempelanlage Shuilu'an bei Lantian**

**Teilnehmer:**

Herr Greipl, Herr Chen, Frau Blänsdorf, Herr Ma Tao

**Besichtungsprogramm**

Nach der Besichtigung der Gruben der Terrakottaarmee und der Werkstätten des Museums am Vormittag werden die Deutschen von Vizedirektor Lei Yuping zum Mittagessen in die Kantine des Museums eingeladen.

Anschließend Fahrt nach Lantian zur Tempelanlage Shuilu'an. Begrüßung und Führung durch den Tempel. Die Musterflächen von 2001 und 2002 sehen immer noch stabil aus, sind aber wieder deutlich eingestaubt. Im Winter haben die Mitarbeiter des Technischen Zentrums weitere sieben Figuren abgenommen, die kurz vor dem Absturz waren. Die abgefallenen Teile werden jetzt in zwei versiegelten Schränken im rückwärtigen Teil des Tempels verwahrt. Das Technische Zentrum hat einen Antrag für die Konservierung des Shuilu'an bei der Provinz gestellt. Bis jetzt ist jedoch keine Finanzierung vorhanden. Die neue Halle vor dem Tempel ist jetzt fertig. Die Lehmfiguren sind extrem bunt bemalt. In der Halle waren zwei Mönche, die offensichtlich jetzt im Shuilu-„Tempel“ leben.

Abends gibt es eine Einladung in das Jiaozi-Restaurant am Platz über dem Ginwa (zwischen Glocken- und Trommelturm mit 18 verschiedenen Jiaozi-Sorten und dem Spezialgericht der Kaiserin Cixi (Hühnersuppe mit Mini-Jiaozi). Anschließend ist Zeit für einen Rundgang durch das Hui-viertel, das jetzt doch, ausgehend von der völlig neu bebauten Xi dajie (Weststraße) abgerissen wird.

**Donnerstag, 27. März, 9:30-13:00**  
**Besichtigung des Technischen Zentrums, Historischen Museums und Museum Yangling**

**Teilnehmer:**

dt. Delegation, Herr Yin Shenping, Frau Hou Gailing

**Besichtungsprogramm**

Herr Greipl, Herr Chen und Frau Blänsdorf besichtigen die **Werkstätten des Technischen Zentrums**. Verschiedene Mitarbeiter sind in anderen Teilen des Landes im Einsatz. Um Geld zu verdienen, müssen die Mitarbeiter in anderen Provinzen arbeiten (Arbeiten in Shaanxi werden nicht bezahlt) und das Technische Zentrum muss mittlerweile auch selbst wirtschaften. Offensichtlich sind die Mitarbeiter aber auch sehr gefragt: sie haben mehr Anfragen als sie bewältigen können. Momentan laufen Arbeiten in Tibet, Xinjiang, Drei-Schluchten-Gebiet des Yangzi u.a..

In den Werkstätten werden Bronzegefäße restauriert, zur Zeit werden gerade Ergänzungen eingepasst. In den Labors können verschiedene Geräte für die Analysen besichtigt werden (FT-IR, GC-MS, Durchlicht- und Auflichtmikroskop, XRD). Weiterhin kann die Abteilung für klass. chin. Architektur besucht werden, in der Herr He Lin arbeitet. Hier werden Anlagen und Gebäude kartiert und Pläne für die Rekonstruktion von Gebäuden erstellt (alles am Computer, auch dreidimensionale Bilder).

Anschließend besichtigt die dt. Delegation das **Historische Museum**. Zunächst kann das Depot der Wandmalereien besichtigt werden, in dem einzelne Malereien der Tangzeit an den Schiebewänden angesehen werden können. Danach ist Zeit, die öffentlich zugängliche Sammlung anzusehen.

Auf dem Weg zum Flughafen wird noch kurz in **Yangling** (Grabanlage des 4. Han-Kaisers Jingdi und seiner Frau Wang Xiaojing) gehalten, um das Museum zu besichtigen. Die Exponate sind seit 2001 leicht umarrangiert worden, auch neue Funde werden gezeigt. Das Museum ist immer noch extrem wenig besucht. Sie haben einen neuen Katalog herausgebracht, der eine gute Übersicht über die verschiedenen Funde bietet. Die Grube mit der Glasplatte als Abdeckung ist mittlerweile weitgehend leergeräumt und sehr verstaubt.

**Freitag, 28. März, 10:30-12:30**

**Besprechung im Staatsministerium für Wissenschaft und Technik, Beijing (Ministry of Science and Technology „MOST“)**

**Teilnehmer:**

*chin. Seite:*

- Herr **Xu Hai**, Ministerium für Wissenschaft und Technik, Referat Europa
- Frau Li Xiaowen
- Herr Liu Yunhui, Vizeminister des Ministeriums für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi
- Herr Yin Shenping

*dt. Seite:*

- Herr Matanovic, Herr Jacob, Frau Pleiger, Herr Koob, Herr Thuncke, Herr Greipl, Frau Blänsdorf,
- Herr Abel

- Übersetzung: Herr Chen Ganglin, Frau Hou Gailing, Herr Meiers (Dt. Botschaft)

**Inhalt des Gesprächs:**

Herr Xu hat bereits das Protokoll der Besprechung am 25. 2. (in Chinesisch) vorliegen. Er geht davon aus, dass das Ministerium für Wissenschaft und Technik das Projekt nach Kräften unterstützt.

