

中国陕西省临潼秦俑 漆层的电子显微镜研究

导言

多年对保护中国临潼秦始皇彩绘兵马俑的研究证实, 彩绘的破坏的主要原因在于彩绘层缺乏附着力。彩绘层的结构在一般情况下分为两层, 下面一层为底色层, 它对干燥极其敏感, 变干后会极度收缩。与此伴随而至的是变形, 上层彩绘分片卷曲。本文试图依据电子显微镜研究, 来解释这一破坏发生的过程。

以往已有过众多保护处理陶俑的试验, 这些试验的目的, 主要在于用挥发性溶剂置换漆层里的水分, 通过渗透物的聚合实现粘合尤其是加固。

在这里, 我们也对原始残片中选出的试样做了显微镜研究, 现介绍如下。

研究方法

对所有试样的研究, 都是通过一台场致发射-扫描电子显微镜 (HITACH S-4004) 进行的。经过使用一个场致发射负极, 能得到可放大至 4 万倍的高清晰度图像。

未经处理的试样不耐真空, 在高真空状态下将会立即变形走样。对这些试样进行检验, 要先采取冷冻制作。¹

在冷冻制作时, 将试样固定在合适的试样夹上, 放在液态氮中 (-210 °C) 速冻。这种冷冻处理的冷却速度快, 使试样中的水分无暇结成冰晶, 否则这些冰晶将会破坏试样的内部结构。液体水分凝固为似非晶形的固态。在用电子显微镜观察时, 这些试样的温度保持在 -130 °C。

试样送入高真空箱后产生了新的断裂面, 随即用场致发射电子显微镜对新的断裂面进行了观察研究。处理过的试样无须冷冻制作, 因为这些试样足以耐真空, 而且也没有发现变过形。

检验的试样

这里所指的试样都是从原始残片上脱落下来的漆层碎块。

检验的步骤主要分为两个方面:

首先对未作处理的试样进行检验, 它们存放在潮湿的环境里, 以防干燥。这里展示的是对二号坑 17 号试掘方出土的 A 俑的两个试样的检验结果:

1. 试样 F009/96 (背部残块), 未处理, 存放在水里。
2. 试样 F003/96 (胸部残块), 未处理, 存放在水池上面的饱和空气中。

借助于冷冻制作对两个试样作了检验。

在检验的第二阶段, 为防止干燥收缩和进行加固, 所选的试样事先已经过处理。

3. 试样 F004/96 (腰部残块, 同样出自二号坑 17 号试掘方的 A 俑), 用聚乙二醇 PEG 200 / 水 (50/80/100 %) 处理, 在最后一道浸渍工序中, 部分加用 3 % 的鱼膘胶。
4. 试样 F012/98, 用聚乙二醇 PEG 200 / 水 (50/80/100 %) 加聚氨酯乳液处理。

使用 PEG 处理的首要目的是, 用挥发性不大的溶剂来置换漆层中的水分, 以防止漆层干燥时收缩。补用聚氨酯, 为的是通过聚合反应达到加固。

1 LANGENFELD/KAISER/JULING/BLASCHKE 1994, LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1994, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1994, KAISER/LANGENFELD/BLASCHKE/HELING 1994, JULING/SCHLÜTTER/LANGENFELD/BLASCHKE 1996, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1997, SCHLÜTTER/LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1997。

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Lackschichten der Terrakotta-Armee in Lintong, Provinz Shaanxi/VR China

Electron Microscopic Investigations on the Lacquer Layers of the Terracotta Army in Lintong, Shaanxi Province

Einleitung

Nach langjähriger Erforschung zur Erhaltung und Konservierung der Terrakottaarmee des Kaisers Qin Shihuang in Lintong steht fest, daß die Hauptursache der Schäden an den Farbfassungen auf mangelnde Haftung der Grundierungsschichten zurückzuführen ist. Die Farbschichten sind in der Regel zweischichtig aufgebaut, wobei die Grundierungsschicht sehr empfindlich auf Austrocknung reagiert und dabei extrem schrumpft. Damit verbunden ist eine Verformung in der Weise, daß sich die Schicht schollenartig abrollt. Dieser Bericht versucht anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen einen Beitrag zur Erklärung dieses Schadensvorganges zu liefern.

Es sind bereits umfangreiche Experimente zur Behandlung der Terrakottafiguren durchgeführt worden, die insbesondere darauf abzielten, das in der Lackschicht befindliche Wasser durch schwer flüchtige Lösungsmittel auszutauschen und durch Einbringen von Polymeren eine Anklebung bzw. Festigung zu erreichen.

Auch hierzu wurden an ausgewählten Proben von Originalfragmenten mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die im folgenden ebenfalls präsentiert werden.

Untersuchungsmethoden

Alle Proben wurden in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FEM; HITACHI S-4004) untersucht. Durch den Einsatz einer Feldemissionskathode waren hochauflösende Abbildungen bis zu einer 40 000fachen Vergrößerung möglich.

Für die Untersuchung der unbehandelten Proben mußte auf den Einsatz der Kryo-Präparation zurückgegriffen werden, da diese Proben nicht vakuumbeständig waren, sondern im Hochvakuum sofort verfälscht worden wären.¹

Bei der Kryo-Präparation werden die Proben auf geeignete Probenhalter montiert und in schmelzendem Stickstoff (< -210° C) schockgefroren. Die Abkühlgeschwindigkeit bei einer derartigen Gefrierbehandlung ist so hoch, daß dem in der Probe befindlichen Wasser keine Zeit verbleibt, Eiskristalle zu bilden, die dann zu einer inneren Zerstörung der Probenstruktur führen

Introduction

After many years of research on the preservation and conservation of the terracotta army of Emperor Qin Shihuang in Lintong, it has been established that the main cause of the damage to the polychromy can be traced to inadequate adhesion by the ground layers. In general the ground is built up in two layers; the ground layer reacts very severely to drying through extreme shrinkage. This is accompanied by deformation, with the layer rolling up in patches. Based on electron microscopic investigations, this article attempts to provide a contribution to the explanation of this damage process.

Extensive experiments on the treatment of the terracotta figures have already been carried out, in particular with the goal of exchanging the water found in the lacquer layer with slightly volatile solvents and to achieving adhesion or stabilization through the introduction of polymers.

Here, too, microscopic investigations have been carried out on selected original fragments; this work is also presented below.

Investigative Methods

All samples were examined in a field emission scanning electron microscope (HITACHI S-4004). Through the use of a field emission filament it was possible to make high lateral resolution photographs with a 40 000-fold magnification.

For investigations on the untreated samples it was necessary to use a cryo preparation, these samples were not vacuum-proof and would have immediately become distorted in the high vacuum.¹

For the cryo preparation the samples were mounted on suitable sample holders and were shock frozen in slush nitrogen (< -210° C). The cooling down velocity by such a cryo fixation is so high that the water in the sample has no time to form ice crystals which would have led to an inner destruction of the structure of the sample. The liquid water freezes quasi-amorphously in a solid state. During the microscopic investigation the samples are kept at a temperature of -130° C.

¹ LANGENFELD/KAISER/JULING/BLASCHKE 1994, LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1994, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1994, KAISER/LANGENFELD/BLASCHKE/HELING 1994, JULING/SCHLÜTTER/LANGENFELD/BLASCHKE 1996, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1997, SCHLÜTTER/LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1997.

