

Abb. 1. Videoholographische Meßapparatur im ITAP, Universität Oldenburg

Fig. 1. Video-holographic measurement device at ITAP, University of Oldenburg

图 1. 奥登堡大学应用物理研究所的视频-全息摄影测量装置

西蒙 张志军 周铁

1995 年度的保护试验和成果检验

为了降低引起彩绘脱落的吸湿膨胀(失水收缩), 增加底层与陶体表面的粘着力, 我们对残存于陶片上的彩绘层的加固进行了各种探索。先利用已脱落的底层碎片作了模拟实验。然后, 又用选出的保护剂在带彩陶片上进行了加固实验, 并用一种激光全息测试方法对加固处理效果进行了评估。这是一项由奥登堡 (Oldenburg) 大学应用物理研究所开发的激光全息应用技术, 它可以监测试样表面形貌由湿度变化引起的、肉眼观察不出的微小变化。

1 JONES/WYKES 1983.

Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle

Conservation 1995 – Test Series and Quality Control

Verschiedene Möglichkeiten zur Fixierung der Malschichten auf Terrakotta wurden mit dem Ziel erprobt, das für die Ablösung der Grundierungsschicht verantwortliche Trockenschwinden zu verringern und die Haftung auf der Terrakotta zu verstärken. Die Tests wurden zunächst an einzelnen Grundierungsschollen durchgeführt und später mit ausgewählten Festigungsmitteln auf originale Terrakottafragmente ausgedehnt. Die Wirksamkeit der Festigungen wurde mit einer videoholographischen Methode überprüft, die am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) entwickelt wurde. Sie erfaßt Änderungen in der Oberflächentopographie der Proben lange bevor diese mit bloßem Auge sichtbar werden.

Videoholographie mit Klimakammer

Im Rahmen des Forschungsprogrammes konnten videoholographische Messungen am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) durchgeführt werden. Ziel war es, Verformungen der empfindlichen Grundierungsschichten auf den Terrakottafragmenten infolge Änderungen der Luftfeuchte zu erfassen und den Einfluß und die Wirksamkeit verschiedener Konservierungsmethoden zu untersuchen. Um durch Feuchteänderungen ausgelöste Mikrodeformationen auf den Fragmenten und den Grundierungsschollen aufzuzeichnen, wurde die Methode der Videoholographie (manchmal auch Electronic Speckle Pattern Interferometry, ESPI genannt) eingesetzt. Um Feuchteänderungen in den Untersuchungsobjekten zu erzeugen, wurden diese in einer kleinen computergesteuerten Klimakammer genau definierten relativen Luftfeuchten ausgesetzt.

Experimenteller Aufbau

In Abbildung 1 ist die videoholographische Apparatur zu sehen. Rechts befindet sich der Laser und links vorne die Klimakammer. Abbildung 2 zeigt schematisch die benützte Anordnung: die Kombination einer typischen videoholographischen Anlage mit einer Klimakammer. Da das Prinzip der Videoholographie ausführlich in der Literatur beschrieben ist¹, wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben: Das Untersuchungsobjekt, hier zusätzlich in einer Klimakammer, wird mit Laserlicht beleuchtet. Da es sich um eine interferometrische Methode handelt, ist Laserlicht unabdingbar. Das Objektiv einer Videokamera erzeugt ein gerastertes Bild der Objekt Oberfläche. Durch Überlagerung mit einer Referenzwelle, die aus dem Laser mittels eines Strahlteilers (BS) ausgeblendet wird, erzeugt man ein ebenes Hologramm in der Abbildungsebene der Kamera. Das Kamerasignal kann mit einem PC-gestützten Bildverarbeitungssystem digitalisiert, verarbeitet und gespeichert werden. Die erzeugten Bilder erscheinen auf einem Monitor. In einem ersten

Several approaches for fixing the painted layers on the fragments were made with the aim to reduce the hygric dilatation phenomena which are responsible for the loss of paint layers and to enhance the adhesion of the ground layer to the terracotta surface. The tests were performed first on isolated pieces of ground layer. Then the consolidation methods were extended on fragments from the original terracotta warriors. The effectiveness of the consolidation treatments was evaluated by a laser-holographic method developed by the Institute for Applied Physics (ITAP) at the University of Oldenburg (FRG), which can monitor changes in the surface topography of the samples due to humidity changes before they become visible to the naked eye.

Video-Holography Combined with Climatic Chamber

Within the framework of the programme, video-holographic measurements (sometimes called electronic speckle pattern interferometry ESPI) were performed at the Institute of Applied Physics (ITAP) of the University of Oldenburg (FRG). The aim of these investigations was to monitor microscopic deformations of the pottery fragments and the fragile ground layer pieces due to humidity changes, and to estimate the influence and efficacy of several conservation agents and methods. To produce humidity variations the objects under investigation were inserted into a small computer-controlled climatic chamber where they could be exposed to well-defined values of ambient humidity.

Experimental Set-up

The video-holographic device is shown in Figure 1. In the right part the laser source can be seen; the climate chamber is located in the left front. Figure 2 shows the scheme of the experimental set-up, consisting of a typical video holographic arrangement combined with a climatic chamber. Since the principle of video holography is described in detail in the literature¹ only a brief overview of the method follows here: The investigated object, which is inserted into the climatic chamber, is illuminated by the light of a laser. Since the experiment is an interferometric method illumination with laser light is a basic requirement. The objective lens of a video camera produces a speckled image of the illuminated object surface. By superposition with a reference wave which is separated from the same laser beam by means of the beam splitter (BS) an image plane hologram is formed on the target of the camera. By a PC-based image processing system the camera signal can be digitalised, processed, and stored. Results are displayed on a monitor. In a first step, an image of the unloaded object is taken, further serving as a reference state. Incoming images of the actual state are digitalised in video frequency and are subtracted from the reference state. In cases

恒温箱中的激光全息摄影

在奥登堡大学应用物理研究所,我们做了激光全息摄影测试,此属研究计划中的一项。我们的目的是,掌握敏感的陶片底层由于湿度的变化所产生的变形,同时对各种加固方法的影响和作用进行实验。为了记录湿度变化引起的残片和底层碎片的微量变形,这次使用了激光全息摄影法(有时也称作电子光谱图象干扰 Electronic Speckle Pattern Interferometry, ESPI)。样品放在一个小型的由计算机控制的恒温箱内测试,其相对空气湿度可以准确地调控。

实验装置

视频-全息摄影装置如图 1 所示。在右部可以看见激光源,恒温箱位于左前方。其实验仪器的配置如图 2 所示:它是由典型的视频全息摄影装备结合恒温箱组成的。由于视频全息摄影的原理已在文献中作过详细的介绍(请见¹⁾,在此仅作概述:将测试对象置入恒温箱内,由激光照射。由于使用的是干涉法,所以激光照射是基本要求。摄像机的物镜产生被照射物体表面的斑点图象。借助于光束分离器(BS),激光可以分出参照波,通过与参照波的叠加,摄像机的投影面上便形成一幅平面全息图。利用与计算机配套的图象处理系统,摄像机信号可以数字化,进行处理和储存。得到的图象可在监视器上显示。首先将样品原始状态的图象作为参照图储存,其它的实际状态的图象则按视频数字化,并从参照图中除去。在发生变形的情况下,图差会被明暗条纹遮住。这些条纹标出表面的、与视向平行发生同量位移的位置。条纹间隔指的是:两个相邻的暗条纹或亮条纹之间的变形差是所用激光波长的一半。在我们的实验中,条纹间隔和因此决定的分辨率在 $0.33 \mu\text{m}$ 左右,即三千分之一毫米。这样,被测物体表面任何一点的变形值都能加以确定,哪怕这种变形微乎其微也罢。因此,早在肉眼察觉改变之前,就可以发现湿度细微变化的影响。两个恒温器制出的气流负责调控小箱内的气候值。一个温度探头 (Pt 100) 和一个电容式的湿度探头 (Vaisala) 记录箱内的气候状况。据称,湿度探头的精度在 2-3 % rh 之间。

实验工作及结果

在分项实验的说明中,不仅提到了定性而且也提到了定量的结果。为了简化对通过视频-全息摄影获

得的条纹图象的处理,在分析定量时,只给出一个“变形数”。这个变形数总是指测到的样品的最大变形值 (μm)。然而,我们还是通过典型不对称的,全两维的变形域来描述一个真正不规则表面的总体变形特性。为了更深入的观察,需要对视频-全息摄影检测的整个区域进行分析。这样做很费时间不说,而且也超出了这次实验的可行范围。基于这种简化和某些实验问题,所给出的最大变形数颇不准确,估计失误率在 20 %。尽管如此,获得的变形数还是可以很好地帮助我们去评估不同样品的基本特性。另外,比较由不同实验所获得的变形数也是个问题,这是因为不能保证湿度条件完全一致。

已脱离陶表面的底层碎片的处理

为了选择合适的彩绘层保护剂,我们先在分离的底层碎片上进行了筛选试验。紧跟着在奥登堡大学应用物理研究所 (ITAP),通过激光全息摄影测量法,就底层对湿度的敏感性如何受到处理的影响进行了检测。

所选用的试剂与它们增加底层弹性的可能性有关。该项目初期阶段实验表明,用叔丁醇 ($t\text{-BuOH}$) 进行预处理可以改善彩绘层的加固效果。据推测,叔丁醇进入漆的内部结构,置换存在的水分子,继而减少湿度变化造成的变形。然而直到目前,还没有实验证据。另外,有机硅加固剂,如甲基三甲氧基硅烷 (MTMOS) 和氨丙基三甲氧基硅烷 (APS),可能通过其网状结构减弱底层对湿度的敏感性。聚乙二醇(PEG)广泛用于发掘现场浸水物品的保护,尤其对泡水木材,用 PEG 浸渍可以避免在干燥过程期间产生的极大收缩。本次实验使用的是 PEG 1500。

每组样品由二至三块直径约为 0.5 厘米的单层底层碎片组成。表 1 列出了所有预先试验的结果。除 IA 样是试图用 $t\text{-BuOH}$ 的蒸汽相完成浸渍之外,处理通常是通过充分浸渍进行的。在 18 天里, $t\text{-BuOH}$ 和 PEG 1500 在处理溶液中的浓度被逐渐提高,由 30 % 升到 50, 80 直至 100 %。为了观察研究,每一阶段结束时,从原溶液中移出样品。

Schritt wird das Bild der Probe im Urzustand als Referenz gespeichert. Weitere Bilder des aktuellen Zustands werden in Videofrequenz digitalisiert und vom Referenzbild abgezogen. Im Falle einer Deformation ist das Differenzbild mit dunklen und hellen Streifen bedeckt. Diese kennzeichnen Stellen auf der Oberfläche, welche dieselbe Deformation parallel zur Blickrichtung erfahren haben. Der Streifenabstand, d. h. der Deformationsunterschied zwischen zwei benachbarten hellen oder dunklen Streifen liegt in der Größenordnung einer halben Wellenlänge des verwendeten Laserlichts. In unseren Experimenten lag der Streifenabstand und damit die Auflösung bei ca. $0,33 \mu\text{m}$. Damit kann jedem Punkt auf der Objektoberfläche ein Wert für die Deformation zugewiesen werden, auch wenn diese nur äußerst gering war. Deshalb konnte der Einfluß geringer Änderungen der Luftfeuchte aufgedeckt werden, lange bevor eine sichtbare Veränderung eintrat. Zur Einstellung der Klimawerte in der kleinen Kammer diente ein Luftstrom, der in zwei Thermostaten erzeugt wurde. Ein Temperaturfühler (Pt 100) und ein kapazitiver Feuchtesensor (Vaisala) nahmen die Klimabedingungen in der Kammer auf. Die Genauigkeit des Feuchtesensors wird mit 2-3 % rF angegeben.

Experimentelle Leistung und Ergebnisse

In den Erläuterungen zu den einzelnen Experimenten werden sowohl qualitative als auch quantitative Angaben gemacht. Um die Auswertung der mit Videoholographie erhaltenen Streifenmuster einfach zu halten, wird im zweiten Fall nur eine „Deformationszahl“ angegeben. Diese bedeutet immer die maximale gemessene Deformation (μm) der Probe. Dennoch ist das gesamte Deformationsverhalten einer realen, unregelmäßigen Oberfläche durch ein voll zweidimensionales Deformationsfeld beschrieben, das typischerweise nicht symmetrisch ist. Für eine eingehendere Betrachtung müßte man die gesamten, von der Videoholographie erfaßten Felder auswerten. Dies ist sehr zeitaufwendig und war im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht durchführbar. Aufgrund dieser Vereinfachung und einiger experimenteller Schwierigkeiten ist der Fehler der angegebenen maximalen Deformationszahlen ziemlich hoch und wird auf 20 % geschätzt. Dennoch stellen die ermittelten Deformationszahlen ein gutes Mittel zur Abschätzung des grundsätzlichen Verhaltens der verschiedenen Proben dar. Der Vergleich von Deformationszahlen aus unterschiedlichen Experimenten ist problematisch, da die Feuchtwerte nicht identisch waren.

Behandlung einzelner Grundierungsschollen

Zur Auswahl möglicher Festigungsmittel für die Malschichten wurde eine Reihe von Vorversuchen mit isolierten Grundierungsschollen angesetzt. Der Einfluß der Behandlungen auf die Feuchteempfindlichkeit der Grundierung sollte anschließend durch videoholographische Messungen am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) überprüft werden.