Herr Matanovic stellt das Ausstellungsvorhaben vor. Herr Jacob stellt die Bundeskunsthalle vor, Herr Daim und Greipl die Ziele der Zusammenarbeit ihrer Institutionen.

Herr Koob stellt kurz die Möglichkeiten und das Konzept für eine mediale Präsentation vor. Herr Matanovic ergänzt, dass das Ergebnis auf CD gebrannt anschließend in China verbreitet werden könnte, z.B. in Schulen. Er nennt Herrn Jacob als Ansprechpartner und Koordinator der Ausstellung.

Herr Xu erklärt, dass auf die Lenkungsausschusssitzung 2003 verzichtet werden kann. Die nächste Sitzung könne in Deutschland oder in China stattfinden. Am 23. Juni 2003 tagt die Kommission für bilaterale Zusammenarbeit (zw. Deutschland und China) in Deutschland. Die Vorarbeiten für die Kommissionssitzung laufen gerade. Das Thema der Ausstellung kann dort einfließen. Deswegen solle ein Protokoll schnell vorliegen. Die Ausstellung sei eine gute Basis auch für die Fortführung der Zusammenarbeit.

Zum Abschluss spricht Herr Matanovic ein weiteres Projekt an über die Geschichte der Olympiaden. Diese soll im Internet dokumentiert werden. Herr Koob stellt die Ideen dazu vor. Das Projekt werde etwa 8 Jahre dauern.

12:00 Mittagessen in der „Kantine“ des Ministeriums.

**Besichtigungsprogramm, 13:00-14:45**

In der Zwischenzeit bis zur nächsten Besprechung wirft die dt. Delegation einen Blick ins **Nationalmuseum** (National Museum of Chinese History). Dieses befindet sich immer noch in einer Phase der Neustrukturierung und wird zu einem modernen Museum mit professionellen Vitrinen, zweisprachigen Bildtafeln und Hintergrundinformationen in Bild und Text umgebaut. Zur Zeit sind nur kleine Teile der Sammlung zu sehen.

Es gibt zwei Sonderausstellungen: 1. Der Alltag in der Tangzeit. Anhand von Grabbeigaben werden Aspekte des Lebens in der Tangzeit gezeigt: Polospieler und -spielerinnen, Dienerinnen, Kameltreiber aus zentralasiatischen Völkern, Geschirr, Spiegel, Schminkutensilien, Musikinstrumente, Schmuck; daneben auch buddhistische Figuren und Utensilien. Als Besonderheit muss die Rekonstruktion einer Grabkammer mit Ausstattung gelten. Die ursprüngliche Situation von Funden wird in chin. Museen eigentlich nie präsentiert. Weiterhin gibt es ein Modell einer bedeutenden Halle aus Holz.

2. Funde vom Taishan (Berg Tai) in Xinjiang. Es werden Funde aus der Zeit von 800 BC bis zur Tangzeit gezeigt: Polychrome Skulpturen aus Lehm und Holz, Wandmalereien, tangzeitliche Seidenmalereien, Gefäße, Goldschmuck, Särge, Mumien u.a.. Auffällig ist die große Zahl gut erhaltener Textilien, darunter farbige Seidengaze aus der Tangzeit, aufwendige Damaststoffe und bestickte Brokate. Auch die Holzobjekte und die Polychromien sind fast perfekt erhalten.

Bei der dt. Delegation entsteht der Wunsch, einzelne Stücke dieser Ausstellungen in die geplante Ausstellung in Bonn einzubinden.

---

**Freitag, 28. März, 15:00-16:30**  
**Besprechung im Staatsministerium für Kulturgüterschutz, Beijing**

**Teilnehmer:**

*chin. Seite:*

- Herr **Zhang Jianxin**, Ministerium für Kulturgüterschutz, Unterbeauftragter der Abteilung für Internationale Zusammenarbeit (Director of the Department for External Relations of the State Administration of Cultural Heritage)
- Herr Yuan, Mitarbeiter von Herr Zhang, beschäftigt sich speziell mit Museums- und Informationstechnik
- Herr Liu Yunhui, Vizeminister des Ministeriums für Kulturgüterschutz der Provinz Shaanxi
- Herr Yin Shenping

*dt. Seite:*

- Herr Matanovic, Herr Jacob, Frau Pleiger, Herr Thuncke, Herr Greipl, Frau Blänsdorf,
- Herr Abel

- Übersetzung: Herr Chen Ganglin, Frau Hou Gailing, Herr Meiers (Dt. Botschaft)

**Inhalt des Gesprächs:**

Herr Zhang empfängt die Delegation. Herr Matanovic erläutert die Idee für die Ausstellung und bittet um Unterstützung. Herr Jacob stellt die Bundeskunsthalle vor.