¹ LANGENFELD/KAISER/JULING/BLASCHKE 1994, LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1994, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1994, KAISER/LANGENFELD/BLASCHKE/HELING 1994, JULING/SCHLÜTTER/LANGENFELD/BLASCHKE 1996, SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1997, SCHLÜTTER/LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1997

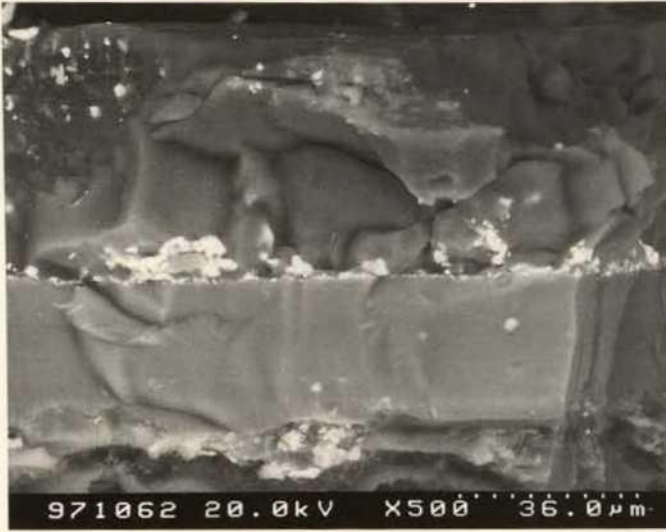


Abb. 1. Probe von F-009/96, REM-Aufnahme (Kryo), 500fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Kryo-Bruch durch den zweischichtigen Lack; die hellen Stellen zwischen den Einzelschichten sind auf Elemente höherer Ordnungszahl zurückzuführen (Pigmente, Schmutz)

Fig. 1. Sample from F-009/96, scanning electron microscope (SEM) photo (cryo), 500-fold magnification, backscatter electron (BSE) image: cryo fracture through the two-layered lacquer; the light-colored places between the individual layers can be traced back to elements of a higher atomic number (pigments, dirt)

图1. 试样 F009/96, 扫描电镜照片 (低温), 500 倍, 扫描电子图像: 双层漆经冷冻折断, 两层之间的亮处系更高系数的元素造成的 (颜料, 污垢)

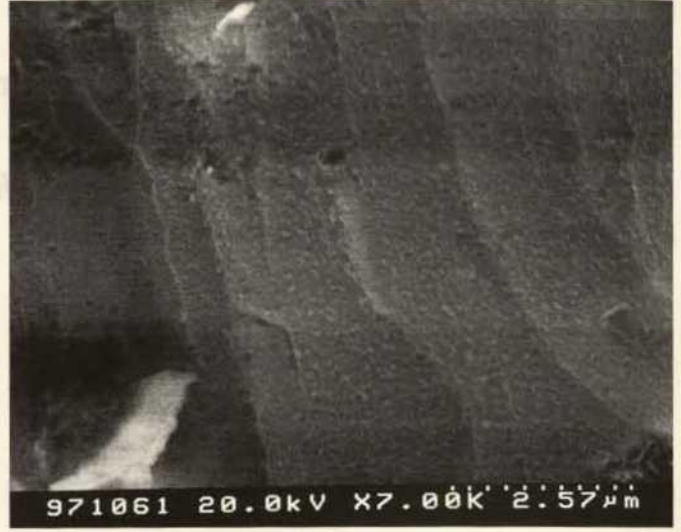


Abb. 2. Probe von F-009/96, REM-Aufnahme (Kryo), 7000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 1 (untere Schicht); in der Sprödbbruchfläche sieht man Mikroporen < 100 nm, die z. T. runde Schwächezonen bilden

Fig. 2. Sample from F-009/96, SEM photo (cryo), 7000-fold magnification, secondary electron (SE) image: detail from fig. 1 (lower layer); in the brittle fracture surface micro-pores of less than 100 nm are visible; to some extent they form round zones of weakness

图2. 试样 F009/96, 扫描电镜照片 (低温), 7 000 倍, 二次电子成像: 图1局部 (底层)。龟裂面上可见微孔, <100 毫微米, 部分构成圆形暗点

结果

试样 F009/96 (背部残块), 未处理, 水下保存, 试样取来后, 直接保存在液态水中, 检验时, 试样被固定在一个支夹上, 置液态氮中冷冻。当试样被送入扫描电子的传送箱之后, 产生了新的横向断裂, 图1为拍摄下来的脆化的断裂面。

漆层由两层组成, 总厚度约为 80 微米, 其中上层约为 50 微米。能看出冷冻漆的脆断面, 各层之内先还辨认不出细微结构, 但可以看到两层之间有薄薄一层更高系数的元素 (在反漫射中, 这个区域看起来较亮)。这可能是不同工序中间带到表面上的颜料或污垢层 (图1)。把图像放得更大, 各层十分微小的细孔结构才显示出来, 这一点尤其在下层看得更清楚 (图2)。这些微孔的直径明显地小于 0.1 微米, 有几处造成这种现象, 好象这些合成了圆形的区。在反向散射图, 辨认不出液态水原则上也不指望能辨认出, 因为有机漆与水之间的系数差太小。

用显微镜观察这些试样, 可发现干燥时, 漆样会严重变形, 发生卷曲。若用水重新湿润, 该效应自然是可逆的。

为模仿这一效应, 曾将试样放在扫描电镜里在室温下过夜, 试样变暖, 使得其孔隙中的水分得以蒸发, 试样变干。这里试样完全变了样, 漆的双层结构几乎无法再辨认。更确切的说, 底层漆完全萎陷 (图3)。留下的上层漆露出干燥前并不存在的大量粗孔 (图4), 但这一层的厚度保持未变。这一层次可以与图2中假设的暗点相符一致。这些地方可能与图2中推测的虚弱区一致。

试样 F003/96, (胸部残块), 未处理, 存放在水池上面, 相对湿度近乎于 100%。

对修复而言, 水下保存不切实际, 因而在第二阶段用显微镜检查之前, 从同一陶俑身上取下漆样之后, 便把它直接存放在饱和空气中。这一步试验如同处理试样 F009/96 一样, 使用了冷冻制作。

这一漆样同样具有双层结构 (图5), 总厚度为 35 微

würden. Das flüssige Wasser erstarrt quasi-amorph in den festen Zustand. Während der mikroskopischen Untersuchung im Elektronenmikroskop wurden die Proben auf eine Temperatur bei -130°C gehalten.

Nach Einschleusen in die Hochvakuumkammer wurde an den Proben eine frische Bruchfläche erzeugt, die dann anschließend im FEM untersucht werden konnte.

Bei den behandelten Proben konnte auf die Kryo-Präparation verzichtet werden, da sie ausreichend vakuumbeständig waren und keine Veränderungen festgestellt wurden.

Untersuchte Proben

Bei allen Proben handelte es sich um Lackschollen, die von Originalfragmenten abgelöst worden waren. Die Untersuchungsstrategie teilte sich in zwei wesentliche Bereiche auf: Zunächst wurden unbehandelte Proben untersucht, die in feuchtem Milieu zur Verhinderung der Austrocknung gelagert wurden. Hier sollen die Ergebnisse zweier Proben der Figur Nr. A aus Grube Nr. 2, Grabungssektor T 17 gezeigt werden:

1. Probe von Fragment 009/96 (Panzer, Rückenteil), unbehandelt, unter Wasser gelagert

2. Probe von Fragment 003/96 (Panzer, Brustteil), unbehandelt, gelagert über einem Wasserbad in gesättigter Luft

Beide Proben wurden mit Hilfe der Kryo-Präparation untersucht.

In der zweiten Untersuchungsphase wurden Proben ausgewählt, die zur Verhinderung der Schrumpfung beim Trocknen und zur Festigung behandelt wurden:

3. Probe von Fragment 004/96 (Panzer, Hüftbereich, ebenfalls Figur Nr. A aus Grube Nr. 2, T 17), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %), teilweise mit 3 % Fischleim im letzten Tränkungsangang

4. Probe von Fragment 012/98 (Armschutz, Grube 2, T 8 G 11, Test area 9), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %) kombiniert mit PU-Dispersion

Bei der Behandlung mit PEG war das primäre Ziel, das in den Lackschichten befindliche Wasser durch das schwer flüchtige Lösungsmittel zu ersetzen, um das Schrumpfen der Lacke bei Austrocknung zu verhindern. Durch die zusätzliche Anwendung von Polyuretan sollte eine Festigung durch eine polymerisierende Reaktion erreicht werden.