Die verwendeten Materialien wurden im Hinblick auf eine Erhöhung der Elastizität der Grundierung ausgewählt. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß eine Vorbehandlung mit tertiärem Butanol (t-BuOH) die Fixierung der Malschichten verbessert. Es wird vermutet, daß t-BuOH in die Lackstruktur eindringt, gegen Wasser eingetauscht wird und damit die Formänderungen bei Feuchteschwankungen verringert. Allerdings liegt hierfür

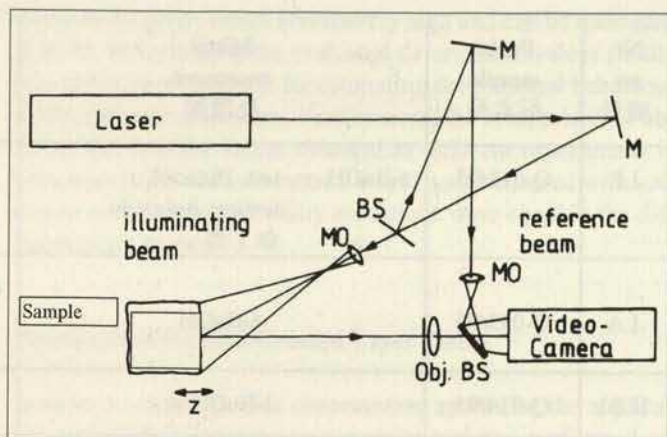


Abb. 2. Schematischer Aufbau der videoholographischen Apparatur (M = Spiegel; BS = Strahlteiler; MO = Mikroskopobjektiv; Obj = Kameraobjektiv)

Fig. 2. Scheme of video-holographic set-up (M = mirrors, BS = beam splitter; MO = microscope objective; Obj = camera objective)

图 2. 视频-全息摄影装置示意图 (M = 镜, BS = 光束分离器, MO = 显微镜物镜, Obj = 摄像机物镜)

where deformation occurs the subtraction leads to images which are covered with dark and bright fringes. These fringes connect locations on the surface that have experienced the same amount of displacement in the viewing direction. The fringe spacing, i. e. the deformation difference between two adjacent dark or bright fringes, is in the order of half a wavelength of the used laser light. In our experiments, fringe spacing and therefore the lower resolution limit was about $0.33 \mu\text{m}$. Thus, a deformation value can be allocated to each surface point of the object even if only very tiny movements took place. For this reason it was possible to register the influence of small humidity changes long before effects became macroscopic and were visible to the naked eye. To control the climatic condition in the small chamber (diameter c. 8 cm) an air stream of definable temperature and relative humidity, generated by means of two thermostats, is guided through the chamber. A temperature sensor (PT 100) and a capacitive humidity sensor (Vaisala) are inserted to determine the climatic situation inside the box. Accuracy of the humidity sensor is between 2 and 3 % rh.

Experimental Performance and Results

In the following descriptions of the individual experiments qualitative but also some quantitative results are given. To simplify the evaluation of the resulting fringe patterns of the video-holographic method only one single 'deformation number' is given in the latter case. That means, that if a magnitude of detected deformation is presented here, it always represents the maximum value of measured deformation of the specimen. However, the deformation behaviour of a real and irregular object surface is always characterised by a fully two-dimensional deformation field which typically is not symmetrical. In a more elaborate and very time consuming manner it would therefore be necessary to evaluate the whole two-dimensional deformation fields, which are completely detected by video-holography. Due to this simplification and due to some experimental problems, the uncer-

Nr. no. 编号	Probe sample 标本号	Mittel treatment 处理剂	Behandlung application 处理方法	Bewertung evaluation 评价
I.F	Q-013/95	t-BuOH = tert. Butanol tertiary butanole 叔丁醇	100 %, 60° C, 14 d	-
I.A	Q-013/95	t-BuOH	60° C, 18 d Dampfphase im Exsikkator in exsiccator over vapour phase 试样在干燥器中处于试剂气相	-
II.B1	Q-014/95	t-BuOH/w	30 %, RT, 18 d	±
II.B2	Q-014/95	t-BuOH/w	30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 13 d	±
II.B3	Q-014/95	t-BuOH/w	30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 3 d/80 %, RT, 10 d	±
II.B4	Q-014/95	t-BuOH/w	30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 3 d/ 80 %, RT, 3 d/100 %, 60° C, 7 d	±
I.B	Q-013/95	1,3-Propandiol 1,3-propanediol 丙二醇	100 %, 18 d	-
I.D	Q-013/95	1,3-Diaminopropan 1,3-diaminopropane 丙二氨	100 %, 18 d	-
I.E	Q-013/95	MTMOS = Methyltrimethoxysilan methyltrimethoxysilane 甲基三甲氧基硅	100 %, 18 d Probe trocken dry sample 干试样	--
I.G	Q-013/95	MTMOS	100 %, 13 d Probe naß wet sample 潮湿样	±
I.C	Q-013/95	APS = 3-Aminopropylsilan 3-aminopropylsilane 氨基丙硅烷	100 %, 18 d Probe trocken dry sample 干试样	--
I.H	Q-013/95	APS	100 %, 13 d Probe naß wet sample 潮湿样	--
II	Q-013/95	Lackgummi/w lacquer gum/w 漆胶 / w	5 %, RT, 8 d	-
II.A	Q-014/95	PEG1500 = Polyethylenglycol polyethyleneglycole 聚乙二醇	100 %, 60° C, 14 d	-
II.C1	Q-014/95	PEG1500/w	30 %, RT, 14 d	+
II.C2	Q-014/95	PEG1500/w	30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 12 d	+
II.C3	Q-014/95	PEG1500/w	30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 2 d/ 80 %, 60° C, 10 d	+
II.C4	Q-014/95	PEG1500/w	30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 2 d/ 80 %, 60° C, 2 d/100 %, 60° C, 8 d	+

noch kein experimenteller Beweis vor. Auch die siliciumorganischen Festigungsmittel Methyltrimethoxysilan (MTMOS) und Aminopropyltrimethoxysilan (APS) könnten durch ihre Vernetzung die Feuchteempfindlichkeit der Grundierung verringern. Polyethylenglycol (PEG) ist ein weitverbreitetes Festigungsmittel für wassergesättigte Ausgrabungsobjekte. Insbesondere bei Naßholz wird die immense Schrumpfung im Laufe der Trocknung durch Tränkung mit PEG reduziert. In unseren Versuchen wurde PEG 1500 verwendet.

Jede Probe bestand aus zwei oder drei einzelnen Stückchen einer einschichtigen Grundierung mit jeweils ca. 5 mm Durchmesser. Eine Beschreibung aller Vortests findet sich in Tabelle 1. Die Behandlung erfolgte im allgemeinen im Tauchbad. Abweichend davon wurde bei einer Probe (Nr. I.A) versucht, t-BuOH über die Gasphase anzuwenden. Die Konzentration der Wirkstoffe t-BuOH und PEG 1500 in wäßriger Lösung wurde über 18 Tage verteilt von 30 % auf 50, 80 bis auf 100 % erhöht. Für die Untersuchung wurden jeweils Proben zurückbehalten.

Ergebnisse

MTMOS und APS zerstörten bei trockenen Proben die Struktur der Grundierung. Schon nach einigen Tagen zerbrachen die Grundierungsschollen in kleinste Splitter. Diese Zerteilung kann vielleicht auf den Entzug von gebundenem Wasser durch die Esterhydrolyse zurückgeführt werden. Deshalb wurde die Behandlung mit vorgehäßten Proben wiederholt. Damit konnte die Zerteilung des Filmes verhindert und gleichzeitig eine vollkommene Unempfindlichkeit gegen Feuchteänderungen erreicht werden. Die Grundierungsschollen waren jedoch noch immer sehr spröde.

Die in unverdünnte Wirkstoffe (t-BuOH, PEG, MTMOS, APS, Propandiol, Diaminopropan) getauchten Proben waren im Gegensatz zu den mit aufsteigenden Konzentrationen an t-BuOH oder PEG 1500 behandelten Proben aufgeworfen und zerbrechlich. Die Behandlung mit Diaminopropan erzeugte nach drei Monaten eine hellbraune, zähe Masse aus der Grundierung, wahrscheinlich unter Zerstörung der Lackstruktur durch Aminolyse. Die mit wäßrigen Lösungen behandelten Proben (einschließlich der mit aufsteigender Konzentration) ließen sich auf gläsernen Objektträgern ausbreiten.

tainty of the given values is relatively high and can be estimated at 20 %. Nevertheless, the evaluated deformation values should be a rather good criterion for estimating the principal behaviour of the different specimens. Furthermore, the comparison of absolute deformation values obtained in different experiments is somewhat problematic because it could not be ensured with sufficient accuracy that humidity conditions were equal in the different experiments.

Treatment of Isolated Ground Layer Pieces

In order to select possible conservation agents for the application on original fragments, a screening test was performed on isolated ground layer pieces. The influence of the treatments on the immense sensibility of the lacquer to humidity changes subsequently was monitored by laser-holographic measurements.

The applied agents were chosen in respect to their potential ability to increase the elasticity of the ground layer. Experiments during an earlier phase of the project have shown that a pre-treatment with tertiary butanol (t-BuOH) can provide better conservation results on the terracotta polychromy. In fact, t-BuOH is supposed to enter the internal structure of the lacquer, to exchange with water molecules, and to reduce subsequently the hygric dilatation and shrinking phenomena, although there is no experimental evidence for this assumption yet. Additionally, the silicon-organic consolidants methyltrimethoxysilane (MTMOS) and aminopropylsilane (APS) were supposed to reduce the ground layer movements by forming an intermolecular network. Polyethylene glycol (PEG) is a widely used agent for water-soaked objects from excavation sites. Especially for waterlogged wood the disastrous shrinkage during the drying process can be avoided by impregnation with PEG. In our experiments PEG 1500 was used.

Every sample consisted of 2 or 3 isolated pieces of a single ground layer with an average diameter of c. 0.5 cm. A short description of all test treatments is given in Table 1. The treatment was, in general, performed by full immersion, except for one sample (No. I.A), where the impregnation with t-BuOH was tried over the vapour phase. For two agents, t-BuOH and PEG 1500 the concentration of the agent in the treatment solution was successively raised over a period of c. 18 days. Before applications of the pure agent, steps of solutions of 30, 50, 80 and 100 % in water were chosen and samples for investigation were removed from each step.

Results

The solutions of MTMOS and APS applied on dry ground layer pieces showed a very harmful influence on the ground layer structure. Already after the first days, all the samples cracked completely into tiny fragments. This structural decomposition may be attributed to the removal of internal water needed for the hydrolysis of the silicic acid ester groups of these chemicals. Subsequently, the treatment was repeated with previously wetted samples. With this method the structural breakdown of the pieces was avoided, and the sensibility to humidity changes stopped completely. Nevertheless, the ground layer pieces were still very brittle.

Generally, all samples immersed directly in undiluted agents (t-BuOH, PEG, MTMOS, APS, propandiole, diaminopropane, etc.) were crumpled and fragile. The samples subjected to slowly

Tab. 1. Testfestigungen an einzelnen Grundierungsschollen (w = Wasser; RT = Raumtemperatur; d = Tag; Bewertungsschlüssel: ++ sehr gut; + gut; ± zufriedenstellend; - ungenügend; — ohne Erfolg)

Tab. 1. Compilation of test treatments on isolated ground layer pieces (w = water; RT = room temperature; d = day; evaluation degrees: ++ very good; + good; ± sufficient; - insufficient; — unsuccessful)

表 1. 独立底层碎片的加固实验 (w = 水; RT = 室温; d = 天; 汇集评价等级: ++ 很好; + 良好; - 不太好; -- 失败)

结果

甲基三甲氧基硅烷和氨丙基三甲氧基硅烷溶液摧毁了干燥样品的底层结构。仅几天之后,所有底层样品破成碎片。可能由于酯基团水解,使内部水分迁移出来,造成了这种结构解体。因此,用预湿样品重新处理。这样做阻止了结构的破坏,同时,样品对湿度变化也不再敏感。但底层碎片仍很脆。

与用浓度逐级增加的叔丁醇和 PEG 1500 处理的样品相反,直接浸入未稀释的试剂(叔丁醇、聚乙二醇、甲基三甲氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、丙二醇、丙二氨)中的样品均卷曲易碎。用丙二氨处理的样品,三个月后,底层变成淡褐色的高粘性物质,很可能漆的结构被氨解而破坏了。用含水试剂和逐步增加浓度处理的漆层可以展平在玻片上。

PEG 的含水溶液对底层特性有明显影响:在 30 % 的 PEG 溶液中浸泡 14 天后,底层变成绿黄色,厚度似乎也变薄了。可能底层组分发生了溶解。在用 50 % 和 80 % PEG 处理的样品中,二分之一的底层变得更黄、更薄。在相对湿度高于 90 % 的环境中,用 50 % 浓度以上的 PEG 处理的样品的表面上有凝结水。这与 PEG 的以下特性有关:50 % 和 80 % 浓度的 PEG 水溶液和纯 PEG 在室温干燥条件下呈固体状态,但在相对湿度高于 90 % 的条件下会很快溶解。

分离底层碎片的视频全息摄影测量

将润湿的漆底层样品展平在玻片上,置入相对湿度控制在约 99 % 的气候箱中。立刻即可观察到碎片边缘的强烈卷曲。截止目前,没人认为在这种条件下会发生变形。底层与水液抑或与水蒸气饱和的空气接触,其含湿量有颇大的区别。在上述的湿度状态下,会产生大量水的运动,因而导致变形。在随后的实验中,样品一般作一夜的湿度处理。我们把相对湿度从 100 % 降到 90 % 时样品 II 的一个碎片上所发生的变形记录下来,当相对湿度低于大约 92 % 时,样品开始出现强烈破裂。相对湿度降低约 0.1 %,即可导致 1 μm 左右的变形。整个卷曲变形约为 60 μm 。由于破裂,运动不可能逆转。

即使相对湿度变化低于 0.1 %,也能测出可逆变化。约 1 % 的湿度变化,便导致样品 II.B2 (t-BuOH 50 %) 变形约 15 μm 。基于这一级的变形,我们决定,当湿度变化了 1 % (由 95.5 降到 94.5 %),即做下列测量。

最后只有在存在已知变形行为的参考样品的情况

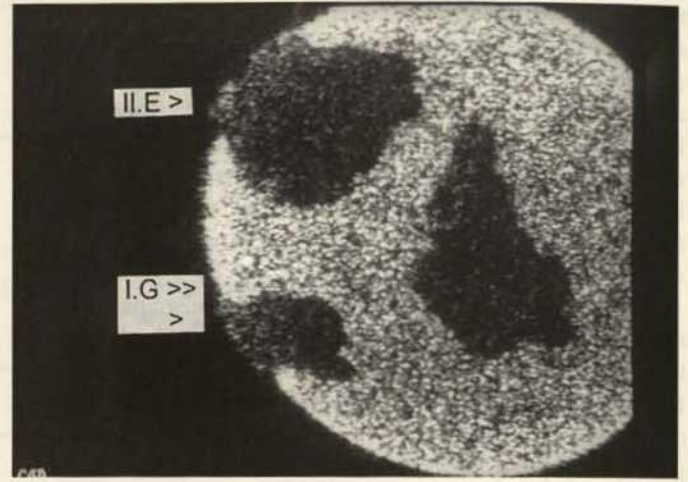


Abb. 3. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen in Experiment 1

Fig. 3. Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing the orientation of the specimens in experiment 1

图 3. 由视频全息摄影系统的照相机直接拍摄的图像表明在实验 1 中碎片的方位

Abb. 4. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformationen nach Feuchteänderung um 0,1 % rF im Experiment 1 (ein Streifen entspricht 0,33 μm): unbehandelte Probe zeigt deutliche Deformation

Fig. 4. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformations that occurred during a humidity change of 0.1 % rh in experiment 1 (fringe spacing is 0.33 μm): untreated sample shows significant deformation

图 4. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在实验 1 中,湿度变化 0.1 % rh 时发生的变形(一条衍射带相当于 0.33 μm)。未处理的样品呈现出显著的变形



Wäßrige Lösungen von PEG hatten einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Grundierungsschollen: Nach 14-tägiger Lagerung in 30 %iger Lösung änderte sich die Farbe in grün-gelb und die Dicke schien abzunehmen. Vermutlich wurden Bestandteile der Grundierung herausgelöst. Auch unter den mit 50 oder 80 % PEG behandelten Proben war jede zweite Grundierungsscholle dünner und aufgehellt. Nach der Behandlung mit PEG-Konzentrationen über 50 % zeigten sich bei Luftfeuchten über 90 % rF Kondensattröpfchen auf der Oberfläche. Dies hängt mit folgender Eigenschaft von PEG 1500 zusammen: In reiner Form sowie in 50 oder 80 %iger Lösung ist PEG 1500 bei Raumtemperatur an trockener Luft fest, löst sich aber schnell bei über 90 % rF.