Herr Zhang sagt, es gäbe zwei Gründe, die Ausstellung zu unterstützen. 1. die Deutschen sind verlässliche Partner, 2. Herr Liu hat schon Erfahrungen mit Ausstellungen. Herr Zhang hatte gedacht, es würden nur im Rahmen der Kooperation restaurierte Stücke gezeigt und ist erstaunt, dass es jetzt Pläne gibt, die weit darüber hinausgehen. Er erklärt die rechtliche Basis für die Auswahl von Exponaten: Nach derzeit gültigem Recht für das Exportieren von Kulturgütern gilt, dass dies von einer Beijinger Behörde organisiert werden muss. Wichtig ist dabei, wie viele Städte bzw. Provinzen beteiligt sind, da das die Organisation verkompliziert. Außerdem sollten nicht zeitlich und räumlich zu eng beieinander zwei Ausstellungen stattfinden. Er weist darauf hin, dass bereits folgende Ausstellungen geplant sind: 2005 Konfuzius-Ausstellung in Bayern (vermutlich Völkerkundemuseum München), 2006 Tibet-Ausstellung (von Herrn Prof. Goepfer, Köln, organisiert). Eine gute Absprache ist deswegen nötig, die über Herrn Liu laufen sollte. Die Exponate sollten hauptsächlich aus Shaanxi und nicht aus anderen Provinzen kommen. Fragen von Herrn Zhang betreffen wissenschaftliche Berater, die Qualifikation der Ausstattung der Bundeskunsthalle für archäologische Ausstellungen, die Option einer Wanderausstellung.

Herr Jacob erläutert die Ausstattung der Bundeskunsthalle, die Herr Liu schon aus eigener Anschauung kenne. Er stellt das Projekt der virtuellen Präsentation vor. Außerdem sollen junge Chinesen eingeladen werden, an der Ausstellungseinrichtung mitzuarbeiten.

Herr Zhang begrüßt dies. In China werden viele neue Museen gebaut, in Beijing allein sind bis 2008 24 neue Museen geplant. Das Management ist das Schwierigste daran. Es gibt bereits verschiedene Kooperationen in diesem Bereich, aber nicht mit Deutschland.

Herr Jacob lädt die Vertreter des Staatl. Ministeriums für Kulturgüterschutz nach Bonn ein. Er weist auf eine weitere Ausstellung hin, an deren Konzept sie arbeiten: „Djingsis Khan und seine Erben“. die Ausstellung soll 2005 zur 800-Jahrfeier der Mongolei stattfinden.

Herr Zhang weist noch auf eine Ausstellung im Millenium Monument hin, wo neu entdeckte Bronzegefäße der Zhou-Dynastie aus Shaanxi gezeigt werden.

Um 18:30 ist die Delegation bei Herrn und Frau Abel eingeladen. Als weitere Gäste sind eine Gruppe junger chinesischer Künstler sowie zwei Vertreter der Chinese Artists' Association eingeladen. Herr Abel feiert an diesem Abend in seinen 65. Geburtstag hinein.

---

## Summary on the working visit 2003 in Munich

Rong Bo, Zhang Shangxin, Liu Jiangwei, Yan Shumei

### 1. Summary on the work carried out during working in Munich

During the two months of working visit (21<sup>st</sup> of Sep to 25<sup>th</sup> of Nov, 2003), we have worked together with German colleagues, on following subjects: Adhesive joining of terracotta army, Consolidate the stone armours pieces, Conservation of the polychromy with electron beam method, Cleaning the polychromy fragments with different techniques and analysis the corrosion products and pigments of bronzes birds in pit no 7. Researching in the field, we have got some basic results about the problem. In the following, a detailed review on the works is given.

#### 1.1 Conservation of the polychromy

##### 1.1.1 Test to replace PU

We have test to replace with following materials:

Plextol D 360; Plextol D 498; Plextol B 500; Primal AC 33; Primal AC 35; Acronal 500 D; Acronal LR 9001; LR 6254x; Diluted to 2 and 5 % solid content and mixed with PEG 200 (30 %); also every test with duration of treatment 2 days. In fact, we have already tested the materials since 2002, and we got basic results. This time we want to test them again, and then get to correct. We evaluated the results of consolidation with every material in gloss, adhesions, cracks, discoloration and total evaluation.

The results show that Acronal 500 D; Acronal LR 9001 and LR 6254x have good consolidation. Acronal 9001 does not stick in wet environment. The test with 2 % solid content, 48 hours, was repeated Nov. 7, 13:00 – Nov. 9, 15:40. The darkening of the terracotta did not happen again (test slab 43). Acronal 6254: the only dispersion that sticks in wet environment, film rather soft, adhesion might be too low, we think 3% solid content probably better. After testing on the slabs and terracotta supports, we have applied the two kinds of solutions to test on the different parts of original fragment No F-012/03,

Applying technique:

1<sup>st</sup> step, 2% Acronal LR 9001 with 30% PEG200 applying part A; 3% Acronal LR 6254 with 30% PEG200 applying part B; Japanese paper and cotton compress; during 2 days;

2<sup>nd</sup> step, 60% PEG200; Japanese paper and cotton compress; during 2 days;

3<sup>rd</sup> step, 80% PEG200; Japanese paper and cotton compress; during 2 days;

Under the microscope, the fragment No F-012/03 was still damp, the total consolidation looks very good, it is hard to say any difference between part A and part B, a little bit shiny spots found the surface of fragments, the pattern looks quite nice. A big piece of polychromy layer no any sticks, because there is some soil under the polychromy layer. Then we apply the Acronal 2% solution (30% PEG200) to consolidate, and press the polychromy layer with small sand bag, and got a good result. However, the experiments

just finished at moment, it need be observed in long time.