Ergebnisse

Probe von F-009/96, unbehandelt, unter Wasser gelagert

Diese Probe wurde direkt nach der Entnahme in flüssigem Wasser gelagert. Zur Untersuchung wurde sie dann auf einen Klemmhalter montiert und in schmelzendem Stickstoff eingefroren. Nach der Einschleusung in die Transferkammer des Rasterelektronenmikroskops wurde ein frischer Querbruch in der Weise erzeugt, daß die spröde Bruchfläche abgebildet werden konnte (Abb. 1). Die Lackschicht besteht aus zwei Einzelschichten mit einer Gesamtdicke von ca. $80\ \mu\text{m}$, wobei die obere Schicht ca. $50\ \mu\text{m}$ mächtig ist. Man erkennt den spröden Bruch des gefrorenen Lacks, wobei innerhalb der Schichten zunächst keine Feinstruktur auszumachen ist. Es ist aber erkennbar, daß zwischen den Einzelschichten eine dünne Lage mit Elementen höherer Ordnungszahl (im Rückstreumodus als hellere Bereiche zu erkennen) vorhanden ist. Dabei könnte es sich

After transfer into the high vacuum chamber a fresh fracture surface was made on the samples, which could then be examined in the field emission scanning electron microscope.

Cryo preparation was not necessary for the treated samples since they were sufficiently vacuum-proof and no changes were established.

Investigated Samples

All the samples were pieces of lacquer that had separated from the original fragment. The strategy for the investigation was divided into two essential areas: First the untreated samples, which were stored in a moist environment in order to prevent drying out, were examined. Here the results will be shown from two samples from figure A from pit no. 2, excavation area T 17:

1. Sample from fragment 009/96 (suit of amour from the back of the figure), untreated, stored under water.

2. Sample from fragment 003/96 (suit of amour, chest part), untreated, stored above a water bath in saturated air.

Both samples were investigated with the help of cryo preparation.

In the second phase of investigations samples were selected that had been treated to prevent shrinkage during drying and to achieve consolidation:

3. Sample from fragment 004/96 (suit of amour, waist of figure A from pit no. 2, T 17), treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %), in part with 3 % sturgeon glue in the final impregnation process

4. Sample from fragment 012/98 (shoulder piece of armour, pit no. 2, T 8 G 11, test area 9), treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %) combined with PU dispersion

The primary goal in the treatment with PEG was to replace the water in the lacquer layers with the slightly volatile solvent in order to prevent shrinkage of the lacquer during drying. The additional use of polyurethane was intended to achieve consolidation through a polymerizing reaction.

Results

Sample from F-009/96 (back fragment), untreated, stored under water

This sample was stored in liquid water immediately after its removal. For the investigation it was mounted on a clamp and frozen in slush nitrogen. After placement in the specimen transferring chamber of the electron scanning microscope a fresh cross fracture was made so that the brittle fracture surface could be photographed (fig. 1). The lacquer consists of two individual layers with a total thickness of c. $80\ \mu\text{m}$, with the upper layer being c. $50\ \mu\text{m}$. The brittle fracture on the frozen lacquer can be distinguished; initially no fine structure can be determined within the layer. However it is possible to discern that between the individual layers there is a thin layer with elements of a higher atomic number (discernible in backscatter mode as lighter areas). This could be pigments or a layer of dirt that landed on the surface between applications of the two lacquer layers (fig. 1). The very fine porous structure of the individual layers is discernible, especially on the lower layer, only with a higher magnification (fig. 2). These micro-pores show a diameter of clearly less than $0.1\ \mu\text{m}$; in some places it appears that these pores join together into round zones. Liquid water cannot be identified



Abb. 3. Probe von F-009/96, REM-Aufnahme, 200fache Vergrößerung, RE-Abbildung: gleiche Lackschichtprobe wie Abb. 1, aber über Nacht getrocknet; die untere Schicht ist völlig kollabiert, in der oberen Schicht sind Grobporen entstanden

Fig. 3. Sample from F-009/96, SEM photo, 200-fold magnification, BSE image: the same lacquer layer sample as in fig. 1, but dried overnight; the lower layer is completely broken down; coarse pores have formed in the upper layer

图3. 试样 F009/96, 扫描电镜照片, 200 倍, 扫描电子图像: 与图 1 为同一漆层试样, 但经整夜干燥, 底层漆完全萎陷, 表层上出现粗孔

Abb. 4. Probe von F-009/96, REM-Aufnahme, 600fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 3. Die entstandenen Grobporen korrespondieren mit den Schwächezonen durch die Mikroporen in Abb. 1

Fig. 4. Sample from F-009/96, SEM photo, 600-fold magnification, BSE image: detail from fig. 3; the coarse pores that developed correspond with the weak zones through the micro-pores in fig. 1

图4. 试样 F009/96, 扫描电镜照片, 600 倍, 扫描电子图像: 图3 局部。新生粗孔与图 1 中微孔构成的暗点相一致

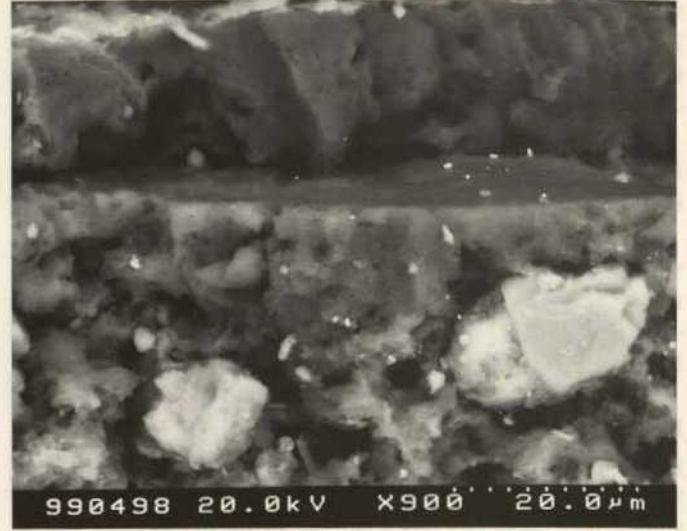


Abb. 5. Probe von F-003/96, REM-Aufnahmen (Kryo), 900fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Kryo-Querbruch durch zweischichtigen Lack; an der unteren Schicht haftet noch die Keramik des Terrakotta-Fragmentes

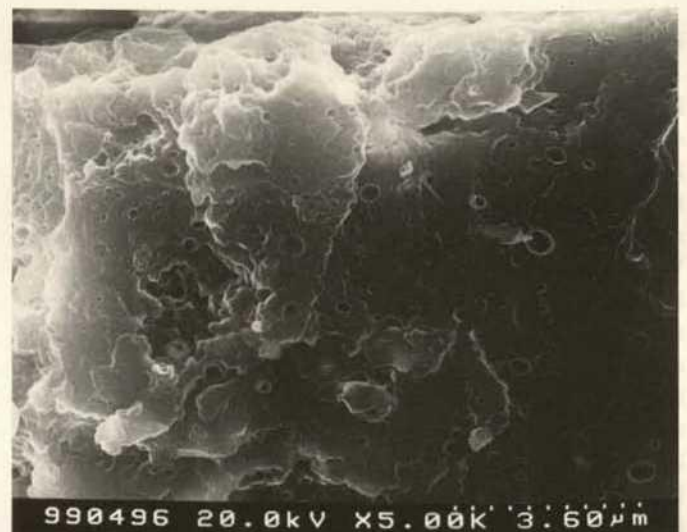
Fig. 5. Sample F-003/96, SEM photo (cryo), 600-fold magnification, BSE image: cryo cross fracture through two-layered lacquer; fragments of the terracotta adhere to the lower layer

图5. 试样 F003/96, 扫描电镜照片 (低温), 900 倍, 扫描电子图像: 冷冻横断面穿透双层漆。底层漆还附着残陶

Abb. 6. Probe von F-003/96, REM-Aufnahme, 5000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 5 (obere Schicht); gut zu erkennen die blasenartigen Mikroporen

Fig. 6. Sample from F-003/96, SEM photo, 5000-fold magnification, SE image: detail from fig. 5 (upper layer); the blister-like micro-pores are easily discernible

图6. 试样 F003/96, 扫描电镜照片, 5000 倍, 二次电子成像: 图5 局部 (上层), 泡状的微孔清晰可辨



um Farbpigmente oder um Schmutzschichten handeln, die zwischen den Arbeitsgängen auf die Oberflächen gelangt sind (Abb. 1). Erst bei höherer Vergrößerung zeigt sich eine sehr feine porige Struktur der Einzelschichten, die insbesondere bei der unteren Schicht erkennbar war (Abb. 2). Diese Mikroporen weisen einen Durchmesser von deutlich weniger als $0,1 \mu\text{m}$ auf, wobei an einigen Stellen der Eindruck entsteht, daß diese Poren zu rundlichen Schwächezonen zusammengefaßt sind. Flüssiges Wasser ist im Rückstreubild nicht zu identifizieren, was aufgrund der geringen Ordnungszahl-Unterschiede zwischen organischem Lack und Wasser nicht grundsätzlich zu erwarten ist. Makroskopisch war an diesen Proben zu beobachten, daß bei Austrocknung eine starke Verformung in Form von Aufrollen stattfindet. Durch Wiederbefeuchten mit Wasser war dieser Effekt allerdings reversibel.