Videoholographische Messungen an einzelnen Grundierungsschollen

Mit Wasser befeuchtete Qin-Grundierungsproben wurden auf einem gläsernen Objektträger ausgebreitet und in der Klimakammer der Meßeinrichtung bei 99 % rF konditioniert. Sofort konnte ein Aufrollen der Kanten der Schollen beobachtet werden. Bislang wurden Formänderungen unter diesen Bedingungen nicht angenommen. Die Feuchtegehalte der Grundierung im Kontakt mit flüssigem Wasser einerseits und mit wasserdampfgesättigter Luft andererseits unterscheiden sich jedoch stark. Dadurch können bei der beschriebenen Konditionierung erhebliche Feuchtigkeitsströme und damit verbunden Formänderungen eintreten. Für die nachfolgenden Experimente wurden die Proben im allgemeinen über Nacht konditioniert.

Während der Änderung der Luftfeuchte von 100 auf 90 % rF wurden die an einem Partikel der Probe I.I auftretenden Deformationen aufgezeichnet, bis ab ca. 92 % rF starke Risse auftraten. Schon eine Feuchteänderung von ca. 0,1 % rF führte zu Deformationen von ca. 1 µm. Vollständiges Aufrollen entsprach ca. 60 µm. Wegen der Reißbildung konnten die Bewegungen nicht umgekehrt werden.

Reversible Änderungen wurden schon bei Feuchteänderungen unter 0,1 % rF gemessen. Eine Änderung um 1 % rF führte zu einer Deformation von 15 µm bei der Probe II.B2 (t-BuOH 50 %). Aufgrund dieser Größenordnung der Deformationen wurde entschieden, die folgenden Messungen bei Feuchteänderungen um 1 % rF (von 95,5 auf 94,5 % rF) durchzuführen.

Schließlich sollten alle Messungen in Gegenwart einer Vergleichsprobe mit bekanntem Ausdehnungsverhalten stattfinden. Dadurch wurde deutlich, daß die originalen Qin-Grundierungsschollen deutlich stärkere Bewegungen zeigten, als die mit t-BuOH behandelten. So lag die maximale gefundene Auslenkung in Blickrichtung bei 8 µm für eine behandelte und bei 13 µm für eine unbehandelte Grundierungsscholle.

Experiment 1

Zwei Schollen der Probe I.G (MTMOS/naß) und eine Referenzscholle (Probe II.E) wurden in der Probenkammer ca. 1 h bei 96 % rF konditioniert. Abbildung 3 zeigt die mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen. Die Bewegungen wurden im Bereich der Feuchteänderung von 95,5 auf 94,5 % rF für alle Schollen gleichzeitig aufgezeichnet. Während die unbehandelte Probe wie erwartet mit einer Deformation von ca. 13 µm reagierte, wiesen die mit MTMOS behandelten Schollen mit ca. 3 µm Deformation eine drastisch reduzierte Feuchteempfindlichkeit auf. Dies ist aus Abbildung 4 er-

increasing concentrations of t-BuOH and PEG 1500 showed different behaviour. After three months, the samples treated with diaminopropane changed to a highly viscous matter of light brown colour. It can be assumed that in this case the structure of the lacquer was destroyed by aminolysis. The lacquer layers treated with agents containing water and treated with step by step increasing concentrations could be flattened out on glass slides.

Aqueous solutions of PEG exerted an obvious influence upon the character of the ground layer: The two pieces of the layer immersed in 30 % PEG solution for 14 days changed into greenish yellow and seemed to be thinned out somewhat. This leads to the assumption that a selected dissolution of single components of the ground layer could have taken place. Among the samples taken from the 50 and 80 % step of the PEG-treatment, every second particle became more yellow and thinner. The samples taken from the PEG-treatment at concentration steps above 50 % showed surface condensation of water at a relative humidity above 90 %. This can be attributed to the character of PEG: Pure PEG 1500 and its solution of 50 and 80 % in water are solid at room temperature and lower humidity; but they are hygroscopic and dissolve quickly in damp air above 90 % rh.

Video-holographic Measurements on Isolated Ground Layer Pieces

Qin ground layer samples were wetted, flattened on a glass slide, inserted into the climatic chamber and conditioned to about 99 % rh. A strong rolling up of the edges of the particles was observed almost instantaneously. It had not previously been suspected that movements would take place under these conditions. However, the water content of lacquer wetted by capillary water greatly differs in comparison to lacquer conditioned in air saturated with water vapour. Important transport and exchange phenomena of water resulting in deformation movements can occur during the above mentioned conditioning. Generally, the samples were conditioned over night for the subsequent experiments.

While decreasing the relative humidity from 100 to 90 % rh the deformations occurring on a lacquer piece of sample I.I could be measured by video-holography until strong cracks appeared below about 92 % rh. It was found that a humidity reduction of about 0.1 % rh already leads to deformations in the order of 1 µm. Entire rolling up was measured as about 60 µm. Due to the cracking it was impossible to check the reversibility of the movements.

Reversible changes already could be measured for humidity variations below 0.1 % rh. A humidity variation of 1 % revealed a deformation of about 15 µm for lacquer sample II.B.2 (treated with t-BuOH 50 %). Because of this magnitude of the deformation, it was decided that all subsequent test samples should be exposed to a humidity variation of 1 % (94.5-95.5 % rh).

Finally it was decided to make all measurements in the presence of a reference sample with known deformation behaviour. Thus it could be stated that the original lacquer was significantly more active than the samples treated with t-BuOH. Maximum displacement values in the viewing direction were found to be about 8 µm for a treated specimen and about 13 µm for an untreated lacquer piece.

Experiment 1

Two samples of I.G (MTMOS/wet) and one of II.E (original lacquer as reference) were conditioned about one hour at ca.

下, 才进行测量。结果很明显, 原漆底层试样比用 t-BuOH 处理的试片具有更大的活性。经测量, 对处理过的和未处理过的底层样品来说, 视向上最大的位移值分别为 $8\ \mu\text{m}$ 和 $13\ \mu\text{m}$ 。

实验 1

将组样 I.G (MTMOS/湿的) 的两个样品和一个参考样(样品 II.E)放入箱内, 并在相对湿度约 96 % 的条件下控制一小时左右。由视频全息摄影系统直接获得的这三个样品的定位图像示于图 3。在湿度由 95.5 降到 94.5 % rh 的范围内, 同时记录所有样品的运动。不出所料, 未处理的试样变形约 $13\ \mu\text{m}$, 而用 MTMOS 处理的样品变形仅约 $3\ \mu\text{m}$, 其对湿度变化的敏感性也被大大的降低。这在图 4 上可以看得很清楚。该图显示了湿度变化 0.1 % rh 后发生的变形, 由具有衍射带的差值图来表示。明暗条纹数与变形量成正比。很显然, 未处理的样品对湿度的变化要敏感得多。为了证实这一结果, 又将湿度增加 1 % rh, 同时检测位移。位移表现出可逆性。

实验 2

将组样 I.H (APS/湿的) 的两个小片, 组样 II.E (未处理) 的一个样品以及一片汉漆在相对湿度为 95 % 条件下控制两小时, 再同时进行测量。视频全息摄影高度精确地显示, 因湿度的变化, 每个样品随之产生的变形有极大的不同。在湿度变化为 1 % 的情况下, 对未经处理的漆底层 (II.E) 测量, 变形量再次为 $13\ \mu\text{m}$ 。(未经处理的) 汉漆样品变形稍小, 只有 $7\ \mu\text{m}$, 处理过的样品约为 $4\ \mu\text{m}$ 。

实验 3

这个系列的最后一个实验是想比较 II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) 和 II.E (未处理) 这三个样品。测量开始前, 将处理过的样品控制在 100 % rh 的条件下。用纸擦去表面上凝结的水膜。用 100 % PEG 处理的碎片发生卷曲, 而用 50 % PEG 处理的样品却是平的, 因此成象也好。图 5 显示的还是直接摄取的产品方位。以这种排列记录了两个实验: 先将空气湿度从 94.5 % rh 升至 95.5 % rh, 然后锐减到约 60 % rh。未处理的样品与以前实验的结果一致。用 PEG 处理过的样品在湿度变化下, 变形很小, 相对湿度增加 1 %, 变形小于 $1\ \mu\text{m}$ 。用 100 % PEG 处理过的样品的变形稍大, 约为 $3\ \mu\text{m}$,

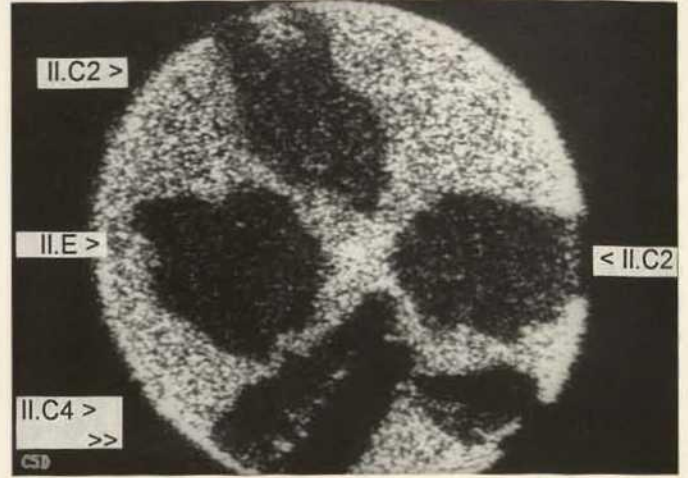


Abb. 5. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen im Experiment 3

Fig. 5. Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing the orientation of the specimens in experiment 3

图 5. 直接摄影图像表明实验 3 中样品的方位

Abb. 6. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformationen nach Feuchteänderung um 0,1 % rF im Experiment 3: erkennbar unterschiedlich starke Deformation

Fig. 6. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformations that occurred during a humidity change of 0.1 % rh in experiment 3: different amounts of deformation are obvious

图 6. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在实验 3 中, 湿度变化 0.1 % rh 时产生的变形。它们具有明显不同的变形量。



sichtlich, wo ein Differenzbild mit Beugungsstreifen die Deformationen nach der Änderung der Feuchte um 0,1 % rF anzeigt. Die Anzahl der Hell-Dunkel-Streifen ist der Größe der Deformation proportional. Damit ist klar erkennbar, daß die unbehandelte Scholle deutlicher auf die Feuchteänderung reagiert. Zur Absicherung dieser Beobachtung wurde anschließend die Feuchtigkeit wieder um 1 % rF angehoben und die Deformationen aufgezeichnet. Diese erwiesen sich als reversibel.

Experiment 2

Zwei Schollen der Probe I.H (APS/naß), eine von Probe II.E (unbehandelt) und eine Han-Grundierungsscholle wurden nach ca. 2 h Konditionierung bei ca. 95 % rF gleichzeitig vermessen. Mit hoher Präzision wies die Videoholographie nach, daß die einzelnen Schollen mit stark unterschiedlicher Deformation auf die Feuchteänderung reagieren. Für die unbehandelte Qin-Grundierung (II.E) wurden bei der Änderung um 1 % rF wieder ca. 13 µm gemessen. Der (unbehandelte) Han-Lack wies eine geringere Deformation von nur ca. 7 µm auf, die behandelten Schollen von ca. 4 µm.

Experiment 3

Das letzte Experiment der Serie diente dem Vergleich der Proben II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) und II.E (unbehandelt). Vor der Messung wurden die behandelten Schollen bei 100 % rF vorkonditioniert. Entstandene Kondenswassertropfen wurden mit Papier abgetupft. Die mit 100 % PEG behandelte Scholle rollte sich auf, während die mit 50 % PEG behandelte Scholle flach blieb und damit eine gute Abbildung ermöglichte. In Abbildung 5 ist wieder die direkt aufgenommene Orientierung der Schollen zu sehen. In dieser Anordnung wurden zwei Versuche aufgezeichnet: Zuerst Steigerung der Luftfeuchte von 94,5 auf 95,5 % rF und zweitens eine schnelle Trocknung auf ca. 60 % rF. Die unbehandelte Scholle verhielt sich wie in den vorherigen Versuchen. PEG-behandelte Schollen wiesen nur sehr geringe Deformationen bei der Feuchteänderung auf: bei Anstieg um 1 % rF weniger als 1 µm. Die Deformation der mit 100 % PEG behandelten Scholle lag hier mit ca. 3 µm etwas höher und stieg bei Luftfeuchten unter 80 % rF stark an. Abbildung 6 veranschaulicht das beschriebene Verhalten.