It is a pity that we have no enough fragments to test it again. Next step, we will apply Acronal 500 D on the original fragment with the same technique in Lintong. We prefer to apply probably 3-4% of concentration solid content. We will observe the fragment No F-012/03, which will be stored in cleaning box, we need keep clean and prevent from the dust and humidity changing too much, CB suggested we should store the fragments treated into cleaning box, at the back we can drill one or two holes (diameter about 2cm) for keeping the climate change slowly. It is a good idea to use it in workshop. By this way, we will compare the two parts treated fragments for long time. The treated fragments will lose its weight after treated with PEG and Acronal, and then will gradually keep relative stabilization in one month.

### *1.1.2 consolidate with electron beam*

We want to consolidate the polychromy of the original fragments, which have many different shapes and planes. All original fragments from Lintong, were cleaned under the microscope in BLFD. Three steps treated them.

The 1<sup>st</sup> step, 30% Plex was sprayed the surface of fragment, then we applied Japanese paper with cotton compresses, after the treating, we stored the fragment in climate box, during 2 days; The 2<sup>nd</sup> step, 60% Plex was sprayed the surface of fragment, then we applied Japanese paper with cotton compresses, after the treating, we stored the fragment in climate box, during 2 days; The 3<sup>rd</sup> step, 80% Plex was sprayed the surface of fragment, then we applied Japanese paper with cotton compresses, after the treating, we stored the fragment in climate box, during 2 days;

The electron beam treatment was performed on 4<sup>th</sup> of November; the fragments No F-002/03, F-006/03, F-008/03 have been treated with the same method. The stability of polychromies was checked directly after irradiation. If the lacquer was not perfectly consolidated or the fragments could not be irradiated in all areas in one time, the fragments were irradiated again. The most of polychromies of the fragments have been consolidated by the method, but still some parts cannot get to adhesion because Plex evaporated during the transfer into equipment. Because of the different shapes and planes, the amount of Plex can remain the holes of the surface easier, and the fragment can form the shiny borders and spots.

Next trying with electron beam, we should test the slabs with the same material of the cross linker. In order to prevent from the evaporation, we could do following things:

- 1) The third step, we should apply a high concentration 85% Plex instead of 80% Plex;
- 2) The third step, we will treat the fragment in three days, probable make the monomer penetrate very well and the polychromy could absorb very well.

### *1.2 Adhesive joining of terracotta army*

The choice of an adhesive with adequate properties is one important factor to achieve a strong joint. The other important factor is the terracotta and it is determined by its

mechanical, chemical and physical properties. Both factors together contribute to the eventual strength of the joint.

The stability of the joint is also affected if the edges of the fragments are damaged and do not fit exactly anymore. This can be caused by the long burial in the earth or e.g. by cleaning them with hard instruments like wire brushes. Applying strong adhesives (like epoxies), there is always the danger of new damage to the terracotta because it has a much higher adhesion than is really needed for a strong joint, it will be the weaker link in the chain if a new break occurs. Many tests have shown that the weakest part is generally the terracotta and not the adhesive or the joint itself. The terracotta army has a very high quality but even this top material is not as strong as modern adhesives. We shouldn't worry about the strength of the adhesive but about its long-term stability and about the application technique. We practiced to adhesive the joint of terracotta with Mowital B30H in Ethanol. We applied the special fillers in adhesives for badly fitting joints. If the joint does fit only badly it is advisable to modify the adhesive by adding e.g. fillers to increase its bulk. If the edges are very sensitive and easily abraded priming the edges achieves better adhesion because the surface is consolidated and the adhesive anchored in the structure of the terracotta. Priming the edges can also be used to make normally irreversible adhesives reversible.

During practicing the fragment with adhesive, ethanol need not be used too much, and we will take care of the ethanol flowing, and or not it will darken its color of surface, also will form a little bit drop shadow. In the practice, we find out that it is very important for us to arrange the order, because some time you should start from the bottom and the small pieces, but some time you should start from the middle, or big pieces. It is just experienced. If one piece you are missing or losing, you will get more and more big problem, some times you will repeat. That is hard to say how to really organize, it depends on too much facts (see the working report in 1999-2000).

In the future, we should put the focus on the practical work. How to do some more better support systems and to arrange the order, also how to remove the glue very well and to get the professional feeling during adhesive joining of terracotta army. On the other hand, the cooperation work is very helpful, because the restoration working needs to be observed with different angle, many hands to be done.