Um diesen Effekt zu simulieren, wurde die Probe im Rasterelektronenmikroskop über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei eine Verdampfung des Porenwassers und damit eine Trocknung stattgefunden hat. Danach zeigte die Probe ein vollkommen anderes Bild. Der zweischichtige Aufbau des Lackes ist nahezu nicht mehr zu erkennen. Vielmehr ist die untere der beiden Schichten völlig kollabiert (Abb. 3). Die verbleibende obere Schicht zeigt einen vor der Trocknung nicht vorhandenen erheblichen Anteil an Grobporen (Abb. 4), wobei die Dicke dieser Schicht erhalten geblieben ist. Diese Bereiche könnten mit den in Abbildung 2 vermuteten Schwächezonen korrespondieren.

Probe von F-003/96, unbehandelt, gelagert über einem Wasserbad in annähernd 100 % rF

Da eine Lagerung unter Wasser für die Restaurierung keine praxisnahe Bedingung darstellt, wurde im zweiten Schritt eine Lackprobe derselben Figur direkt nach der Abnahme in wassergesättigter Luft gelagert, bevor sie im Mikroskop untersucht wurde. Diese Untersuchung fand in der gleichen Weise wie bei Probe von F-009/96 ebenfalls unter Anwendung der Kryopräparation statt.

Auch hier zeigt der Lack einen zweischichtigen Aufbau (Abb. 5), wobei die Gesamtschichtdicke mit $35 \mu\text{m}$ (bei gleicher Dicke der Einzelschichten) geringer ist als in der Probe von F-009/96. Es ist auch wegen des geringeren Anteils an flüssigem Wasser nicht zu diesen glatten Spröbruchflächen wie in der Probe F-009/96 gekommen. An der Unterseite der unteren Schicht ist noch anhaftende Keramik der Terrakotta vorhanden. In beiden Einzelschichten sind bereits bei der in Abbildung 5 gezeigten Vergrößerung deutlich Mikroporen erkennbar. Bei höherer Vergrößerung wird die gleichmäßige Verteilung der Poren über die gesamte Schichtdicke deutlich (Abb. 6). Die Durchmesser dieser Poren liegen im Bereich unter $0,5 \mu\text{m}$ mit einem hohen Anteil an kleinen Poren unterhalb $0,1 \mu\text{m}$. Auch in der unteren Schicht sind diese Poren vorhanden.

Wie bei Probe von F-009/96 ist auch hier eine mechanische Verformung bei Austrocknung zu beobachten. Um eine Aussage darüber machen zu können, inwieweit sich auch bei Lagerung in hoher Luftfeuchte Wasser in den Poren anlagert, wurde ebenfalls im Mikroskop eine Erwärmung der Probe auf annähernd Raumtemperatur vorgenommen. Dabei konnte ein völliger Kollaps der Schichten nicht beobachtet werden.

Abbildungen 7 und 8 zeigen die gleiche Probenstelle in der unteren Schicht bei 9000facher Vergrößerung. Abbildung 7 wurde bei einer Proben temperatur von -130°C aufgenommen (feuchter

in the backscatter image, which in general is not to be expected given the slight differences in the atomic numbers between organic lacquer and water. Macroscopically on this sample it was observed that during drying out a severe deformation (rolling up) took place. However this effect was reversible upon re-moistening with water.

In order to simulate this effect the sample was heated overnight to room temperature in the electron scanning microscope; an evaporation of the pore water and thus a drying took place. Afterward the sample exhibited a totally different picture. The two-layered build up of the lacquer is almost unrecognizable. Rather the lower of the two layers is completely broken down (fig. 3). The remaining upper layer exhibits a substantial portion of coarse pores which were not present before drying (fig. 4); the thickness of the layer remained unchanged. These areas could correspond to the presumed weak zones in Figure 2.

Sample from F-003/96, untreated, stored above a water bath at almost 100 % rh

Because storage under water does not represent a practical condition for restoration, in a second step a lacquer sample from the same figure was stored immediately after its removal in water saturated air before it was examined under the microscope. This investigation took place in the same manner as with sample from F-009/96, also with the use of cryo preparation.

Here too the lacquer exhibited a two-layered build up (fig. 5), whereby the total thickness of $35 \mu\text{m}$ (with the two layers being of equal thickness) is less than that of the sample from F-009/96. Because of the smaller portion of liquid water the smooth brittle fracture surfaces did not develop as on the sample from F-009/96. Terracotta still adheres to the underside of the lower layer. In both layers micro-pores are clearly discernible already at the magnification shown in fig. 5. At higher magnifications the even distribution of the pores over the entire thickness of the layers is clear (fig. 6). The diameter of these pores is in a range of less than $0,5 \mu\text{m}$ with a high portion of smaller pores of less than $0,1 \mu\text{m}$. These pores are also present in the lower layer.

As with the sample from F-009/96 here too a mechanical deformation is to be observed during drying. In order to be able to make some statement regarding the extent to which water is also taken up in the pores when the sample is stored at a high humidity, a sample in the microscope was warmed to almost room temperature. Here a complete collapse of the layers could not be observed.

Figures 7 and 8 show the same location on the lower layer of the sample at a magnification of 9000. Figure 7 was made when the sample was at a temperature of -130°C (moist state), whereas Figure 8 corresponds to the situation after warming to almost room temperature (dry state). At first glance only limited differences in the distribution of the pores is discernible. However with more exact analysis it becomes clear that in the defrosted state more pores with smaller diameters can be identified. At three places in these two photos sample areas are indicated in which pores appear at room temperature (dry) which are not discernible in a frozen (moist) state. At these locations there are merely dark points that could be interpreted as water. Without exception the pores that are involved have a diameter of not more than $0,2 \mu\text{m}$. This effect cannot be observed in larger pores.