Schlußfolgerungen

Die Vortests wurden sowohl im Hinblick auf die Verringerung der Feuchteempfindlichkeit als auch auf den allgemeinen Einfluß auf die Lackstruktur hin ausgewertet. Die Bewertung ist in Tabelle 1 angegeben. Keine der Behandlungen konnte mit „sehr gut“ bewertet werden. Die Behandlungen mit PEG 1500 wurden als „gut“ und mit die MTMOS-Behandlung auf nassen Schollen als „zufriedenstellend“ eingestuft.

Festigung an Fragmenten

Probenbeschreibung

Alle Fragmente stammen aus Grube 2 (Korridor 15/Sektor 17), ausgegraben am 20. April 1995. Es sind Bruchstücke der Figuren 3, 4 und 5. Die Erhaltung der Malschichten war unterschiedlich. Vermutlich waren die am besten erhaltenen Frag-

96 % rh in the chamber. Figure 3 shows the orientation of the three specimens. The range of deformation measurement was set again from 95.5 to 94.5 % rh. All samples were investigated simultaneously. While the untreated lacquer sample reacted again in a similar way to former measurements (max. deformation about 13 µm), the MTMOS-wet samples show drastically reduced sensitivity to the humidity change: maximum deformation of only approximately 3 µm could be observed. This can be seen in Figure 4 where a subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation which occurred during a humidity change of 0.1 % rh is shown. Considering that the number of dark and bright fringes is proportional to the amount of displacement, it is clearly visible that in contrast to the treated specimens the untreated sample has a pronounced deformation as response to the humidity variation. To verify these results, humidity was again increased by 1 % rh while displacements were detected. In fact, the displacements proved to be reversible.

Experiment 2

In this experiment two particles of I.H (APS/wet), one specimen of II.E (untreated) and one piece of Han lacquer were measured simultaneously after two hours of conditioning at about 95 % rh. With high accuracy, the video-holographic measurement showed that the different samples reacted with different amounts of deformation to the humidity change. Again, a deformation magnitude of about 13 µm was measured for the untreated sample (II.E). The Han lacquer sample revealed a reduced sensitivity of only approximately 7 µm during the humidity increase of 1 % rh. Two specimens treated with APS (I.H) deformed about 4 µm.

Experiment 3

The last experiment in this series compared the behaviour of II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) and II.E (untreated). Before starting the experiment the two treated samples were conditioned at 100 % rh. Condensed water drops were taken from the surface with tissue paper. The 100 % PEG piece was rolled up, while the 50 % PEG was flat and gave a good and stable impression.

An image of the test objects is shown in Figure 5. Two experiments were performed in this configuration: The first upwards from 94.5 to 95.5 % rh and the second as a sharp drying procedure down to c. 60 % rh. The untreated sample again showed a similar behaviour as in the former experiments. The PEG-treated samples reacted to humidity changes with very small deformations. The 1 % rh change led to deformations smaller than 1 µm. The deformation of the PEG 100 % sample was somewhat higher (approx. 3 µm) and increased clearly below 80 % rh. Figure 6 illustrates this behaviour.

Conclusions

The test treatments were evaluated in respect to their ability to reduce the characteristic sensibility of the ground layer of the terracotta warriors to humidity changes, as well as to their influence on the general structure of the lacquer. The ranking is given in Table 1. No treatment could be classified 'very good'. The treatments with PEG were considered 'good', while some of the t-BuOH treatments and the treatment of pre-wetted lacquer with MTMOS was evaluated 'sufficient'.

Nr. no. 编号	Mittel <i>treatment</i> 处理剂	Behandlung <i>application</i> 施用法	Trocknung <i>drying method</i> 干燥	Bewertung <i>evaluation</i> 评价
3-001a/95	1: PEG1500/w (5/10/30/50 %) 2: PEG1500/w (15 %)	1: Kompresse <i>compress</i> 敷 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD, RC	-
3-001b/95	1: PEG1500/w (5 %) 2: PEG1500/w (15 %)	1: Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD	--
4-001/95	1: --- 2: Lösung III <i>solution III</i> 溶液 III	2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	BD	±
4-003/95	1A: Lösung I+ <i>solution I +</i> 溶液 I+ Lösung II (2:1) <i>solution II (2:1)</i> 溶液 II (2:1) 1B: Lösung I <i>solution I</i> 溶液 I 2B: Lösung II <i>solution II</i> 溶液 II	Pinsel <i>brush</i> 涂刷 (wiederholte Behandlung A und B jeweils mit denselben Lösungen) (repeating treatment of A and B with the same solutions respectively) (A 区 B 区的重新处理: 分别同上)	RC	±
4-004a/95	1: t/BuOH/w (30/50/80/100 %) 1A: +Lösung III + <i>solution III</i> +溶液 III 2B: nur Nachbehandlung wie A <i>following treatment similar A</i> 未处理, 用 3 % 鱼膘胶重新处理	1: Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍 1A: Pinsel <i>brush</i> 涂刷 2B: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD	-
4-004b/95	1: Lösung III <i>solution III</i> 溶液 III 2: Lösung II <i>solution II</i> 溶液 II	1: Pinsel <i>brush</i> 涂刷 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD	+
4-007/95	1: t-BuOH/w (30/50/80 %); Paraloid B72/t/BuOH (3 %/60° C) 2: Acronal 500D/w (10 %)	1: Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD	-
4-008/95	A: Lösung I+ <i>solution I +</i> 溶液 I+ Lösung II (1:1) <i>solution II (1:1)</i> 溶液 II (1:1) B: Lösung II+ <i>solution II +</i> 溶液 II+ Lösung III (1:1) <i>solution III (1:1)</i> 溶液 III (1:1)	A: Pinsel <i>brush</i> 涂刷 B: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC	--
4-010/95	1A: Lösung III <i>solution III</i> 溶液 III 1B: --- 2: Lösung III <i>solution III</i> 溶液 III + Glycerin + <i>glycerin</i> + 甘油	1A: Pinsel <i>brush</i> 涂刷 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	BD/FD	-
4-011/95	1: t-BuOH (100 %, 40° C) 2: Lösung III <i>solution III</i> 溶液 III	1: Kompresse <i>compress</i> 敷 2: Pinsel <i>brush</i> 涂刷	BD	+
4-012/95	A: Lösung IV <i>solution IV</i> 溶液 VI B: Lösung IV+ <i>solution IV</i> 溶液 VI+ + 10 % PEG200 + 10 % PEG200 + 10 % PEG200 C: Bologna Cocktail + 10 % PEG200	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC	B,C + A --*)
5-001/95	Bologna Cocktail = Paraloid B72 + DRI FILM in Lösungsmittelgemisch <i>in solvent mixture</i> 于混合溶剂中	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC	+

1 = Vorbehandlung <i>first treatment</i> 预处理	Lösung <i>solution</i> 溶液		FD = Gefrier- trocknung <i>freeze-drying</i> 冷冻干燥
2 = Nachbehandlung <i>follow-up treatment</i> 重新处理	I = Lackgummi/w (5 %) <i>lacquer gum/w (5 %)</i> 5 % 漆胶水溶液 II = Glycerin/w (20 %) <i>glycerin/w (20 %)</i> 20 % 甘油水溶液 III = Störleim/w (3 %) <i>sturgeon glue / w (3 %)</i> 3 % 鱼膘胶水溶液 IV = Methylphenylpolysiloxan (RC11309) + Paraloid B 72/Lösungsmittelgemisch <i>methylphenylpolysiloxane (RC 11309) + Paraloid B 72/solvent mixture</i> 甲基苯聚硅氧烷(RC 11309) + Paraloid B 72 于混合溶剂中		RC = Raumluft <i>room climate</i> 室内气候干燥 BD = Kompresse <i>bandage</i> 包扎干燥
w = Wasser <i>water</i> 水			

mente Hitzeeinwirkung durch Feuer oder Rauchgase ausgesetzt. Eine genaue Beschreibung findet sich im „Katalog der Fragmente“ in diesem Band.

Festigungsversuche

Die Fragmente wurden verschiedenen Festigungsversuchen unterzogen. Das Erscheinungsbild während der Behandlung und der nachfolgenden Trocknung wurde visuell kontrolliert. Die Festigungsmethoden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Fragment 3-001a/95

Die Malschichten auf der Terrakottaoberfläche wurden zuerst mit Seidenpapier und Watte bedeckt. Diese Komresse wurde mit einer Lösung von PEG 1500 (5 % in Wasser) getränkt, mit Folie abgedichtet und zwei Tage belassen. In gleicher Weise wurden PEG-Lösungen mit steigender Konzentrationen von 10, 30 und 50 % jeweils zwei Tage lang zur Tränkung der Malschichten angewandt. Im letzten Schritt wurde das Seidenpapier zwischen der Fassung und der Komresse durch Siliconpapier ersetzt. Ziel der Behandlung war es, das gebundene Wasser in der Grundierungsschicht gegen PEG auszutauschen, um die Elastizität des Films zu erhöhen. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20°C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Die Trocknung ging nur langsam vor sich, vermutlich wegen des in der Probe enthaltenen PEG.

Nach 70 Minuten wurde die Gefrierdrying beendet und das Fragment der Raumluft ausgesetzt. Ein Teil der Grundierung haftete am Siliconpapier und mußte an der Oberfläche nachgefestigt werden. Das Fragment war noch naß. Dies kann auf die Gefrierpunktniedrigung von PEG-Wasser-Mischungen zurückgeführt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, daß gefrorenes Wasser im Laufe der Gefrierdrying schmilzt, da die Konzentration an PEG ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt findet statt der gewünschten Sublimation eine normale Verdunstung statt, was die Grundierung beeinträchtigen kann. Nach 48 h hatten sich die Farbschichten überwiegend abgelöst und mußten nachgefestigt werden. Es war eine deutliche Verdunkelung der Terrakotta festzustellen.

Tab. 2. Übersicht zu den Festigungsversuchen an Terrakottafragmenten (Bewertungsschlüssel: ++ sehr gut; + gut; ± zufriedenstellend; - ungenügend; — ohne Erfolg; *) abschließende Bewertung erst nach längerer Beobachtung möglich)

Tab. 2. Compilation of different conservation treatments on terracotta fragments (evaluation degrees: ++ very good; + good; ± sufficient; - insufficient; — unsuccessful; *) final evaluation only possible after longer observation)

表 2. 陶块不同保护处理方法的总评 (评价等级: ++ 很好; + 好; ± 足够; - 不足; — 不合格; *) 长期观察之后才可能评价)

Treatment of Fragments

Sample Description

All fragments were excavated in pit no. 2 (corridor 15/sector T 17) on April 20, 1995. They belong to the pottery Figures 3, 4, and 5. The state of preservation of the pigmented layers varies greatly. The best preserved fragments may have been affected by fire or smoke. A detailed description of the fragments is given in the 'Catalogue of Fragments' in this publication.

Conservation Treatments

The fragments were subjected to different conservation treatments. The changes in morphology during the treatment and the following drying procedure were examined visually. The methods are compiled in Table 2.

Fragment 3-001a/95

The surface of the terracotta with the coloured layers was covered with soft paper and cotton. The compress was soaked with a solution of PEG 1500 (5 % in water) and sealed with plastic foil and wax paper. The concentration of the PEG solution in the compress was successively raised to 10, 30 and finally 50 % in water by exchanging the compresses. Each compress was allowed to stay for two days in contact with the terracotta surface to impregnate the coloured layers. At the final state of impregnation (50 % PEG concentration) the soft paper between the coloured layers and the cotton compress was replaced by a silicone paper. The aim of the treatment was to exchange the water contained in the ground layer by PEG to enhance the elasticity of the lacquer film. After the end of treatment, the fragment was deep-frozen at -20°C for 24 h. Then the fragment was subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. The drying process developed very slowly, probably due to the PEG content in the sample. After 70 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and exposed to ambient laboratory conditions. One part of the ground layer stuck to the silicone paper and had to be refixed on the surface. The fragment was still wet. This behaviour can be due to the melting point depression of PEG/water mixtures. It is possible that the ice becomes liquid during the lyophilisation due to the rising PEG content. At this point, normal evaporation takes place instead of sublimation and may affect the ground layer. After 48 h at room conditions the coloured layers had peeled off almost completely and needed refixation. A significant darkening of the terracotta surface was visible.

Fragment 3-001b/95

The fragment was immersed in 5 % PEG solution in water for two days. After that treatment the fragment was deep-frozen at -20°C for 24 h. Then the fragment was subjected to a freeze-drying process with a set pressure of $4.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. After 127 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and conditioned at 60 % rh. Already during freeze-drying the coloured layer peeled off. Again, this behaviour probably was due to the melting point depression of PEG/water mixtures (see fragment 3-001a/95).