### **1.3 The stone armour pieces**

#### *1.3.1 Consolidate stone armour pieces*

in order to consolidate stone armour pieces, we have tested with following materials:

Paraloid B72, 5%, 10%;

Motema Finish X10; 10%;

Funcosil 300;

Funcosil 300E;

Funcosil 300HV;

After consolidating with them, we found that at the first view Funcosil 300E got best result, because the Paraloid B72, its glass temperature is too low, it is unfitable to apply

at excavation local site, also the surface of the stone armour pieces are shiny. Motema Finish X10 has a little bit higher glass temperature than Paraloid B72 has, but consolidation is not enough strong for the stone armour pieces. The same problem with the material Funcosil 300. Funcosil 300E, the result of consolidation looks very good, however, we are afraid that the tension of consolidation is not enough, and Funcosil 300HV also got a good result, but dark, it took a month to make the new basic group totally form. So we will keep on to observe its consolidation and continue to apply different materials to consolidate the stone armour pieces, also apply different concentrations to try again with materials.

#### *1.3.2 Transfer the stone armour pieces from excavation site*

Cyclododecane, a volatile binding medium. It has a low melt point, can be brushed or sprayed onto the surface of object. Given its rapid cooling properties, it solidifies immediately and sublimates, at a rate determined by air circulation and temperature, without leaving any residue. It has been used in conservation mainly for stabilizing wall paintings. Practicing the technique on the replica pieces of the stone armour with applying cyclododecane, we found that it showed good results. Next time we plan to consolidate the big pieces of stone armour in Lintong.

On the other hand, we want to try if it is possible for us to consolidate temporary and transfer the soil with polychromy into laboratory.

### **1.4 Cleaning the polychromy fragments with different techniques**

The removal of the soil should be done before our treating. The pigment layer adhered well to the soil, the lacquer layer was so soft, flexible and very sensitive when moist. The polychromys were damaged on the fragments by cleaning procedure. The damaged must be reduced by a very careful and patient pace of work. We carried out cleaning work inside the glove box. We tried to clean under the microscope and applying airbrush technique.

#### *1.4.1 Airbrush cleans the mud of the surface of fragments*

We practiced with the method to clean the fragments. The results showed very well. The airbrush technique can be applied in removing the soft soil of the surface and the back, also the edges. However, applying the technique must have good skill, cleaner should control and adjust the air teeth very professional, do his best to prevent from blowing off the polychromies. It is difficult for beginners, but still it is no doubt that it is a good and efficient method. It is very interesting that we can use the warm water and low pressure to clean.

### **1.5 Analysis the corrosion products and pigments of bronzes birds in pit no 7.**

#### *1.5.1 Composition of original metal*

The composition of the metal alloy could be determined on two samples from two

different birds. The semi-quantitative analyses show that the alloy is a tin bronze with 7-8 % tin and a very low amount of lead (<0.3 %), which probably was not added intentionally. Other trace elements are iron (c. 0.4 %) in sample P7T1 3/02 and zinc (<0.7 %) in sample P7B12-003.

The bronze is equivalent to historical bronzes from Europe with a medium tin content (5-10 %). A microscopic investigation on the cross section P7T1 3/02 revealed that this particle had received an intensive surface treatment, either due to the production process (forging) or to mechanical or thermal shock caused by the destruction during the arson in the antique times. In future we will investigate the reason in the fields. And we think it is also interesting for us to compare the composition of original metal with Qinlin Ding, the wires of stone armour, bronze chariot and other bronze weapons and so on. If investigation more and efficient, we will compare Qin dynasty to Warriors State and Han dynasty.

#### *1.5.2 Composition of the pigment layer*

The polychromies of the bronze birds are retained only in small areas. We have examined the five samples. Three are described as white (B-003/02, P7B25-005 and P7B25-008) and one as pink from a feather of a bird (long pinion of a crane's wing; cross section P7T1 002/02). The fifth sample contains a double layer of light green colour, which was identified as pigment layer only by its structure (P7T1 003/02).

The results of the investigations show that the main component of the pigment layer is **bone white (hydroxylapatite)**. With PLM or SEM the porous layer structure of the bone particles is still very well visible. In one sample an addition of **Han Purple** (Chinese Purple) and also some **Han Blue** was determined. Particles of **charcoal black** are mostly present and can be part of the paint layer as well as parts of the burnt wooden construction of the pit, probably comes from beam? Pigment? Soil? (Just impurity?). Up to now we cannot get any idea about this because the Particles of **charcoal black** are too little, we should investigate samples in future.

Two of the samples are not white but green. In cross section the layer appears homogenous and light green without recognizable particles (P7T1 003/02). Microscopic investigations and EDX reveal that the layer nevertheless consists of bone white. The particles have been stained by a copper salt solution, which has crystallized inside cracks of the layer. Greenish and bluish copper salts have penetrated the porous bone white particles and crystallised there, visible holes inside the particles now appear green or blue. From the copper salts malachite and digenite (copper sulfide) could be identified.

#### *1.5.3 Corrosion products*

Different corrosion products have been identified on ten samples. Components and quantity vary from sample to sample. Red corrosion layers directly on the metal surface consist of cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). On top, there are layers of different copper salts. Copper carbonates have been found most frequently: **malachite**, sometimes mixed with

**azurite**, but there are also copper chlorides (**atacamite** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), **paratacamite** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) and **nantokite** ( $\text{CuCl}$ )) and copper sulfates (**brochantite** ( $\text{Cu}[(\text{OH})_6/\text{SO}_4]$ ) and, in one sample, copper sulfide (**digenite** ( $\text{CuS}$ )). The dependence on environment conditions has to be investigated.