With the treated samples the elaborate cryo preparation was not necessary, since these samples proved absolutely vacuum



Abb. 7. Probe von F-003/96, REM-Aufnahme (Kryo), 9000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 5 (untere Schicht), Mikroporen z. T. mit Wasser gefüllt (Pfeile) Temperatur ca. -130°C

Fig. 7. Sample from F-003/96, SEM photo (cryo), 9000-fold magnification, SE image: detail from fig. 5 (lower layer), micro-pores are in part filled with water (arrow), temperature c. -130°C

图 7. 试样 F003/96, 扫描电镜照片 (低温), 9000 倍, 两次电子成像: 图 5 局部 (下层), 部分微孔有积水 (箭头), 温度大约为 -130°C



Abb. 8. Probe von F-003/96, REM-Aufnahme (Kryo), 9000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: gleiche Stelle wie Abb. 7, allerdings bei ca. -10°C ; das Wasser aus den mit Pfeilen gekennzeichneten Poren ist mittlerweile verdampft

Fig. 8. Sample from F-003/96, SEM photo (cryo), 9000-fold magnification, SE image: same position as fig. 7, but at c. -10°C ; the water in the pores marked with arrows have evaporated in the meantime

图 8. 试样 F003/96, 扫描电镜照片 (低温), 9000 倍, 两次电子成像: 与图 7 所取部位相同, 但温度约为 -10°C 。箭头所指的微孔中的水现在蒸发了

米 (两层厚度相同), 比试样 F009/96 的厚度要小。其液态水含量较少, 因而没有形成试样 F009/96 那样干脆的断裂面。下层漆的底面还附着陶体。图 5 放大显示的微孔在这两个漆层中清晰可辨。进一步放大, 可清楚地看到孔隙均衡地分布于整个漆层断面 (图 6)。这些孔的直径范围在 0.5 微米以下, 其中大部分是直径在 0.1 微米之内的小孔。这些微孔也存在于下层漆里。

与试样 F009/96 一样, 干燥时, 这儿也可以看到应力变形。即使在高空气温度下存放, 水会在多大程度上聚积在孔内, 为了能够回答这个问题, 同样让试样在显微镜里变暖, 使它接近室温。这时没有看到漆层的完全萎缩。

图 7 和图 8 表现的是漆样底层的相同部位, 放大了 9000 倍。图 7 是试样在 -130°C 时拍摄的 (潮湿状态), 而图 8 是试样在加温后接近室温情况下拍摄的 (干燥状态)。乍看, 微孔分布的区别并不大, 进一步认真审视, 情况自然明白了, 在解冻状态下, 可以看见更多的孔, 其直径更小。在两图中, 有三处标出了试样范围, 在室温下 (干燥), 其中微孔出现, 而在低温 (潮湿) 状态下, 其中微孔无法辨认。在这些部位只能看到暗点, 这些暗点可作为水来解释。这里涉及

的微孔直径一律不超过 0.2 微米。在较大的孔隙里看不到这种效应。

对处理过的试样无须进行大耗费的冷冻制作, 因这些试样证实是绝对耐真空。为了可作比较, 同样将这些试样制作成横断面, 放入扫描电镜里拍照。试样 F004/96 (腰部残块), 用聚乙二醇 PEG 200/水 (50/80/100 %) 处理, 最后一道浸渍工序, 部分使用了 3% 的鱼胶。

这一试样虽然与上面描述过的两个试样一样, 同出于一尊俑, 但只能看到单层结构, 厚度约为 40 微米 (图 9)。与试样 F003/96 一样, 这一放大倍数已能使孔洞清晰可见。但孔隙的大小分布看上去在两个表层上并不相同, 在图 9 中接近上部边缘的表面, 孔的平均半径显得要大一些。

提高放大倍数 (图 10), 孔隙清晰可见, 会产生这样的印象, 即这儿都是泡状的封闭孔。另外还有一个细密的裂隙网, 一部分与这些孔隙相连。

在这个局部图中, 这些孔的直径不超过 0.5 微米, 绝大部分孔的大小在 0.1 微米。在这些孔中及纤细的裂隙中看不到异物存在。

在其它部位则涉及裂隙层或缺缺处。图 11 显示的是一条约 5 微米的裂纹, 裂纹含有线状的聚合物结构。

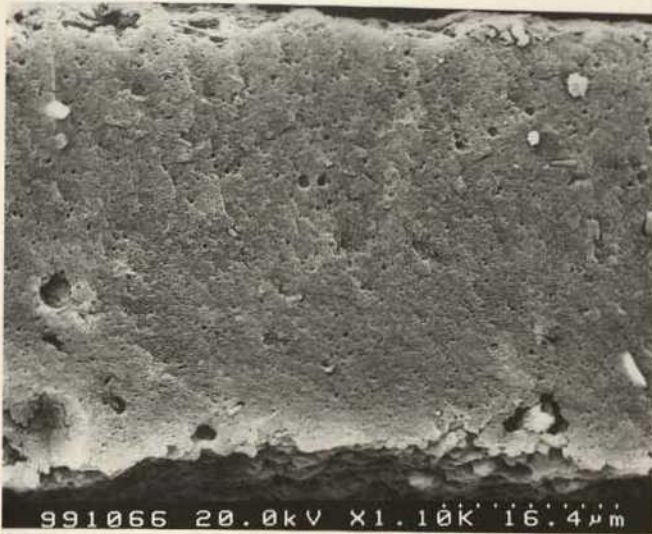


Abb. 9. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 1100fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Querbruch des einschichtigen Lackes, deutlich erkennbar die Mikroporenverteilung, die zur oberen Oberfläche zu größeren Poren tendiert

Fig. 9. Sample from F-004/96, SEM photo, 1100-fold magnification, BSE image: cross fracture of single-layered lacquer; distribution of the micro-pores is clearly discernible; the larger pores tend to be at the upper surface

图 9. 试样 F004/96, 扫描电镜照片, 1 100 倍, 扫描电子图像; 单层漆的横断面, 微孔的分布清晰可见, 较大的孔趋向于上层表面

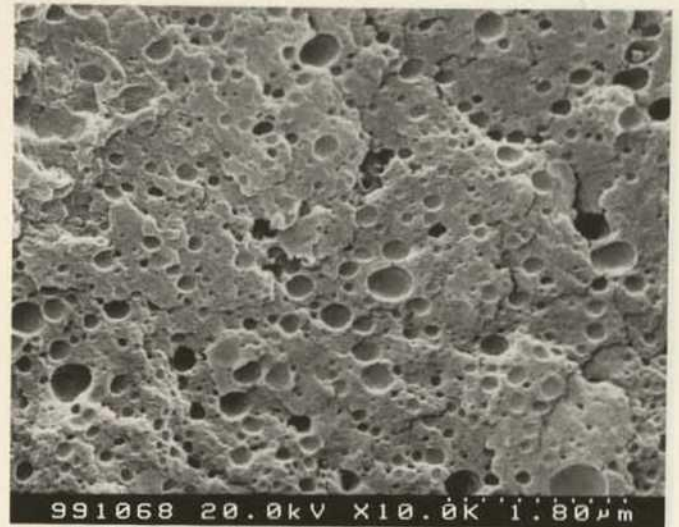


Abb. 10. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 10 000fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 9; die blasenartigen Poren wirken geschlossen, aber ein feines Mikrorißsystem öffnet den Porenraum

Fig. 10. Sample from F-004/96, SEM photo, 10 000-fold magnification, BSE image: detail from fig. 9; the blister-like pores seem closed, but a fine system of micro-cracks opens up the pore space

图 10. 试样 F004/96, 扫描电镜照片, 10 000 倍, 扫描电子图像; 图 9 局部。泡状的孔呈封闭状态, 但一个细微的裂隙网却打开了孔眼

Zustand), während Abbildung 8 der Situation nach Erwärmung auf annähernd Raumtemperatur entspricht (trockener Zustand). Auf den ersten Blick sind nur geringe Unterschiede der Porenverteilung zu erkennen. Bei genauerer Auswertung wird allerdings deutlich, daß im aufgetauten Zustand mehr Poren mit kleinerem Durchmesser erkannt werden können. An drei Stellen sind in diesen beiden Bildern Probenbereiche gekennzeichnet, in denen bei Raumtemperatur (trocken) Poren erscheinen, die in gefrorenem (feuchten) Zustand nicht erkennbar sind. An diesen Stellen sind lediglich dunklere Punkte zu sehen, die als Wasser interpretiert werden können. Es handelt sich dabei durchweg um Poren, die einen Durchmesser von 0,2 µm nicht überschreiten. In größeren Poren ist dieser Effekt nicht zu beobachten.

Bei den behandelten Proben konnte auf die aufwendige Kryopräparation verzichtet werden, da sich diese Proben als absolut vakuumbeständig erwiesen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden diese Proben ebenfalls als Querbruch präpariert und im Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

Probe F-004/96 (Hüft-Fragment), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %), teilweise mit 3 % Fischleim im letzten Tränkungsangang

Obwohl diese Probe ebenfalls von der gleichen Figur wie die beiden oben beschriebenen stammt, ist nur ein einschichtiger Aufbau mit einer Dicke von ca. 40 µm zu erkennen (Abb. 9). Wie in Probe F003/96 sind bereits bei dieser Vergrößerung die Poren gut sichtbar.