其变形在湿度低于 80 % rh 的情况下会明显增加。图 6 直观地显示了这一点。

结论

评价处理效果,一看它们降低秦漆对湿度变化的敏感性,二看它们对漆总体结构的影响。结语见表 1。任何处理都不能评为“很好”。用 PEG 1500 处理的,可评作“好”,而用 MTMOS 处理的预先经过润湿的漆样可评为“中等”。

残片加固

样品描述

所有残片出自 2 号俑坑(15 过洞 17 探方),出土于 1995 年 4 月 20 日,它们分别属于 3, 4, 5 号陶俑。彩绘层保存状态各异。保存最好的残片也许是受了烟或火的热的作用。详细说明见收入本集的“残片编目”。

保护处理

这些残片受到不同的保护处理,在处理和随后的干燥过程中,凭肉眼检查其形态的变化情况。处理方法汇编于表 2。

3-001a/95 号残片

用柔纸和棉花覆盖附着彩绘层的陶表面,用 5 % PEG 1500 水溶液浸渍覆盖物,用塑料纸包裹后放置两天。随后,以这种方式,每两天换一次含浓度递增(10, 30, 50 %)的 PEG 溶液,以便加固剂渗入彩绘层内部。在浸渍的最后阶段(50 % PEG),在彩绘层和棉花之间的柔纸应用硅塑纸取代。处理目的在于用 PEG 置换底层内部的水分,以增加漆膜的韧性。处理之后,将残片放入冰箱中,在 -20°C 的温度下预冻 24 小时,然后,将其放入冷冻干燥机内进行真空冷冻干燥(设定压力:0.05 毫巴)。干燥过程进展很慢,可能由于试样中含有 PEG 的缘故。70 分钟后,从冷冻干燥机中取出陶块,置于实验室气候中。部分底层粘于硅塑纸上,必须重新固定于陶表面。残片仍然潮湿,可能是由于 PEG-水混合物的冰结点的下降的缘故。因此在冻干期间,存在固态水变成液态水的可能性,这是因为 PEG 的含量在不断增加。从这一时刻起,水没有如我们所希望的那样进行升华,而是蒸发,后者有可能对底层产生

不利的影 响。48 小时后,彩绘层几乎全部剥落,需重新加固。陶表面出现了较明显的变暗现象。

3-001b/95 号残片

残片在 5 % PEG 水溶液中浸泡两天后,于 -20°C 深冷冻 24 小时,然后,在冷冻干燥机中进行冷冻干燥(设定压力:0.04 毫巴)。127 分钟后,终止冷冻干燥,取出残片,放入 60 % rh 环境中。在冷冻干燥过程中,彩绘层已经剥落,可能由于 PEG-水混合物的冰结点的下降的缘故(参见残片 3-001a/95)。

4-001/95 号残片

该残片用于“包裹干燥”实验。实验的目的是把水从敏感底层转移到紧紧固定的包裹表面进行蒸发。据推测,在干燥期间,这样做能够减少底层内部张力,底层也能附于其原有位置。为此,先用柔纸覆盖残片,然后将纸用水润湿,并把它仔细展平。上面再用纤维素和厚纸包裹后,将残片于 100 % rh 条件下放置两天。接着,用棉带紧紧缠扎残片,让它 24 天在实验室环境下干燥。残片打开时,彩绘层完全破裂,部分彩绘层对覆盖纸的附着力要大于对下层陶的附着力。因此,不得不用 3 % 鱼膘胶水溶液将彩绘层与纸分开。结果虽有改善,但大部分彩绘层遭到破坏。最后,将残片暴露于室内空气中,这期间出现剥落的一些彩绘又重新经过了加固。

4-003/95 号残片

该残片分 A 和 B 两区,分别做了不同的处理试验。为此,制备了两种溶液:溶液 I = 5 % 漆胶水溶液,溶液 II = 20 % 甘油水溶液。将溶液 I 和溶液 II 以 2:1 的比例混合,对 A 区进行涂刷处理。B 区则先用溶液 I 加固,稍后再涂溶液 II。处理后,残片先在 100 % rh 条件下放置 1 小时,然后暴露于室内空气中。干燥期间,彩绘层出现了一些裂纹,并部分卷起。干燥之后,大部分彩绘层保护良好。

4-004a/95 号残片

将残片在 30 % 叔丁醇水溶液中浸泡三天。此后,间隔两天用逐渐升高浓度(50, 80, 100 %)的新溶液取代旧溶液。在用 50 % 叔丁醇处理阶段,观察到彩绘层有两小处隆起。在 80 % 处理阶段,出现了一些裂缝,且彩绘层开始严重卷曲。碎块最后在 100 % 叔丁

Fragment 3-001b/95

Das Fragment wurde in 5 %iger PEG-Lösung in Wasser zwei Tage lang getaucht. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20°C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,04 mbar). Nach 127 Minuten wurde die Gefrierdrying beendet und das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Bereits während der Gefrierdrying lösten sich die Farbschichten ab. Dies kann auf die Gefrierpunktniedrigung von PEG-Wasser-Mischungen zurückgeführt werden. (vgl. Fragment 3-001a/95).

Fragment 4-001/95

An diesem Fragment wurde eine Kompressentrocknung erprobt. Ziel des Versuchs war es, den Verdunstungshorizont von der empfindlichen Grundierung weg in eine fest angelegte Kompressen zu verlegen. Es wurde vermutet, daß dadurch die Spannungen in der Grundierung während der Trocknung verringert würden und die Grundierung in ihrer ursprünglichen Lage gehalten werden könnte. Zu diesem Zweck wurde das Fragment zuerst mit Seidenpapier bedeckt, das angefeuchtet und sorgfältig geglättet wurde. Darauf wurde eine Kompressen aus Zellulose und Polsterpapier angelegt und das Fragment zwei Tage bei 100 % rF konditioniert. Im Anschluß wurde das Fragment fest in eine Baumwollbinde gewickelt und 24 Tage bei Laborbedingungen getrocknet. Nach dem Auspacken erwiesen sich die Farbschichten als vollkommen zerrissen. Teilweise hafteten sie stärker an der Papierschicht als auf der Terrakotta. Darum mußten die Farbschichten mit Hilfe einer 3 %igen Störleim-Wasser-Lösung vom Papier getrennt werden. Dies verbesserte das Ergebnis, doch blieben große Teile der Farbschichten zerstört. Schließlich wurde das Fragment offen an der Raumluft gelagert, wobei einige Farbschollen, die sich im Lauf der Zeit ablösten, nachgefestigt werden mußten.

Fragment 4-003/95

An diesem Fragment wurden zwei verschiedene Behandlungen in den Bereichen A und B erprobt. Dafür wurden zwei Lösungen hergestellt: Lösung I = 5 % Lackgummen/Wasser, Lösung II = 20 % Glycerin/Wasser. Für die Behandlung von Bereich A wurden die Lösungen I und II im Verhältnis 2:1 gemischt und mit dem Pinsel auf die Terrakotta aufgetragen. Bereich B wurde zuerst mit Lösung I gefestigt und anschließend mit Lösung II bestrichen. Nach der Behandlung wurde das Fragment 1 h bei 100 % rF gehalten und dann der Raumluft ausgesetzt. Während der Trocknung entstanden einige Risse in der Farbschicht, die sich stellenweise aufrollte. Nach der Trocknung war der größte Teil der Farbschichten in einem guten Zustand.

Fragment 4-004a/95

Das Fragment wurde für drei Tage in eine Lösung von 30 % t-BuOH/Wasser getaucht. Die Konzentration von t-BuOH wurde schrittweise alle zwei Tage gesteigert (50, 80, 100 %). Bei der Konzentration von 50 % war an zwei Stellen der Farbschicht eine gewisse Quellung zu beobachten. Bei 80 % entstanden einige Risse und die Farbschichten begannen sich aufzurollen. Das Fragment lag drei Tage im letzten Bad mit 100 % t-BuOH. Ziel dieser Behandlung war wieder, in der Grundierung gebundenes Wasser gegen t-BuOH auszutauschen, um

Fragment 4-001/95

This fragment was chosen to test the 'bandage drying' method. The aim was to shift the zone of evaporation out from the sensible ground layer into a tightly fixed compress bandage. It was supposed that this could reduce the tension inside the ground layer during the drying process and force the ground layer to remain in its original position. For this purpose, the fragment was covered first with soft paper, which was then wetted thoroughly with water and flattened carefully. After that a compress of cellulose and thick paper was applied and the fragment conditioned for two days at 100 % rh. Then the fragment was packed tightly with a cotton bandage and exposed to ambient laboratory conditions for 24 days. When the fragment was unwrapped, the coloured layers were cracked completely. They showed in part a stronger adhesion to the covering paper than to the underlying terracotta, which greatly complicated the unwrapping. Therefore the coloured layers were separated from the paper after wetting with of a 3 % sturgeon glue in water solution. This gave a better result, but still large parts of the coloured layers remained damaged. Finally, the fragment was exposed openly to room climate. Some parts of the coloured layers which were peeling off in the course of time had to be consolidated again.

Fragment 4-003/95

On this fragment two different treatments were applied on two sectors A and B. For the treatment two solutions were prepared: solution I = 5 % lacquer gum/water; solution II = 20 % glycerin/water. For the treatment of area A the solutions I and II were mixed in the ratio 2:1 and the mixture applied by brush on the terracotta surface. Area B was consolidated first with solution I and afterwards brushed with solution II. After treatment, the fragment was exposed to 100 % rh for 1 h and then exposed openly to room climate. During drying, some cracks developed in the coloured layer, which rolled up partly. After drying, most parts of the coloured layers were in good condition.

Fragment 4-004a/95

The fragment was immersed in a 30 % t-BuOH/water solution for three days. The concentration of t-BuOH was raised successively (50, 80, 100 %) every two days. The aim of this treatment again was the exchange of the internal water within the ground layer to t-BuOH to reduce the shrinkage and brittleness of the lacquer film. At the stage of 50 % some swelling was observed at two places in the coloured layer. At the 80 % stage some cracks occurred and the coloured layers started to roll up seriously. The fragment stayed in the final solution of 100 % t-BuOH for three days. After this impregnation, area A was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water by brush. Then, the complete surface was covered by silicone paper and paper soaked with t-BuOH and pre-frozen at -20°C for 4 h. The fragment was subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. After 70 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and exposed to room climate.

At the end of the freeze-drying process, area A seemed to be in a good condition. But already after 30 minutes at room climate, a lot of cracks appeared on the surface of the fragment. The not-consolidated coloured layers in area B were flat, although they had peeled off from the terracotta surface at the end

醇溶液中放置了三天。处理的目的是仍然用叔丁醇置换底层内部的水分，以降低漆膜的脆性。浸泡后，A区用3%鱼膘胶水溶液涂刷加固，然后，整个表面用浸渍有叔丁醇的硅塑纸覆盖，在-20°C下预冻4小时。将残片放入冻干机内进行冷冻干燥，设定压力为0.05毫巴。70分钟后，取出残片，置于室内气候中。冻干过程结束时，A区似乎处于良好状态，但在室内气候放置30分钟后，碎块表面已出现许多裂纹。未加固的B区彩绘尽管平顺，但在冻干过程结束时已分离陶表面，暴露于室内气候后，B区彩绘也开始卷曲。

4-004b/95 号残片

先用3%鱼膘胶水溶液加固该残片彩绘层，随后涂刷20%甘油水溶液。将残片于-20°C下预冻24小时后进行冷冻干燥，设定压力为0.05毫巴。从冻干机中取出残片，置于60%rh环境中。冻干期间，仅一处彩绘出现一点裂纹。在60%rh条件下放置一天后，产生了更多的裂纹，但底层与陶之间仍具有较好的粘着力。

4-007/95 号残片

该残片的预处理类似于4-004a/95，即分别浸于30、50和80%叔丁醇溶液中各两天，最后一步被用Paraloid B 72叔丁醇溶液于60°C下进行浸渍所取代。浸渍之后，用硅塑纸和浸有叔丁醇的棉花覆盖残片表面，将残片在-20°C下预冻24小时。由于冻干机失灵，以及叔丁醇的不断蒸发，当从冻干机中取出残片时，彩绘层严重剥落。彩绘层不得不用丙烯酸酯乳液(Acronal 500D/水=1:10)重新加固。48小时后，彩绘层产生脓泡。

4-008/95 号残片

残片表面划分成A和B两个处理区域。制备了以下三种处理溶液：溶液I=5%漆胶水溶液，溶液II=20%甘油水溶液，溶液III=3%鱼膘胶水溶液。用溶液I和溶液II以1:1的比例混合的溶液对A区进行加固。对B区则用溶液II和溶液III以1:1的比例混合的溶液进行了处理。处理后，让残片在高湿度下缓慢干燥。干燥期间，A区有几处彩绘剥离，而B区未变，此时碎块尚未完全干燥。干燥结束时，A和B区上的底层绝大部分已剥落。中心处约25%的表面保存良好。

4-010/95 号残片

用3%鱼膘胶水溶液加固残片A区，然后，用柔纸覆盖残片表面，用乙醇和水混合液将纸压牢，再用纤维素覆盖。之后，用棉带紧紧包扎残片，让其在实验室内干燥26天。接着让残片于-20°C下预冻24小时，并真空冷冻干燥60分钟，设定压力为0.5毫巴。随后将残片置于60%rh环境中。包裹打开时，彩绘层出现严重裂纹，彩绘层对覆盖纸的附着力大于对陶的附着力。分离纸的工作很困难，用3%鱼膘胶水溶液边润湿纸边加固彩绘层才将纸分离掉。但这一过程使部分彩绘遭到损害。纸分离后，又用加有少量甘油的3%鱼膘胶水溶液对该残片进行了重新加固。最后将残片置于室内气候中，彩绘层看来稳定。

4-011/95 号残片

用柔纸和浸有叔丁醇的棉花覆盖残片表面，再用聚乙烯塑料膜包裹，让残片与包裹物在40°C下接触两天。当打开包裹时，彩绘层严重剥落。因此，用3%鱼膘胶水溶液重新加固彩绘层，用硅塑纸覆盖，并用棉带紧紧缠绕，让其在室内气候下干燥24天。当包裹再次打开后，仅少量彩绘剥落，大多数彩绘与陶结合紧密。用3%鱼膘胶重新处理后，表面状态看来稳定。

4-012/95 号残片

由于使用Bologna Cocktail处理5-001/95号残片很有希望(见下)，我们才试图用仅有两功能基团的甲基苯基聚硅氧烷RC 11309来取代Bologna Cocktail中预聚合的甲基三甲氧基硅烷组份(DRI FILM)，我们期望前者能形成较高弹性的网状结构。另外，PEG被用作底层的增柔剂。处理时，残片表面被划分成A、B、C三个区域。溶液I系用2.21克Paraloid B 72(Rohm & Haas)溶于8克甲苯溶液获得的。溶液II则是用3克甲基苯基聚硅氧烷RC 11309(Rhone-Poulenc, France)溶于8克甲苯混合溶液获得的。接着将溶液I和溶液II用丙酮和1,1,1-三氯乙烷，以15:5:40:40的比例稀释。A区用混合溶液处理。B区则用加有10%PEG 200的混合溶液处理。C区用10%PEG 200加入Bologna Cocktail(见5-001/95号残片)溶液处理。处理后，将残片置于实验室内条件下干燥。24小时后，B和C区表面泛白；A区表面呈现出光泽。白色沉淀物大概是

damit die Sprödigkeit des Lackfilmes zu verringern. Nach dieser Behandlung wurde der Bereich A mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser mit dem Pinsel gefestigt. Danach wurde die gesamte Oberfläche mit Siliconpapier bedeckt, mit t-BuOH getränkt und 24 h bei -24°C vorgefroren. Das Fragment wurde anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Nach 70 Minuten wurde die Gefriertrocknung beendet und das Fragment der Raumluft ausgesetzt. Am Ende der Gefriertrocknung schien der Bereich A in gutem Zustand zu sein. Doch schon nach 30 Minuten an der Raumluft entstanden viele Risse an der Oberfläche des Fragments. Die nicht gefestigten Schichten im Bereich B lagen zwar flach, doch waren sie am Ende der Gefriertrocknung von der Terrakotta abgelöst. Nach Kontakt mit der Raumluft begannen sich auch die Schichten im Bereich B aufzurollen.