#### *1.5.4 Remnants of white material*

Two samples investigated in 2002 and 2003 come from a thick, hard white material, which has been found on top of the charred wooden beams and around bird no. 25 (cross section P7T1 005/02, P7B25-006). This layer consists of **kaolin**, which has been sintered at temperatures of at least 1100 °C (i.e. the kaolin has been transformed into porcelain); as minerals cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) and mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) could be identified. We will do some more research in the fields that this white layer comes from and what it could have been originally.

---

## Summary on the work stay of the Chinese colleagues in Munich, Sept. 20 to Nov. 25, 2003

Catharina Blänsdorf

- Sun, Sept. 21      Arrival of Rong Bo, Liu Jiangwei, Zhang Shangxin and Yan Shumei at 6:10 in Munich Airport, Rupert Utz picks them up, because Sandra Bucher, Catharina Blänsdorf and Daniela Bathelt are not back from the conference in Bern (Sept. 18-20) yet.
- Mon, Sept. 22      Organisation, unpacking the fragments, English test for the Chinese colleagues
- Tue, Sept. 23      Start of practical work: Tests to replace PU with two new kinds of acrylates (Acronal LR 9001 and LR 6254x, concentration 2 % and 5 % solid content, 30 % PEG 200
- Wed, Sept. 24      Tests to replace PU finished; evaluation
- Thu, Sept. 25      Preparations for terracotta-gluing workshop with Stephanie Steinegger: preliminary discussions, sawing metal sticks used for dowels, preparing adhesives that should be used for gluing
- Fri, Sept. 26      9:30 Meeting with Snethlage for the discussion of the program; welcome by Mrs. Heckmann von Wehren
- application of different acrylates on glass slides to test the properties of the pure films
- Sun, Sept. 28      15:30 train to Düsseldorf for the annual meeting of the German Restorers' Association (VDR)
- Mon, Sept. 29      Participation in the presentation program of the congress in Düsseldorf;  
Tue, Sept. 30      city tour through the old city center of Düsseldorf
- Wed, Oct. 1      Visit of Cologne (Blänsdorf, Zhang, Yan and Liu) from Düsseldorf; visit of the Cologne Cathedral, city center, St. Maria im Kapitol; City hall and river Rhein promenade; Arrival of Daniela Bathelt and Sandra Bucher in the evening
- Thu, Oct. 2      Participation in the presentation of the congress, evening event with dinner and dancing
- Fri, Oct. 3      Participation in the congress, 17:42 train back to Munich
- Mon, Oct. 6      morning: English class for the Chinese colleagues; afternoon: terracotta gluing workshop with Stephanie Steinegger: 18:00 welcome reception in laboratory office

- 
- Tue, Oct. 7 morning: English class; afternoon: terracotta gluing workshop with Stephanie Steinegger
- Wed, Oct. 8 morning: English class; afternoon: second series of slab test for replacing PU with acrylates; longer treatment (slab 44 and 45); photographing F-002, 010 and 012/2003 and store them in climate chambers over water dishes, sawing terracotta slabs for slab tests  
buying an aquarium as second cleaning box for treating the original terracotta fragments
- Thu, Oct. 9 morning: gluing tests with Stephanie Steinegger on broken flower pots and on parts of the terracotta replica
- Mon, Oct. 13 Morning: English lesson, afternoon: gluing terracotta with Stephanie Steinegger; test for the cleaning edges with air brush and water; evening: edges of fragments 002b, 010, 012/03 cleaned roughly from soil and disinfected against mould
- Tue, Oct. 14 Morning: English lesson, afternoon: gluing terracotta with Stephanie Steinegger: test for inserting dowels (failed), gluing flower pots; start test of acrylic dispersions on terracotta slabs with original lacquer flakes
- Wed, Oct. 15 morning: English lesson; Blänsdorf starts to clean original fragments; afternoon: the Chinese colleagues continue the gluing experiments
- Thu, Oct. 16 gluing experiments; technological investigation on fragments 002b and 012/03; slab test finished (48 hours) on 18:15  
test air brush to clean edges of fragments 002a/03 in workshop of restoration of archaeological objects; St. Gasteiger and C. Köhler present objects that are restored in the workshop currently (gold decorations on bones; broken ceramics that are glued and completed with gypsum)  
perspex cleaning box arrived; new balance arrived
- Fri, Oct. 17 gluing flower pot, photographs of fragment 012/03
- Sat, Oct. 18 Blänsdorf: cleaning of fragments 012/03 and 010/03 to prepare them for the conservation treatment
- Mon, Oct. 20 morning: English lesson; afternoon: tests for stone consolidation with Sandra Bucher; Blänsdorf and Bathelt make a tour to Dresden for electron beam experiments on terracotta test slabs (problems with transport facility lead to drying of the terracotta slabs before irradiation so the tests mainly fail
- Tue, Oct. 21 morning: English lesson; afternoon: continue to glue flower pots; Blänsdorf continues to clean fragment 010/03