Die Porengrößenverteilung scheint allerdings zu beiden Oberflächen unterschiedlich zu sein, wobei zur Oberfläche hin am

stable. For comparative purposes these samples were also prepared with cross fractures and photographed in the scanning electron microscope.

Sample from F-004/96, treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %), in part with 3 % sturgeon glue in the final impregnation

Although this sample is from the same figure as the two described above, only a single layered build up with a thickness of c. 40 µm is discernible (fig. 9). As with the sample from F-003/96 the pores are easily visible already at this magnification. However, the sizes of the pores appear to be distributed differently at the upper and lower surfaces of the sample; the average radius of the pores appears to get bigger toward the surface at the upper edge of the picture in fig. 9. At higher magnification (fig. 10) the pores are clearly discernible; they appear to be blister-like closed pores. In addition, however, there is a fine system of micro-cracks that connect these pores to some extent. The diameter of these pores does not exceed 0.5 µm in this detail photo; the largest number of pores has a size of around 0.1 µm. No foreign substances are to be found in these pores and in the micro-cracks.

At other locations the layer is affected by cracks or gaps. Figure 11 depicts a crack c. 5 µm in width which has thread-like polymer structures. At higher magnifications it becomes clear that these threads are anchored on both sides of the crack and form a kind of framework. The sides of the crack themselves, however, are not completely coated with a polymer layer, as is for instance the case with other consolidants. It can be assumed



Abb. 11. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 1300fache Vergrößerung, RE-Abbildung: in Rissen findet man die fadenartigen Strukturen des Fischleims; das Fadengerüst stabilisiert den Riß

Fig. 11. Sample from F-004/96, SEM photo, 1300-fold magnification, BSE image: in the cracks are the thread-like structures of the fish glue; the thread framework stabilizes the crack

图 11. 试样 F004/96, 扫描电镜照片成像, 1300 倍, 扫描图像: 在裂隙中可发现鱼胶的线状结构, 框架使裂隙稳固

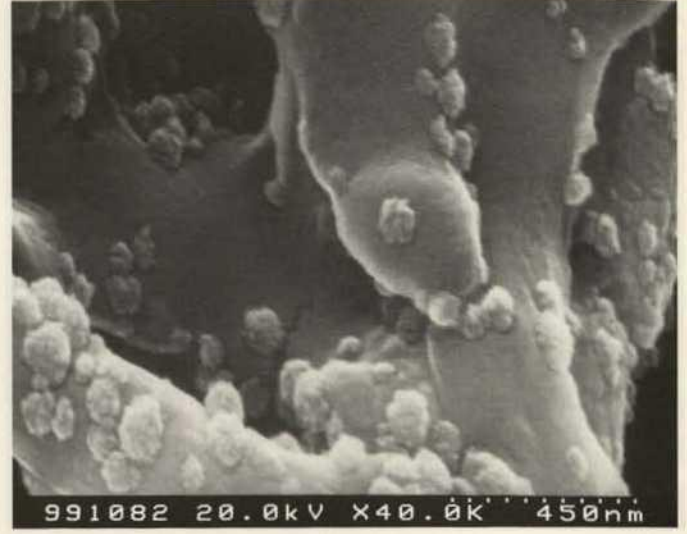


Abb. 13. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 40 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 12, auf den Klebefäden befinden sich 100 nm große Aggregate, die ihrerseits wieder aus 40 nm-Teilchen bestehen

Fig. 13. Sample from F-004/96, SEM photo, 40 000-fold magnification, SE image: detail from fig. 12, there are aggregates of 100 nm, (consisting of 40 nm particles) on the adhesive threads

图 13. 试样 F004/96, 扫描电镜照片, 40 000 倍, 两次电子成像; 图 12 局部, 黏合线上存在着 100 毫微米大小的聚集体, 这些聚集体本身又由 40 毫微米的微粒组成

Abb. 12. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 4500fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 11. Die Flanken des Risses sind nicht mit einem geschlossenen Klebefilm überzogen; die Klebefäden sind direkt an den Flanken verankert

Fig. 12. Sample from F-004/96, SEM photo, 4500-fold magnification, BSE image: detail from fig. 11; the sides of the crack are not coated with a closed adhesive film; the adhesive threads are anchored directly on the sides

图 12. 试样 F004/96, 扫描电镜照片, 4 500 倍, 扫描电子图像: 图 11 局部, 裂隙的侧面未被黏合膜全部覆盖, 黏合线直接固定在侧边

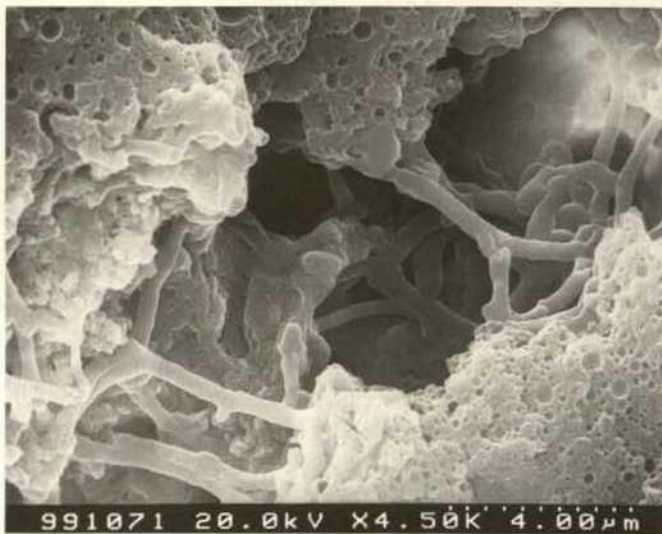
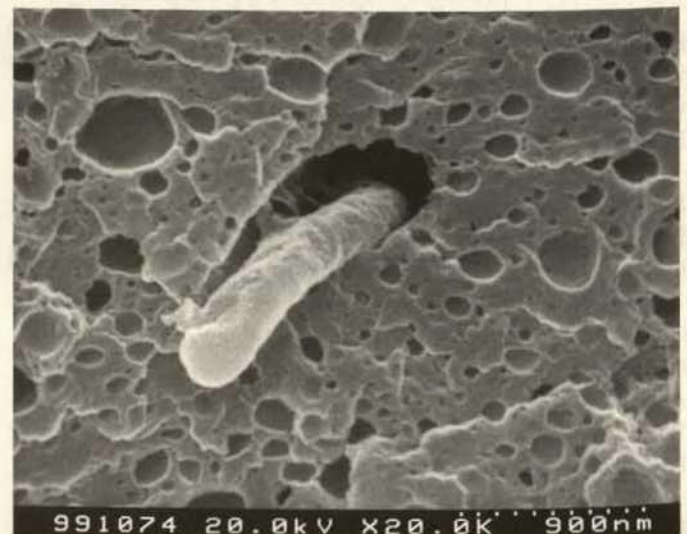


Abb. 14. Probe von F-004/96, REM-Aufnahme, 20 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: in oberflächennahe größere Mikroporen kann die Klebesubstanz eindringen, wenn ein offener Zugang besteht

Fig. 14. Sample F004/96, SEM photo, 20000-fold magnification, SE image: the adhesive substance can penetrate into the larger micro-pores close to the surface if there is an access opening

图 14. 试样 F004/96, 扫描电镜照片, 20 000 倍, 两次电子成像: 如存在畅开的通道, 黏合剂物质可以渗透到靠近表面的较大的微孔中去



oberen Bildrand in Abbildung 9 der durchschnittliche Porenradius größer zu werden scheint. Bei höherer Vergrößerung (Abb. 10) sind die Poren deutlich erkennbar, wobei der Eindruck entsteht, daß es sich um blasenartige geschlossene Poren handelt. Zusätzlich zeigt sich allerdings ein feines Rißsystem, das z. T. diese Poren verbindet. Der Durchmesser dieser Poren übersteigt in diesem Bildausschnitt $0,5 \mu\text{m}$ nicht, wobei die größte Zahl der Poren in der Größenordnung von $0,1 \mu\text{m}$ liegt. In diesen Poren und den Mikrorissen ist keine Fremdschubstanz erkennbar.