Fragment 4-004b/95

Die Farbschichten dieses Fragments wurden mit einer Lösung von 3 % Störleim in Wasser gefestigt und anschließend mit einer 20 %igen Lösung von Glycerin in Wasser bestrichen. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20°C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Danach wurde das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Während der Gefriertrocknung entstanden nur wenige Risse an einer Stelle der Farbschicht. Nach einem Tag bei 60 % rF waren es mehr Risse geworden; die Haftung der Grundierung auf der Terrakotta war jedoch zufriedenstellend.

Fragment 4-007/95

Die Vorbehandlung dieses Fragments entsprach der von Fragment 4-004a/95. Es wurde in t-BuOH mit steigenden Konzentrationen (30, 50 und 80 %) jeweils für zwei Tage getaucht. Der abschließende Schritt wurde durch ein Tauchbad in einer Lösung von 3 % Paraloid B 72 in t-BuOH bei 60°C ersetzt. Nach der Behandlung wurde die Oberfläche mit Siliconpapier und mit t-BuOH getränkter Watte abgedeckt. Dann wurde das Fragment bei -20°C für 24 h gefriergetrocknet. Wegen mangelhafter Gefriertrocknung und Verdampfens von t-BuOH lösten sich die Farbschichten beim Beenden der Gefriertrocknung stark ab. Die Farbschichten mußten mit einer Acrylatdispersion (Acronal 500D/Wasser 1:10) nachgefestigt werden. Nach 48 h zeigten sich Blasen in der Farbschicht.

Fragment 4-008/95

Die Oberfläche des Fragments wurde in die zwei Bereiche A und B geteilt. Für die Behandlung wurden drei Lösungen hergestellt: Lösung I = 5 % Lackgummen/Wasser, Lösung II = 20 % Glycerin/Wasser, Lösung III = 3 % Störleim/Wasser. Bereich A wurde mit einer Mischung der Lösungen I und II im Verhältnis 1:1 gefestigt. Bereich B wurde mit einer Mischung der Lösungen II und III im Verhältnis 1:1 behandelt. Nach der Behandlung erfolgte eine langsame Trocknung bei hoher Luftfeuchte. Währenddessen lösten sich einige Teile des Bereichs A ab, während Bereich B unverändert blieb. Das Fragment war aber noch nicht vollkommen trocken. Am Ende des Trocknungsprozesses waren die Grundierungsschichten in den Bereichen A und B fast vollkommen abgelöst. Etwa 25 % der Oberfläche in Zentrum waren gut erhalten.

of the freeze-drying process. After exposure to room climate the coloured layers in area B soon rolled up seriously.

Fragment 4-004b/95

The coloured layers of the fragment were consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water and brushed afterwards with a solution of 20 % glycerine in water. After treatment the fragment was pre-frozen for 24 h at -20°C . The fragment was then subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. Then the fragment was conditioned at 60 % rh. During the freeze-drying process only a few cracks appeared in one part of the coloured layer. After one day at 60 % rh, more cracks had formed, but still there was a satisfying adhesion between the ground layer and the terracotta surface.

Fragment 4-007/95

The pre-treatment of this fragment was similar to 4-004a/95. It was immersed in raising concentrations of t-BuOH (30, 50 and 80 % rh) for two days each. The final step was an immersion treatment of 3 % Paraloid B 72 in t-BuOH at 60°C . After impregnation the surface was covered with silicone paper and cotton soaked with t-BuOH. The fragment was pre-frozen for 24 h at -20°C . Because of malfunction of the freeze-drying machine, and successive evaporation of t-BuOH, the coloured layers peeled off seriously when taken out of the freeze-drying chamber. The coloured layers had to be consolidated with acrylic emulsion (Acronal 500D/water 1:10). After 48 h bubbles appeared in the coloured layer.

Fragment 4-008/95

The surface of the fragment was divided into two treatment sectors, A and B. For the treatment three solutions were prepared: solution I = 5 % lacquer gum/water; solution II = 20 % glycerine/water; solution III = 3 % sturgeon glue/water. Area A was consolidated with a 1:1 mixture of solutions I and II. Area B was treated with a 1:1 mixture of solutions II and III. After treatment, the fragment was allowed to dry slowly at high humidity. During drying, parts of area A were peeling off, while area B remained unchanged. The fragment was still not completely dry. At the end of the drying process, the ground layer in areas A and B peeled off almost completely. About 25 % of the surface in the middle was well preserved.

Fragment 4-010/95

Area A of the fragment was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue/water. Then the surface was covered with soft paper, flattened by wetting with an ethanol/water mixture, and covered with cellulose. After that, the fragment was wrapped tightly with a cotton bandage and allowed to dry at ambient laboratory conditions for 26 days. Then it was pre-frozen at -20°C for 24 h and subjected to lyophilisation for 60 minutes with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. During the unwrapping of the package, the coloured layers showed serious cracks and also a stronger adhesion to the covering paper than to the underlying terracotta. It was difficult to separate the coloured layer from the paper. Therefore, the paper was wetted with a solution of 3 % sturgeon glue in water. In the course of this procedure parts of the coloured layers were damaged. After the complete removal

于混合溶液中含有的 PEG 200 聚合成硅树脂的缘故, 可用蘸有甲苯的棉织物去除。A 区没有变化。48 小时后, 残片表面保存很好。4 天之后, A 区彩绘几乎全部剥离, 呈微卷曲状态, 显然受到了强张力。在 B 区的一角, 较大几片底层剥离陶表面。除此之外, B 区和 C 区状态良好。用 PEG 200 处理的表面区域(B 和 C)似乎更具弹性, 这或归于 PEG 的吸湿性, 即它可在底层内维持一定量的水分; 或归于 PEG 在底层结构中起到柔化剂的作用。RC 11309 (甲基苯基聚硅氧烷)比 DRI FILM (预聚合的甲基三甲氧基硅烷)具有更大弹性的预期效果并未达到。相反, 甲基苯基聚硅氧烷似乎比预聚的甲基三甲氧基硅烷更具有活性, 并因此形成更高脆性的凝胶。

5-001/95 号残片

此残片系用一种混合物加固剂, 即有名的 Bologna Cocktail 做的处理。70 年代, 意大利修复师依法马勒 (O. Nonfarmale) 为了石头保护, 发明了该加固剂。有的文献报导, 该混合加固剂组份又有小的变化。² 为本次目的, 制备了两种溶液: 溶液 I = 30 % Paraloid B 72 二甲苯/甲苯(1:1), 溶液 II = 70 % DRI FILM 104 石油醚。溶液 I 和溶液 II 与 1,1,1-三氯乙烷和丙酮按 15:5:40:40 的比例混合, 形成的溶液被涂刷上去。处理过的残片置于实验室内条件下干燥。彩绘层与下面陶粘附很好, 但颜色略有变化。另外, 表面有上了薄油的感觉。用蘸有甲苯的织物可将这层光泽去掉。因此, 固化的加固剂至少有一部分是可逆的。

加固碎块的视频全息摄影测量

在这第二系列实验中, 对部分被颜料层覆盖着且用不同加固剂处理的一组陶块残片进行了变形测量(见表 2)。

实验 4

在本系列的第一个实验中, 置于气候箱内的三个残片 (3-001b/95, 4-004a/95, 4-004b/95), 事先都受控在 100 % rh 条件下。至少后两个残片 (4-004a/95, 4-004b/95) 的彩绘层遍布网状裂纹, 形成许多很小的分割区域。处理中的一环, 冷冻干燥是造成裂缝的原因。当把样品放入箱内时, 单凭眼睛就可看见第一个样品 (3-001b/95) 上的底层开始卷曲。改变气

Fragment 4-010/95

Der Bereich A des Fragments wurde mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser gefestigt. Danach wurde die Oberfläche mit Seidenpapier bedeckt, das mit Hilfe eines Ethanol-Wasser-Gemisches angedrückt wurde und mit Zellulose bedeckt wurde. Danach wurde das Fragment fest in eine Baumwollbinde eingewickelt und bei Laborbedingungen 26 Tage lang getrocknet. Danach wurde es bei -20°C für 24 h vorgefroren und anschließend 60 Minuten gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,5 mbar). Danach wurde das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Beim Auswickeln zeigten die Farbschichten starke Ribbildung und hafteten stärker am Papier als an der Terrakotta. Es war schwierig, die Farbschicht vom Papier zu trennen. Dazu wurde mit einer Lösung von 3 % Störleim in Wasser gleichzeitig das Papier benetzt und gefestigt, das Papier entfernt und das Fragment mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser, der einige Tropfen Glycerin beigefügt waren, nachgefestigt. Schließlich wurde das Fragment in der Raumluft gelagert, wobei die Farbschichten stabil schienen.

Fragment 4-011/95

Die Oberfläche des Fragments wurde mit Seidenpapier und einer mit t-BuOH getränkten Wattekompressen bedeckt. Eingepackt in Polyethylenfolie hatte das Fragment zwei Tage bei 40°C Kontakt zur Kompressen. Beim Auspacken zeigte sich, daß die Farbschichten stark abgelöst waren. Darum wurde die Farbschicht mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser nachgefestigt, mit Siliconpapier bedeckt, fest in eine Baumwollbinde gewickelt und 24 Tage an der Raumluft getrocknet. Beim erneuten Auspacken waren nur kleine Teile der Farbschicht abgelöst, die meist gut auf der Terrakotta haftete. Es wurden einige Risse gefunden. Nach der wiederholten Behandlung mit Störleim-Lösung schien der Zustand der Oberfläche stabil zu sein.

Fragment 4-012/95

Da die Behandlung des Fragments 5-001/95 mit Bologna-Cocktail (siehe unten) vielversprechend war, wurde das vorpolymerisierte Methyltrimethoxysilan (DRI FILM) im Bologna Cocktail durch das nur bifunktionelle Methylphenylpolysiloxan RC 11309 ersetzt, von dem man sich die Bildung eines elastischeren Netzwerkes erhoffte. Zusätzlich wurde PEG als Weichmacher für die Grundierung eingesetzt. Zur Behandlung wurde die Oberfläche des Fragments in die drei Bereiche A, B und C eingeteilt. Für die Lösung I wurden 2,21 g Paraloid B 72 (Rohm & Haas) in 8 g Toluol gelöst. Für die Lösung II wurden 3 g Methylphenylpolysiloxan RC 11309 (Rhone-Poulenc, France) in 8 g Toluol gelöst. Danach wurden die Lösungen I und II mit Aceton und 1,1,1-Trichlorethan im Verhältnis 15:5:40:40 verdünnt. Mit dieser Mischung wurde der Bereich A behandelt. Zur Behandlung von Bereich B wurden zusätzlich 10 % PEG 200 zur Mischung gegeben. Der Bereich C wurde mit einer Lösung von 10 % PEG 200 in Bologna Cocktail (vgl. Fragment 5-001/95) behandelt.

² ROSSI-MANARESI U. A. 1979.

² ROSSI-MANARESI ET AL. 1979.

Nach der Behandlung wurde das Fragment an der Raumluft getrocknet. Nach 24 h waren die Bereiche B und C mit einem weißlichen Überzug bedeckt; Bereich B zeigte einen deutlichen Glanz. Das weiße Produkt, vermutlich wegen PEG 200 in der Mischung polymerisiertes Siliconharz, konnte mit Zellstoff und Toluol entfernt werden. Bereich A blieb unverändert. Nach 48 h zeigte sich die Oberfläche des Fragments gut gefestigt. Nach vier Tagen hatte sich die Farbschicht auf Bereich A fast vollständig in kleinen Rollen abgelöst, die offensichtlich hohe Spannung aufwiesen. In einem Teil des Bereichs B waren größere Schollen abgelöst; ansonsten war der Zustand der Bereiche B und C zufriedenstellend. Die mit PEG 200 behandelten Bereiche der Oberflächen (B und C) schienen elastischer zu sein. Dies kann auf die hygroskopische Wirkung von PEG, die eine gewisse Feuchtigkeit in der Grundierung zurückhält, oder auch auf eine Weichmacherwirkung von PEG in der Struktur der Grundierung zurückgeführt werden. Die von RC 11309 (Methylphenylpolysiloxan) im Vergleich zu DRI FILM (vorpolymerisiertes Methyltrimethoxysilan) erwartete höhere Elastizität wurde nicht erzielt. Das RC 11309 war offenbar sogar reaktiver und schien dadurch ein spröderes Gel zu bilden als DRI FILM.

Fragment 5-001/95

Das Fragment wurde mit einer Mischung behandelt, die unter dem Namen Bologna Cocktail bekannt ist. Diese Mischung wurde zur Steinfestigung in den siebziger Jahren von dem italienischen Restaurator O. Nonfarmale entwickelt. Die verwendete Mischung wurde nach den Literaturangaben² abgewandelt. Zu diesem Zweck wurden zwei Lösungen hergestellt: Lösung I = Paraloid B 72 (30% in Xylol/Toluol 1:1), Lösung II = DRI FILM 104 (70% in Petrolether). Die Lösungen I und II wurden mit 1,1,1-Trichlorethan und Aceton im Verhältnis 15:5:40:40 gemischt. Diese Lösung wurde mit dem Pinsel aufgetragen. Danach wurde das Fragment an der Raumluft getrocknet. Die Farbschichten haften gut am Terrakottauntergrund; es wurde jedoch eine leichte Farbänderung beobachtet. Darüber hinaus machte die Oberfläche einen leicht gefirnigten Eindruck. Diese Schicht konnte in Tests mit Zellstoff und Toluol entfernt werden. Damit kann das ausgehärtete Festigungsmittel als zumindest teilweise reversibel bezeichnet werden.

Videoholographische Messungen an gefestigten Fragmenten

In einer zweiten Serie von Experimenten wurden Deformationsmessungen an einigen Terrakottafragmenten durchgeführt, die nach verschiedenen Methoden gefestigt worden waren und teilweise noch mit Pigmentschichten bedeckt waren (siehe Tab. 2).