- 
- Wed, Oct. 22 morning: English lesson; afternoon: continue to glue; photographs of fragment 012/03 with microscope; finish the examination of polychromy of fragment 012/03
- Thu, Oct. 23 discussion on gluing experiments and preparation for the demonstration of air brush
- Fri, Oct. 24 Christoph v. Bieberstein, Bern, demonstrates the cleaning of terracotta fragments with air brush. After an introduction on air brush cleaning of sensitive archaeological objects as water-logged bones of an infant, he starts experiments on cleaning the edges of terracotta fragments and, subsequently, also the polychrome surface
- Sat, Oct. 25 Oct. 25 –28: Zhang visits Paris
- Mon, Oct. 27 11:30: a delegation from Mongolia visits the BLfD and the China project
- Tue, Oct. 28 Blänsdorf and the Chinese colleagues clean fragments; after an introduction on the use of the microscopes, the examination of the paint layers and the basics of documentation reports, the Chinese can start to work on three cleaning boxes. A special form sheet is developed for the documentation during work.
- Wed, Oct. 29 morning: English lesson; afternoon: soaking F-002a and 002b, 006 and 008/03 with 30 % Plex; visit of Mrs. Mahlmann, TV producer for the “Bayerischer Rundfunk” in preparation of her documentary film in May 2004 (5.-15. 5.), that will be 15 minutes about the Terracotta Army in the series of “World Cultural Heritage monuments”
- Thu, Oct. 30 continue to clean the fragments
- Fri, Oct. 31 2<sup>nd</sup> step of soaking of fragments 002a, 002b, 006 and 008/03 with 60 % Plex  
15:15 visit in the TUM, course of studies of conservation; Mr. Emmerling presents his department including material collection, labs, library, workshops and storage rooms
- Sun, Nov. 2 3<sup>rd</sup> step of soaking of fragments 002a, 002b, 006 and 008/03 with 80 % Plex
- Mon, Nov. 3 morning: English lesson; 14:00 departure to Dresden; arrival 19:00; dinner at “Dürüm dürüm”; stay in Hotel Elbflorenz
- Tue, Nov. 4 10:30: Institute for Polymer Research; guided tour through the electron beam facility and irradiation of test slabs and test solutions in petri dishes;  
13:00: meeting with Christoph Herm at the Institute for Polymer Research; irradiation of the original fragments 002a, 002b, 006 and 008/2003;  
afternoon: tour through the historical city center; dinner at Yenidze

- 
- Wed, Nov. 5 visit of the Academy of Fine Arts, course of studies for conservation and restoration; guided by Ann Drexler (sculpture department) and Christoph Herm (laboratory, wall paintings department); lunch at Chinese restaurant; return to Munich, arrival 22:00
- Thu, Nov. 6 morning: English lessons; Zhang falls from the chair during English lesson and is unconscious for some minutes; Daniela Bathelt takes him to the hospital (Rechts der Isar);  
discussion about the continuation of treatment of the fragments; Mr. Tucic has finished the XRD and RFA analyses from the bronze bird samples, discussion about it
- Fri, Nov. 7 morning: English lessons; Zhang feels sick and has to see a doctor who diagnosis a light concussion
- Sat, Nov. 8 Blänsdorf continues to clean fragment 004/03 (4 hours); 15:00 meeting at the Nymphenburg castle for a guided tour of the “Amalienburg”, organised by Asia Intercultura; Chen Ganglin is present as guide and translator for the Chinese guests
- Sun, Nov. 9 Blänsdorf cleans fragment 004/03 (5 hours)
- Mon, Nov. 10 arrival of stone armour replica in Munich
- Tue, Nov. 11 continuation of work on the fragments
- Wed, Nov. 12 Nov. 12-14: test for extracting non-polymerised consolidant from fragments F-002a, 002b, 006 treated with Plex and electron beam
- Thu, Nov. 13 Mr. Hangleiter and his assistant Leonie Salzmann demonstrate a  
Fri, Nov. 14 technique for salvaging of stone armour pieces with cyclododecane (tests on dummies)
- Fri, Nov. 14 Nov. 14-17: Yan Shumei visits Vienna
- Mon, Nov. 17 14:00 General conservator Greipl visits the China projects and has a look at the ongoing work and the original pieces in treatment (stone armour, terracotta gluing, polychrome fragments)  
16:00 Prof. Langhals visits the China project
- Tue, Nov. 18 Sandra Bucher at the hospital with Yan Shumei who feels weak;  
afternoon: Stephanie Wallner, Blänsdorf, Zhang, Liu, Rong: visit of the investigation areas in the Theathiner church (right side altar piece at the Querhaus) to see the investigation executed by students of the TUM on the original polychromy and the reconstruction of the original choir barrier  
19:00 invitation to a “China Party” at the house where the Chinese colleagues stayed. They prepared a typical Chinese dinner with a lot of different *jaozi*

- 
- Wed, Nov. 19      visit of Mrs. Picha, Wegener and Ebner v. Eschenbach of “Asia Intercultura”; afternoon: Bathelt at the doctor again with Yan  
  