An anderen Stellen ist die Schicht von Rissen oder Fehlstellen betroffen. In Abbildung 11 ist ein ca. $5 \mu\text{m}$ breiter Riß dargestellt, der fadenartige polymere Strukturen enthält. In höherer Vergrößerung wird deutlich, daß diese Fäden an beiden Rißflanken verankert sind und eine Art Gerüst ausbilden. Die Rißflanken selbst sind aber nicht vollflächig mit einer Polymerschicht überzogen, wie man es z. B. von anderen Festigern her kennt. Es ist davon auszugehen, daß diese Strukturen von der Anwendung des Fischleims stammen. Bei noch höherer Vergrößerung ist auf diesen Klebefäden eine weitere Feinstruktur in Form von ca. 100 nm großen Aggregaten zu erkennen, deren Einzelpartikeln unter 40 nm liegen (Abb. 13). Die Deutung dieser Strukturen ist derzeit noch nicht geklärt. In wenigen Ausnahmefällen ist der Kleber auch in oberflächennahe Poren eingedrungen (Abb. 14), was nur durch einen entsprechenden offenen Zugang möglich ist.

Probe von F-012/98, behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200 / w (50/80/100 %) kombiniert mit PU-Dispersion

In dieser Probe liegt wieder ein zweischichtiger Aufbau vor, wobei die Gesamtschichtdicke über $100 \mu\text{m}$ beträgt. Die äußere Schicht hat daran lediglich einen Anteil von $12 \mu\text{m}$. Im Übersichtsbild (Abb. 15) erkennt man wiederum die bereits bekannte Porenstruktur. Darüber hinaus sind hier nun die porenwandauskleidenden Polymerschichten zu erkennen, die für die Anwendung mit polymerisierenden Festigern (wie z. B. Polyurethan) typisch sind. In Abbildung 16 wird dies im Vergleich mit Abbildung 12 deutlich. In Abbildung 17 ist weiterhin zu erkennen, daß sich die ablösende äußere Lackschicht durch das Polymer wieder ankleben ließ. Der entstandene Spalt ist mit Polymer weitestgehend gefüllt. Dabei bildeten sich z. T. ebenfalls rißüberbrückende Polymerfäden (Abb. 18). Im Gegensatz zu der in Abbildung 12 dargestellten Klebesituation, sind diese Fäden an beiden Rißflanken in geschlossenen Polymerfilmen verankert.

Interpretation und Konsequenzen

In allen Untersuchungen wurde deutlich, daß die Lackschichten eine mikrofeine Porenstruktur aufweisen. Die Durchmesser der Einzelporen überschreiten nur selten $0,5 \mu\text{m}$, wobei das Maximum der Porenradienverteilung bei ca. $0,1 \mu\text{m}$ liegen dürfte. Die Poren sind blasenartig und erscheinen im mikroskopischen Bild geschlossen. Es gibt aber mikroskopische Hinweise, daß ein feines Mikrorißnetzwerk eine Verbindung der Poren gewährleisten kann, wobei allerdings die Rißweiten nur im Bereich von einigen zehn Nanometern liegen. Der Versuch mit wassergelagerten Proben ergab, daß flüssiges Wasser diese Poren füllen kann, was dafür spricht, daß diese Schichten stark kapillar saugen. Demgegenüber scheint die Dampfdiffusion von Wassermolekülen auch in gesättigter Luft stark behindert zu sein. Demnach kann eine Lagerung in feuchter Luft zwar eine Austrocknung der

that these structures come from the use of sturgeon glue. At even higher magnification a further fine structure can be seen on these adhesive threads, in the form of aggregates of c. 100 nm , whose individual particles are less than 40 nm (fig. 13). The meaning of these structures is not yet clarified.

In a few exceptions the glue has also penetrated into pores that are close to the outer surface (fig. 14), which is only possible through a corresponding access opening.

Sample from F-012/98, treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %), combined with PU dispersion

In this sample there is again a two-layered build up; the total thickness is more than $100 \mu\text{m}$. The outer layer is merely $12 \mu\text{m}$. In the overview (fig. 15) the pore structure with which we are already familiar is discernible. Polymer layers lining the walls of the pores are also now discernible here, as is typical for the use of polymerizing consolidants (such as polyurethane). This is clear in Figure 16 in comparison to Figure 12. In Figure 17 it is further discernible that the detaching outer lacquer layer was re-adhered by the polymer. The cleft that had developed is almost completely filled with polymer. To some extent polymer threads that bridge the crack have formed (fig. 18). In contrast to the adhesion situation shown in Figure 12, these threads are anchored on both sides of the crack in closed polymer films.

Interpretation and Consequences

In all the investigations it became clear that the lacquer layers exhibit a micro-fine pore structure. The diameter of the individual pores is seldom more than $0.5 \mu\text{m}$; the maximum difference in the size of the pore radii is about $0.1 \mu\text{m}$. The pores are blister-like and appear closed in the microscopic image. However, there are microscopic indications that a fine network of micro-cracks can ensure a connection among the pores; however the width of the cracks is only in the range of several tens of nano-meters. The experiment with waterlogged samples showed that liquid water can fill these pores, which suggests that these layers are very absorbent through capillary action. In contrast the diffusion of water molecules even in saturated air appears to be severely impeded. Accordingly storage in a moist atmosphere could prevent drying out of the lacquer layer but a moistening appears to be possible only with difficulty. For this purpose direct contact with liquid water was much more effective.

As a consequence for the restoration work it is clear that a drying out of the lacquer layers must be prevented under all circumstances. The practice used at the moment, the application of conservation agents directly after exposure in the excavation pit, is therefore to be applauded.

The total break down of the layers after drying in the microscope can be explained by the fact that the vapor pressure of the water as the temperature was raised in the high vacuum of the scanning electron microscope was so high that deflagration reactions occurred, as a result of which entire areas of the sample were demolished. The pore space on the samples that were merely stored in saturated air is not by any means full. Merely smaller pores of less than 100 nm contain liquid water, which can evaporate without problem into the bordering expansion spaces during drying. In this way destructive deflagration reactions are avoided.

放得更大则可以清楚地看见，这些线已固定在裂纹两侧，形成一种框架。但缝隙侧面并未全面挂上聚合层，正象对其它的加固剂所了解的那样。这种结构可能是使用鱼胶而产生的。将倍数再次放大，可以看到在黏合线上有另一种大小约100毫微米的聚合体的细微结构，其各个微粒小于40毫微米(图13)。目前还无法说明这一结构。

也有个别例外，黏合剂渗透到接近表面的孔隙里(图14)，这只有通过相应的畅开的通道才有可能。

试样 F012/98，用聚乙二醇 PEG 200/水 (50/80/100%)，另加聚氨酯乳液处理。

这一试样又具双层结构，整个层的厚度超过100微米。其中外面一层的厚度仅占12微米，在概貌图中(图15)，又可见到已熟悉的孔隙结构。此外，这里现在可以见到覆在孔内壁的聚合物层，这是使用聚合性的加固剂(如聚氨酯)的典型现象。这一点在拿图16与图12做比较就会清楚。在图17中还可看到，外层正在剥落的漆层能用聚合物重新粘合。聚合物最大限度地填合了产生的缝隙。同时也部分地形成了同样联接裂隙的聚合物丝线(图18)。与图12显示的黏合情况相反，这里的丝线以封闭的聚合物膜的形式固定在裂隙的两侧。

Abb. 15. Probe von F-012/98, REM-Aufnahme, 1800fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Bruchfläche des zweischichtigen Lackes; die Innenwände der Makroporen sind mit Polymer ausgekleidet

Fig. 15. Sample from F-012/98, SEM photo, 1800-fold magnification, BSE image: fracture surface of the two-layered lacquer; the inner walls of the macro-pores are lined with polymer