Experiment 4

Die Klimakammer der Meßeinrichtung wurde mit drei Fragmenten beschickt (3-001b/95, 4-004a/95, 4-04b/95), die vorher bei ca. 100 % rF konditioniert waren. Zumindest die Grundierungen der beiden letzteren Fragmente waren vollkommen durch ein Netz von Rissen in einzelne Schollen zerteilt. Dafür wird die Gefriertrocknung als ein Schritt der Behandlung verantwortlich gemacht. Schon beim Beladen der Klimakammer wurde ein beginnendes Aufrollen der Grundierung bei ersterem Fragment (3-001b/95) beobachtet. Vor einer Feuchteänderung wurden die Fragmente ca. 90 Minuten in der Klimakammer bei 94 % rF gehalten. Nach dieser Konditionierung wurden die De-

of the paper, the fragment was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water and some drops of glycerine. Finally, the fragment was exposed to room climate, where the behaviour of the coloured layer seemed to be stable.

Fragment 4-011/95

The surface of the fragment was covered by soft paper and cotton soaked with t-BuOH. Wrapped in polyethylene-(PE-)foil, the fragment was allowed to stay in contact with the compress for two days at 40°C. When the sample was unpacked, the coloured layers had peeled off seriously. Therefore, the coloured layer was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water, covered by silicone paper, wrapped tightly with a cotton bandage and allowed to dry in room climate for 24 days. When the package was opened again, only little pieces of the coloured layer had peeled off; mostly the layer stuck closely to the terracotta. Some cracks could be observed. The treatment with the 3 % solution of sturgeon glue was repeated and the behaviour of the surface then seemed to be stable.

Fragment 4-012/95

Since the use of Bologna Cocktail (see fragment below) preliminarily had given promising results, the pre-polymerised methyltrimethoxysilane (DRI FILM) in the Bologna Cocktail was replaced by the two-functional methylphenylpolysiloxane RC 11309, which was considered to form a network of higher elasticity. Additionally, PEG 200 was used as a softener of the ground layer. The surface of the fragment therefore was divided in three areas A, B, and C. For preparing the treatment agents, 2.21 g Paraloid B 72 (Rohm & Haas) were dissolved in 8 g toluene to give solution I. Then 3 g of methylphenylpolysiloxane RC 11309 (Rhone-Poulenc, France) were dissolved in 8 g of toluene to give solution II. Then the solutions I and II were diluted with acetone and 1,1,1-trichloroethane in the ratio 15:5:40:40. The resulting mixture was used for the treatment of area A. Additionally, 10 % PEG 200 was added to the mixture to give the treatment solution for area B. For area C, a solution of 10 % PEG 200 in Bologna Cocktail (see Fragment 5-001/95) was used. Then the fragment was allowed to dry at laboratory conditions. After 24 h, areas B and C appeared covered with a white film and area A showed a distinct gloss. The white precipitate, probably polymerised silicone resin, was removed with toluene and cotton tissue. In this manner, the gloss appearing partly on the surface could also be reduced. Area A was left untouched. After 48 h the surface looked very well preserved. After four days, the coloured layer in area A had peeled off almost completely in small rolls, which obviously suffered from high tension. In one corner of area B, bigger flakes of ground layer had lost the contact to the terracotta surface. Most of area B and area C were in satisfying condition. The surface areas treated with mixtures with a 10 % content of PEG 200 seemed to be more elastic. This can be attributed either to the hygrosopicity of PEG, which keeps a certain amount of water in the ground layer, or also to the effect of PEG as a softener inside the ground layer structure. In fact, the expected higher elasticity of RC 11309 in comparison with DRI FILM could not be achieved. In contrary, the methylphenylpolysiloxane seems to be more reactive than the pre-polymerised methyltrimethoxysilane and to form gels of higher brittleness.

The fragment was treated by a mixture of consolidants called Bologna Cocktail. This mixture was created for the conservation of stone in the 1970s by the Italian restorer O. Nonfarmale. A modified mixture was used in the following experiment.² For this purpose two solutions were prepared: solution I = Paraloid B72 (30 % in xylene/toluene (1:1)); solution II = DRI FILM 104 (70 % in white spirit). The solutions I and II were mixed with 1,1,1-trichloroethane and acetone in the ratio of 15:5:40:40. The resulting solution was applied by brush. Then, the fragment was allowed to dry at ambient laboratory conditions for several days. The coloured layers stuck very well to the underlying terracotta, but a slight colour change could be recorded. Additionally, the surface appeared like a kind of a varnish. Tests showed that the gloss could be reduced with toluene and tissue. Therefore the hardened product is at least partly removable.

Video-Holographic Measurements on Consolidated Fragments

In this second series of experiments deformation measurements were performed on a couple of terracotta fragments partly covered with pigmented layers and treated with different consolidants (compilation of the treatments see Table 2).

Experiment 4

In the first experiment of this series the climatic chamber was loaded with three fragments (3-001b/95, 4-004a/95, 4-004b/95), which all had been conditioned at 100 % rh before. At least the layers of the latter two fragments were totally covered with a net-like crack system resulting in many very small disconnected areas. Freeze-drying, which was part of the consolidation treatment, was assumed to be the reason for the appearance of cracks. When inserting the samples into the chamber it could be observed that the ground layer on the first sample (3-001b/95) began to roll up. Before changing the humidity in the climatic chamber the samples were exposed for 1.5 h to 94 % rh. Although humidity and temperature inside the climatic chamber were held constant, the ground layer on the first specimen strongly deformed continuously, while the two other samples remained nearly constant. Obviously, remaining contact of the ground layer to the supporting terracotta seemed to be very poor. Thus, deformation was not registered quantitatively for this specimen and observation was focused mainly on the remaining two samples (4-004a/95, 4-004b/95). After this period of adaptation to the new climatic situation the deformation measurements were performed on all samples simultaneously. Relative humidity of the air stream flowing through the climatic chamber was slowly but continuously decreased from 94 % rh down to about 40 %, while displacements of the specimens were recorded. The results can be summarised as follows: over the whole measuring period deformation could not be detected exactly. This, however, is not equivalent to the absence of displacements, because changes in the microstructure of the two test surfaces were detected. There are two possible reasons for this: at first, the micro-topography of the specimens may have changed due to desorption of humidity, which is a well-known effect and has been detected thoroughly by this method in former investigations. Secondly, deformation on small subregions is also a possibility for the registered microstructural changes, as the ground layer is divided into several small areas by a mesh of cracks. In

Abb. 7. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Anordnung des Experiments 5: einzelne Grundierungsscholle oben links (A); gut haftender Bereich Mitte rechts (B)

Abb. 8. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 94 % rF: unveränderte Bereiche sind durch gleichmäßige Intensität gekennzeichnet und fallen mit dem gefestigten Bereich zusammen (vgl. Abb. 7)

Abb. 9. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 75 % rF. Fortschreitende Ablösung ist im oberen Teil der vorher fest haftenden Stelle zu sehen

Abb. 10. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 60 % rF: weitere Ablösung der vorher gut haftenden Stelle

Abb. 11. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 44 % rF.: Endstadium der Ablösung

Abb. 12. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Anordnung nach dem Experiment 5: ursprünglich gut haftende Bereiche (Mitte rechts) zeigen Ablösungen und Risse (wegen der schlechten Bildqualität schlecht zu erkennen)

Fig. 7. Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing test samples of experiment 5: isolated ground layer piece is located on upper left (A), well-attached area in mid-right part of the image (B)

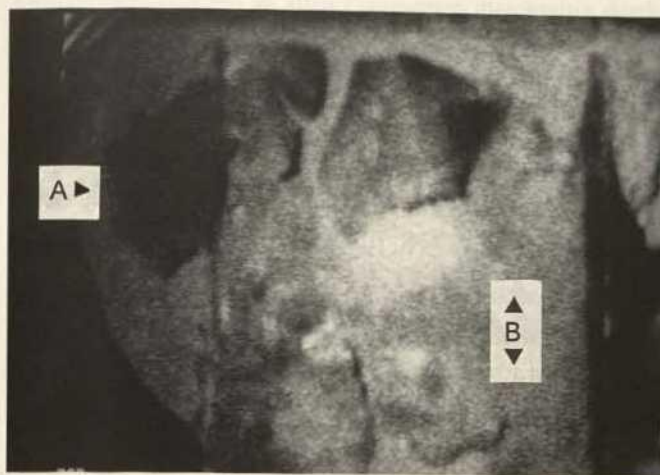
Fig. 8. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 94 % rh: unaffected area, characterized by nearly constant intensity, coincides with well-attached area in Figure 7

Fig. 9. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 75 % rh: Progress of decay is visible in upper part of previously well-attached area

Fig. 10. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 60 % rh: further progress of deterioration in previously well attached area

Fig. 11. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 44 % rh: final state of deterioration

Fig. 12. Direct camera image showing test samples of experiment 5 after finishing the experiment: previously well-fixed area (mid-right part of the image) shows detachment and cracks (hardly visible due to poor quality of scanned image)



7

图 7. 视频全息摄影拍摄的实验 5 的排列。孤立底层碎片位于左上部 (A)，附着良好的区域处于图像的右中部 (B)

图 8. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 94 % rh 时，湿度变化约 0.2 % rh 时产生的变形。没有变形的区域以均匀的强度为标志，与附着良好的区域一致 (参见图 7)

图 9. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 75 % rh 时，湿度变化约 0.2 % rh 后产生的变形。在以前附着良好的区域的上部可见损坏的发展

图 10. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 60 % rh 时，湿度改变约 0.2 % rh 后产生的变形。在以前附着良好的区域的进一步损坏

图 11. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 44 % rh 时，湿度改变约 0.2 % rh 期间产生的变形。损坏的最后状态

图 12. 视频全息摄影拍摄的实验 5 结束后的排列。本来附着完好的区域(右中)呈现出剥落和裂纹(由于图像质量欠佳，难辨)

12



▽ 9



10 △

▽ 11



0202

候箱内湿度之前,样品在 94 % rh 条件下维持了一个半小时。经过湿度处理之后,同时对所有样品进行变形测量。尽管这一时刻气候箱内的温湿度保持恒定,但第一个样品的表面仍在强烈变形,而另两个样品近乎维持不变。显然,第一个样品的底层与基础陶的连接是很薄弱的。对该样品因不能定量标记变形,所以观察的焦点便集中在另外两个样品上。随后,将流过气候箱的空气流的相对湿度慢慢降低到约 40 %,同时记录样品的位移。结果概括如下:在整个过程中,不能精确地测出这两个样品的变形。这并不意味着没有位移发生,因为表面微结构发生的变化乃是可测定的。原因有以下两个:首先,样品的表面细微结构可能由于解湿作用起了变化。在以前用这种方法测量时,这一效应已为人所知。第二,程度甚微的变形可以说明业已观察到的微结构变化。基于上述原因,无论定性抑或定量的评估均不可能。为了进一步说明原因,有必要把摄像的区域局限在几个小分裂区。

实验 5

在这个实验中,放入气候箱的是一个部分被颜料层覆盖的陶残片(4-003/95),该底层不象前面一个实验呈现出裂纹体系,但在残片上部与陶已脱离,并在移放时开始翘起。该样品曾用三种不同的方法处理过(见表 2)。另外,一个孤立的、局部附有颜料层的底层样品(3-001a/95)也被放入气候箱内,其未施彩的一面朝下。让样品在约 94 % rh 条件下过一夜。由于残片的脱落部位和单个底层样品在不同方向上呈现连续位移,所以试过各种方法来稳定其结构,如改变样品在箱内的方位、位置和高度等等。在最初针对单个底色层所做的系列试验中,这样做还屡试不爽,可是,现在却始终不能排除上述区域的短暂运动。尽管如此,仍对样品底层保存且粘附良好的那部分进行变形测量。调查部位的图象如图 7 所示,系由视频全息摄影系统拍摄的。图象左部暗区即孤立底层(3-001a/95),实验开始时与陶片(4-003/95)附着良好的底层位于左部。

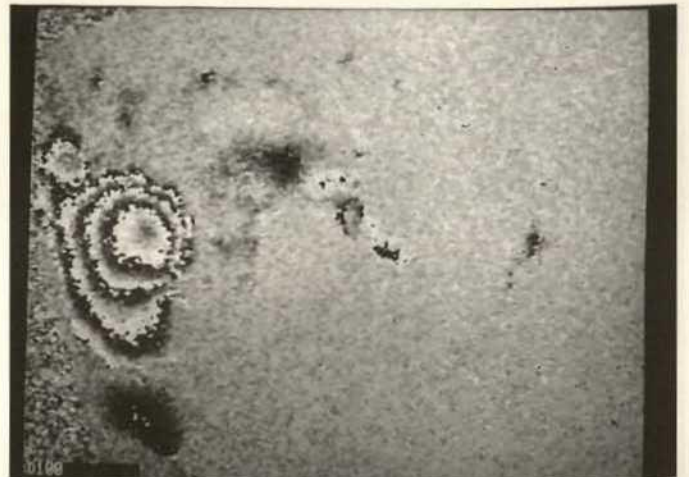
为了调查底层附着区(4-003/95 号残片)的活动,将湿度降低到约 44 % rh。本来附着的底层在这个过程中剥落。图 8-11 记录了延续剥落的过程。图 8 是实验开始时的视频全息照相,该图象显示出 94 % rh 的范畴内因微小湿度变化而产生的表面变化。变化的区域与图 8 中显示变化强度的区域相符。几乎毫无变化的强度代表没有变化的区域。比较一下图 7 和图 8-11,便可把通过衍射图鉴别出来的变化区域

列入样品的直接图象。在图 8 中可见一个没有变化的区域,它与残片上附着良好的部分重合。当湿度降低到约 82 % rh 时,以前附着良好的部分开始疏松,并首次出现微裂缝。图 9 是在 75 % rh 范畴内湿度发生小的变化后拍摄的。可以清楚地看到破坏的发展:与开始状态相比,右上部的分离区显然扩展了(参见图 8)。另一个产生变化的区域是沿着近乎斜线方向发展的。图 10 和图 11,分别是在 60 % rh 的范畴和 44 % rh 的范畴内湿度发生小的变化后拍摄的,展示了以后的发展。图 12 为实验结束时直接拍下的样品图象。尽管扫描图象的质量欠佳,但与图 7 比较之后,仍可使人对干燥产生的破坏,获得一个清晰的印象。