8:30 departure from Munich to Mainz by train (Chinese, Blänsdorf, Bathelt); arrival at 22:15; stay at Hotel Schottenhof, Schottstr. 6, 06131-232968 (directly at the station)
- Thu, Nov. 20      10:00.12:00 tour through the workshops of the RGZM, guided by Dr. Egg; Bucher arrives in Mainz as well; lunch in a Chinese restaurant with Mr. Müller-Karpe;  
  
14:30 train to Bonn with change in Bonn-Beuel; 16:30 arrival at Bonn; Hotel Residence/Günnewig, Kaiserplatz 11, 0228-2697-0, next to the station  
  
19:00 opening ceremony of the exhibition ‘Schätze der Himmelssöhne’ (Treasures from the Palace Museum Taiwan);  
  
20:30 reception dinner (meeting with Mr. Wenzel Jacob, Mr. Schauerte (Berlin), Mrs. Ursula Toyka-Fuong (curator of the exhibition, Mrs. Pleiger, Mrs. Zantopp and others)
- Fri, Nov. 21      9:00 Symposium “Gelehrtes Treffen im westlichen Garten”. The symposium focus on “Art in China: Collections and concepts.” During 2 1/2 days speakers from Germany, Europe, America, China and Taiwan present different aspects of collecting art in China and collections of Chinese art  
  
10:30 guided tour through the Bundeskunsthalle and the exhibition by Henriette Pleiger and Susan Zantopp (organsiation of the project for Taiwan exhibition, Mongolia exhibition 2005, Xi’an 2006)  
  
afternoon: free choice for visiting or participating on the symposium  
  
17:30 return to Munich (Chinese, Bucher, Bathelt)
- Sat, Nov. 22      15:30 football match (Bayern München : 1860), Chinese with Ingo Rogner, Felix Horn, Stephanie Wallner; Blänsdorf attends the symposium
- Sun, Nov. 23      19:00 Farewell dinner at restaurant “Jade”
- Mon, Nov. 24      final discussion of report and planning for future work
- Tue, Nov. 25      morning: packing fragments; 21:30 departure from Munich airport; they take the balance and the drill for the partition walls to China



## **New furnishing and equipment of laboratory and workshop rooms in the Laboratory Building of the Museum of the Terracotta Army**

Catharina Blaensdorf, Rong Bo

In July 2003 the German Federal Ministry for Education and Research (BMBF) provided an increase of the project funds for the year 2003. This enabled the German side of the project to support the renovation and new equipment of three rooms in the laboratory building of the Museum of the Terracotta Warriors and Horses in Lintong.

The rooms are located on the western “wing” of the building, on the north side of the central aisle, so all windows are facing north. Only one of the rooms has been used as a laboratory room before, while the others have been offices. All rooms have been completely renovated; they got new floors, doors and new dust tight windows. Electric power and water supply has also been entirely renewed. The planning for the design and equipment has been developed by the Chinese staff members of the laboratory, mainly Mr. Zhou Tie and Mr. Xia Yin, in co-operation with the German colleagues. The renovation and installation of the new rooms was begun in December 2003 and finished in the end of January 2004.

Laboratory 1 is a large room of 12 x 5 m, designed from two previous smaller offices. It shall be used for the restoration of polychrome statues. The room possesses a fume hood and a large worktop with water supply and storage cabinets on one wall. The remaining part of the room is empty and can be furnished and arranged according to the needs of current conservation problems. One wall can serve as background for documentary photographs.

Laboratory 2 is used as chemical lab and include larger devices as fume hood, oven, an aging box and the freeze-drier. It is located east of laboratory 1 and 6 x 5 m in size.

Laboratory 3 serves for examinations and the smaller and more sensitive machines. On one laboratory bench, the microscopes are set up, one the others the colorimeter, climate control devices and computer equipment. The room measures 6 x 5 m and is situated east of laboratory 2.

Larger parts of the furnishing and a number of new pieces of equipment has been purchased with the money from the BMBF, in total €67.400. This comprised:

Lab furniture, electricity, heating (radiators), water supply, including hot water, floor and laboratory furniture, fresh air supply for €16.000; an aging box/climate chamber; two fume hoods, one oven, two humidifiers for the workshop room, a colorimeter (Minolta CM-2600d), three dust collectors (high quality “vacuum cleaners”); one ultrasonic mini atomiser, one air tight cleaning box with humidity control, a water purifying system for deionised water, as well four daylight lamps and a laboratory balance which have been bought in Germany.

The equipment three rooms now allow to undertake investigations and conservation work in an environment arranged according to modern standards; they provide enough space to install all devices purchased during the previous years and enable even a larger team to work jointly on the conservation of polychrome statues. Test series can be made at the same time in the adjacent room. For investigations of materials, climate monitoring and documentation finally exists a permanent place with a separate room.

**Impressions from the laboratory and workshop rooms in Lintong,  
with new furnishing supported by funding from the BMBF**



restoration workshop (laboratory 1)



laboratory room (laboratory 3)  
*Details from the new rooms*



laboratory 1,  
high humidity  
zone for the  
conservation of  
polychrome statues



fresh air supply system (left)

laboratory 2, fume hood and oven (right)



laboratory 3, microscopes (left)



laboratory 3, climate monitoring equipment (right)