图 15. 试样 F012/98, 扫描电镜照片, 1800 倍扫描电子图像: 双层漆的断裂面。大孔的内壁覆衬着聚合物



说明与结论

所有的试验研究清楚地表明，漆层具有微细的孔状结构。只有个别孔的直径超过0.5微米，孔半径分布最大值约为0.1微米。孔呈泡状，在显微镜图像中呈闭合状态。但显微镜检验也提示，精细的微细裂隙网可保证孔隙联系，当然这些裂缝的宽度只有几十毫微米。对存放于对水中的试样进行实验的结果是，液态水可以填充这些孔隙，这说明一点，这些漆层有着很强的毛细吸收力。相反，即使在饱和空气里，水分子的渗出看来也受到强烈阻碍。因此，在潮湿空气中存放虽然能阻止漆层干透，但因此很难使漆层保持湿润。为达到这个目的，让漆直接接触液态水，效果会更好。对修复工作而言，结论非常清楚，即无论如何要防止漆层干透。目前在实践中采取的措施，对坑里发掘出来的残片直接用保护剂加固，乃是值得推荐的。

漆层在显微镜里干燥后完全萎陷，其原因可解释为：在扫描电子显微镜的高度真空状态下，温度提高后，水的气压升得这么高，至使出现轻微爆炸反应，其结果是整个试样各部位被摧毁。存放在饱和空气中的试样，孔隙间远远未被填满，只有100毫微米以下的

Abb. 16. Probe von F-012/98, REM-Aufnahme, 3500fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 15; typische Filmstruktur polymerisierter Schutzfilme

Fig. 16. Sample from F-012/98, SEM photo, 3500-fold magnification, SE image: detail from fig. 15; typical film structure of a polymerized protective film

图 16. 试样 F012/98 扫描电镜照片, 3500 倍, 两次电子成像: 图 15 局部。典型的聚合保护膜的薄膜结构



Lackschichten verhindern, jedoch eine Anfeuchtung scheint damit nur schwer möglich zu sein. Für diesen Zweck ist der direkte Kontakt mit flüssigem Wasser wesentlich effektiver.

Als Konsequenz für die Restaurierungsarbeiten ist damit eindeutig vorgegeben, eine Austrocknung der Lackschichten unter allen Umständen zu verhindern. Die zur Zeit geübte Praxis der Anwendung von Konservierungsmittel direkt nach Freilegung in der Grube ist daher zu begrüßen.

Das völlige Kollabieren der Schichten nach Trocknung im Mikroskop ist damit zu erklären, daß der Dampfdruck des Wassers bei Erhöhung der Temperatur im Hochvakuum des Rasterelektronenmikroskops so hoch wurde, so daß es zu Verpuffungsreaktionen kam, in deren Konsequenz ganze Probenbereiche weggerissen wurden. Bei den Proben, die lediglich in gesättigter Luft gelagert wurden, ist der Porenraum bei weitem nicht gefüllt. Lediglich kleinere Poren unter 100 nm enthalten flüssiges Wasser, was beim Austrocknen ungehindert in angrenzende Expansionsräume verdampfen kann. Dadurch werden zerstörerische Verpuffungsereignisse verhindert.

Kann flüssiges Wasser in den Mikroporenraum der Lackschichten eindringen, so gilt das nicht mehr für Makromoleküle der Festiger (Fischleim, Polyurethan etc.). Ob das langkettige Polyethylenglykol in diese Poren eindringt, konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Poren- und Rißgrößen darf das aber auch bezweifelt werden. Die stabilisierende Wirkung der Kleber und Festiger kommt dadurch zustande, daß die Substanzen in Fehlstellen und Risse eindringen und diese verkleben. Der Fischleim wirkt dabei mit seinem Fadengerüst stabilisierend, während Polyurethan Mikrorisse füllt und Poreninnenwän-

Although liquid water can penetrate into the micro-pore spaces of the lacquer layers, this is not the case for macro-molecules of the consolidants (sturgeon glue, polyurethane etc.). It cannot be proven if the long-chained polyethylene glycol penetrates into these pores, since it evaporates after exchange with the water. This is, however, doubtful, given the sizes of the pores and cracks. The stabilizing effect of these glues and consolidants is achieved in that the substances penetrate into the gaps and cracks and cause them to adhere. The sturgeon glue has a stabilizing effect through its framework of threads, whereas polyurethane fills micro-cracks and lines the inner walls of the pores. Detached layers are thus re-fixed. However, the actual pore space of the lacquer layers is not reached with these substances.

Summary

Investigations of the lacquer from fragments of the terracotta army in Lintong in the People's Republic of China showed the presence of micro-pores with a pore diameter on the order of several hundred nm. Liquid water can penetrate through capillary action into this pore space, whereas vapor diffusion is impeded. The use of consolidants is effective only on where there are detachments, cracks or gaps; the actual pore space in the lacquer layer remains inaccessible for the long-chain molecules of the consolidation substances.

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

Abb. 17. Probe von F-012/98, REM-Aufnahme, 1500fache Vergrößerung, SE-Abbildung: die gelöste obere Lackschicht ist durch Füllung des Risses wieder an den Untergrund geklebt

Fig. 17. Sample from F-012/98, SEM photo, 1500-fold magnification, SE image: the detached upper lacquer layer is re-adhered to the underground by filling in the cracks

图 17. 试样 F012/98, 扫描电镜照片, 1500 倍, 两次电子成像; 经过填充裂隙, 脱离的表层漆重新与底层粘合



Abb. 18. Probe von F-012/98, REM-Aufnahme, 10 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 17; größere Rißbreiten (hier 2 μm) sind durch fädige Strukturen überbrückt; die Rißflanken sind vollflächig mit Polymerschicht ausgekleidet

Fig. 18. Sample from F-012/98, SEM photo, 10000-fold magnification, SE image: detail from fig. 17; cracks of larger width (here 2 μm) are bridged by thread-like structures; the sides of the cracks are completely lined with a polymer layer

图 18. 试样 F012/98, 扫描电镜照片, 10000 倍, 两次电子成像; 图 17 局部。较宽的裂缝 (这里为 2 微米) 通过线状结构联为一体。裂隙侧面全部为聚合物层覆盖



较小的孔隙含有液态水，干燥时这些水分可以直接向邻近的膨胀领域蒸发。因此可防止摧毁性的爆炸事故出现。

液态水能渗透到漆层的微小孔内，但这并不适用于加固剂（鱼胶，聚氨酯等等）的大分子。长链分子的聚乙二醇是否进入到这些孔内，不能得到证实，因为它在水被置换之后便蒸发了。考虑到孔隙和裂缝的大小，这一点也值得怀疑。这些粘合剂和加固剂是通过渗透到缺残处和裂缝里并粘合它们而起到固定作用的。鱼胶以其线框架起稳固作用，而聚氨酯则填充着纤维裂隙，覆盖在孔的内壁上。脱落的漆层因此而重新得到固定。当然，这些物质并未进入漆层自身的孔隙内。

摘要

对中国临潼兵马俑残片漆层的研究表明，漆层有微孔，其直径为几百毫微米。液态水可以通过毛细作用渗入孔眼，相反水蒸气的散发却受到阻碍。因而，加固剂只能在脱落处、裂缝及残缺处起作用；漆层本身的微孔对加固材料的长链分子却是封闭的。

（德译中：刘英；校对：陈钢林）

de auskleidet. Abgelöste Schichten werden so wieder fixiert. Der eigentliche Porenraum der Lackschichten wird mit diesen Substanzen allerdings nicht erreicht.

Zusammenfassung

Die untersuchten Lackschichten von Fragmenten der Terrakottaarmee in Lintong/VR China zeigen einen Mikroporenraum mit Porendurchmessern in der Größenordnung von einigen 100 nm. Flüssiges Wasser kann in diesen Porenraum kapillar eindringen, wogegen die Wasserdampfdiffusion behindert ist. Die Anwendung von Festigungsmitteln kann sich nur auf Ablösungen, Risse und Fehlstellen auswirken; der eigentliche Porenraum der Lackschichten bleibt für die langkettigen Moleküle der Festigungssubstanzen verschlossen.