Abb. 13. Videoholographisches Differenzbild während des Experiments 6: annähernd konzentrische Beugungsstreifen stellen eine beulenförmige Deformation mit ca. 1,3 μm Höhe dar, entstanden durch eine Feuchteänderung um ca. 0,2 % rF bei ca. 65 % rF; der Bereich der Deformation fällt genau mit einem Farbreist auf dem Fragment zusammen

Fig. 13. Video-holographic subtraction image during experiment 6: almost concentric fringe system representing a bump-shaped deformation of about 1.3 μm height, that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 65 % rh; deformed region coincides exactly with the size of the coloured relics

图 13. 在做实验 6 时用视频全息摄影拍摄的差值图。近乎同心的衍射带代表一个大约 1.3 μm 高的泡状变形,变形是在约 65 % rh 时,湿度改变约 0.2 % rh 期间产生的。变形区域与残片上残留的彩绘恰好重合



formationsmessungen an allen Fragmenten gleichzeitig durchgeführt. Obwohl Luftfeuchtigkeit und Temperatur zu diesem Zeitpunkt noch konstant gehalten wurden, deformierte sich die Oberfläche des Fragments (3-001b/95) fortgesetzt und beträchtlich, während die anderen beiden Fragmente fast konstant blieben. Offensichtlich war der Kontakt der Grundierung zur Terrakotta nur noch sehr gering. Es konnte keine quantitative Deformation bestimmt werden, so daß die weiteren Beobachtungen auf die restlichen Fragmente beschränkt wurden. Anschließend wurde die Feuchtigkeit der durchströmenden Luft langsam, aber kontinuierlich bis auf ca. 40 % rF gesenkt, während gleichzeitig Veränderungen an den Fragmenten aufgezeichnet wurden. Diese können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die Deformation der beiden Fragmente konnte nicht während des gesamten Vorganges exakt bestimmt werden. Dies bedeutet aber nicht, daß keine Veränderungen stattfanden, da Änderungen in der Mikrostruktur der Oberflächen festzustellen waren. Dafür können zwei Ursachen angeführt werden. Erstens könnte sich die Mikrotopographie der Proben durch Feuchteabgabe verändert haben. Dieser Effekt ist aus früheren Messungen mit dieser Methode bekannt. Zweitens können auch Deformationen in sehr geringem Maßstab eine Erklärung für die beobachteten Veränderungen in der Mikrostruktur sein. Aus den geschilderten Gründen war weder eine qualitative noch eine quantitative Auswertung möglich. Zur näheren Aufklärung der Ursachen wäre die Beschränkung des abgebildeten Feldes auf wenige Schollen nötig.

Experiment 5

In diesem Experiment wurde ein teilweise mit pigmentierter Malschicht bedecktes Terrakottafragment (4-003/95) in die Klimakammer verbracht. Die Grundierung zeigte zwar kein Rißsystem wie diejenige in Experiment 4, war jedoch im oberen Teil des Fragments vom Untergrund abgelöst und rollte sich bei der Umlagerung auf. Das Fragment war mit drei verschiedenen Methoden behandelt worden (vgl. Tab. 2). Daneben wurde ein einzelnes Stück Grundierung, stellenweise mit pigmentierter Malschicht (Nr. 3-001a/95), auf dem Fragment in der Kammer abgelegt. Die Proben wurden über Nacht bei 94 % rF konditioniert. Da die abgelösten Bereiche auf dem Fragment und die einzelne Grundierungsprobe sich ständig in verschiedene Richtungen verschoben, wurde auf verschiedene Weise versucht, die Anordnung zu stabilisieren (z. B. durch Veränderung von Ausrichtung, Lage und Höhe der Proben in der Kammer usw.) Während solche Manipulationen in der ersten Serie von Experimenten mit einzelnen Grundierungsschollen stets erfolgreich war, konnten hier die flüchtigen Bewegungen der oben genannten Bereiche nicht abgestellt werden. Dennoch wurden die Deformationsmessungen an einem Teil der Probe fortgesetzt, wo die Grundierung noch gut erhalten war und fest haftete. In Abbildung 7 ist der untersuchte Bereich mit der Videoholographie-Kamera aufgenommen. Die dunkle Stelle links ist das einzelne Stück Grundierung (Nr. 3-001a/95). Die zu Beginn des Experiments gut haftende Grundierung auf dem Terrakottafragment (Nr. 4-003/95) liegt links.

Um das Verhalten des anhaftenden Grundierungsbereichs (Fragment 4-003/95) zu untersuchen, wurde die Luftfeuchte auf 44 % rF gesenkt. Die ursprünglich haftende Grundierung löste sich dabei ab. Die fortschreitende Ablösung ist in den Abbildungen 8-11 dokumentiert. Die Abbildung 8 ist ein videoholographisches Bild vom Beginn des Versuchs. Es zeigt die Ver-

fact, at least in some resulting fringe images irregular displacements on small scales seemed to be recognisable. For these reasons neither a quantitative nor a qualitative evaluation was possible. To distinguish between the two possible reasons a reduction in size of the field of view to only a few individual subareas would have been necessary.

Experiment 5

In this experiment a terracotta fragment partly covered by pigmented layers (4-003/95) was brought into the climatic chamber. The ground layer of this fragment did not show crack systems like the samples in the previous experiment, but proved to have some only poorly attached areas in the upper part, which rolled up while inserting the sample into the chamber. The fragment had been treated with three different methods as can be seen from Table 2. In addition a separate, partly pigmented layer piece (from sample no. 3-001a/95) was inserted in the chamber on top of the fragment. The samples were conditioned over night at about 94 % rh. Since the detached layer parts and the isolated specimen showed continuous displacements in various directions some efforts were undertaken to stabilise the arrangement, e. g. change of orientation, position, and height of the samples within the chamber. While such procedures had always been successful in the investigation of isolated ground layers (first series of experiments), fluttering of the above-mentioned areas could not be eliminated in this case. Nevertheless, it was decided to continue deformation measurements on that part of the sample where the layer seemed to be well attached and preserved. In Figure 7 an image of the investigated part of the sample is shown taken by the camera of the video-holography system. The dark region on the left part of the image represents the isolated ground layer piece. The well-attached layer identified at the beginning of the experiment is located on the left part of the image.

To investigate the behaviour of the attached region humidity was reduced down to about 44 % rh. It was found that the previously fixed region deteriorated due to the humidity decrease. The progress of deterioration is documented in Figures 8-11. By comparing of Figures 8-11 to Figure 7 it is possible to relate deformed and changed regions identified in the fringe images to the direct image of the sample. Figure 8 is an image from the video-holography method recorded at the beginning of the experiment. The image shows the surface changes due to a small humidity variation at about 94 % rh. Changed regions can be identified by areas which show varying intensity values. Unaffected regions are characterised by nearly constant intensity values. An unaffected part of the surface can be recognised which coincides with the well-attached ground layer part of the fragment. When the humidity was decreased to about 82 % rh parts of the previously well attached region began to loosen and micro-cracks appeared for the first time. Figure 9 was taken after a small variation of humidity around 75 %. The beginning of deterioration can be identified quite well: the upper right part, which was identified as the detached zone, is enlarged as compared to the beginning state in Figure 8. Another affected region appeared first along an almost diagonal line. The Figures 10 and 11, recorded after a small humidity change at about 60 % and 44 %, respectively, demonstrate the development of the decay. Finally, in Figure 12, the direct image of the samples at the end of the experiment is shown. Despite the poor quality of the scanned images, the comparison to Figure 7 gives a good im-

本系列最后这个实验是针对 5-001/95 号陶片进行的。表面上残留的棕色漆底层用 Bologna Cocktail 进行了处理(见表 2)。将样品置入相对湿度约 60% 的气候箱内,接着马上提高湿度。令人意外地是,处理过的彩绘层即刻对湿度变化产生反应,检测到的泡状变形区完全与残留彩绘的大小范围一致。加固处理很有可能仅仅将彩绘层的边缘与陶粘附一块。图 13 显示了此阶段获得的衍射图,在处理过的彩绘层的地方,可以辨认出几乎同心的条纹带。这些条纹表示在湿度升高约 0.2% rh 期间产生的变形。再一个惊人的现象是变形的方向:尽管湿度提高了,但衍射带显示的位移却与观者背道而驰,也就是泡状趋平。

为了进行湿度循环及以相反的方向改变变形,在约 95% rh 停止升高湿度,并使它最后降到约 58% rh。有意思的是,泡状变形方向真的逆转,并略有延迟:反向位移在约 94% rh 时,大约 8 分钟之后开始(实验至此时,降低湿度 1% rh 用 8 分钟,后来降低湿度很快)。对整个干燥期间发生的变形,均做了定量记录。泡的最高点的最大偏移约为 280 μm 。假设存在一个线性关系,那么,得到的是约 8 $\mu\text{m}/\% \text{rh}$ 的负变形速率。此外,处理过的区域似乎很稳定。湿度降到约 60% 没有看见任何破坏,诸如裂纹或脱粘。湿度刚低于 60% rh,此区的变形形状变得不对称。在湿度达到约 58% 时,至少有一个变形带呈现剧烈的弯曲,这可能暗示分离的开始。

保护处理结论

1. 甘油显然能够在一定程度上改善底层的性质(如弹性)。试验证明,在一些加固剂中加入一点甘油,乃是必要的。例如,鱼膘胶若加了甘油,其加固效果会得到改善。
2. 用硅塑纸覆盖处理过的彩绘层表面,并将其用带缠紧的方法,可以减轻底层在干燥期间发生的卷曲,并有利于时间长了出现剥落的底层的加固。
3. 使用丙烯酸酯树脂与硅树脂的混合剂 (Bologna Cocktail), 结果很有希望:它可以施用于加固色调较暗的底色层。颜色变化和表面光泽也许能够通过进一步稀释混合剂得到减弱。
4. 把加有甘油的鱼膘胶加固法与包扎干燥法结合起来,看来为加固损坏的彩绘层指出了一条新路。
5. 由于湿度变化,底色层与陶俑表面会发生严重的剥离,为了研究这一剥离过程,试验表明,视频-全息摄影法与气候箱相结合,不失为一个行之有效的方法。用它能早在看见变化之前,就可测出损害的开始和发展,而且至少能够在部分范围内回答,哪些加固剂适用以及它们的作用如何。通过对残留彩绘泡状的定量评价,可以从数字上确定材料常数,用其它方法,很难奏效。
6. 由于材料的不同,这里得到的结果不能随意照搬到其它的残片上。

(英译中: 张志军 德中校对: 陈钢林)

änderungen der Oberfläche nach einer geringen Änderung der Luftfeuchte im Bereich von 94 % rF. Veränderte Bereiche entsprechen veränderten Intensitäten. Nicht veränderte Bereiche sind durch kaum veränderte Intensitäten gekennzeichnet. Der Vergleich zwischen Abbildung 7 und den Abbildungen 8-11 erlaubt, durch Beugungsbilder identifizierte veränderte Bereiche dem direkten Abbild der Probe zuzuordnen. Es ist ein nicht veränderter Bereich zu sehen, der mit dem gut haftenden Bereich auf dem Fragment zusammenfällt. Beim Verringern der Luftfeuchte auf ca. 82 % rF begann sich der vorher gut haftende Bereich abzulösen und es traten zum ersten Mal Mikrorisse auf. Die Abbildung 9 wurde bei einer kleinen Änderung der Luftfeuchte im Bereich von 75 % rF aufgenommen. Die Entwicklung des Schadens läßt sich gut verfolgen: Der abgelöste Bereich oben rechts hat sich im Vergleich zum Anfang vergrößert (vgl. Abb. 8). Ein weiterer veränderter Bereich hat sich entlang einer fast diagonalen Linie entwickelt. Die Abbildungen 10 und 11, aufgenommen bei kleinen Änderungen der Luftfeuchte im Bereich 60 % rF bzw. 44 % rF zeigen die weitere Entwicklung. Die Abbildung 12 schließlich ist wieder ein direkt aufgenommenes Bild der Proben am Ende des Experiments. Trotz der schlechten Bildqualität gibt ein Vergleich mit Abbildung 7 einen guten Eindruck von den Schäden, die durch die Trocknung entstanden sind.

Experiment 6

Im letzten Experiment der Serie wurde das Terrakottafragment 5-001/95 untersucht. Die Restflächen von brauner Lackgrundierung wurden mit Bologna Cocktail behandelt (siehe Tab. 2). Das Fragment wurde in die Kammer bei ca. 60 % rF gebracht und sofort anschließend wurde die Luftfeuchte erhöht. Überraschenderweise reagierte die Farbschicht unmittelbar auf die Feuchteänderung. Man entdeckte eine beulenförmige Deformationszone, die sich genau mit dem Farbbrest deckte. Wahrscheinlich hat die Festigung nur die Ränder der Farbschicht mit dem Untergrund verbunden. Die Abbildung 13 zeigt das in diesem Stadium erhaltene Beugungsbild, ein fast konzentrisches Streifenmuster an der Stelle der behandelten Malschicht. Die dargestellten Streifen illustrieren die Deformation durch einen Anstieg der Luftfeuchte um ca. 0,2 % rF. Weiterhin erstaunlich ist die Richtung der Deformation. Obwohl die Feuchtigkeit gesteigert wurde, zeigten die Beugungsstreifen eine Bewegung vom Beobachter weg, also eine Abflachung der Beule.

Um einen Feuchtezyklus und eine Deformation in die Gegenrichtung zu erzielen, wurde die Luftfeuchteänderung bei 95 % rF umgekehrt und bis auf 58 % rF gesenkt. Interessanterweise kehrte sich die Deformationsrichtung der Beule tatsächlich um, und zwar mit einer gewissen Verspätung: Die Deformation begann bei ca. 94 % rF und ca. 8 Minuten später (zu diesem Zeitpunkt lag die Rate bei ca. 0,125 % rF in der Minute, später wesentlich höher). Die auftretenden Deformationen wurden über die gesamte Trocknungsperiode quantitativ aufgenommen. Die maximale Auslenkung am höchsten Punkt der Beule betrug ca. 280 μm . Unter Annahme einer linearen Beziehung erhält man daraus eine negative Deformationsrate von ca. 8 $\mu\text{m}/\% \text{rF}$. Darüber hinaus schien der behandelte Bereich sehr stabil zu sein. Die Absenkung der Feuchte bis ca. 60 % rF führt zu keinem erkennbaren Schaden (z. B. Risse oder Ablösungen). Gleich unterhalb 60 % rF wurde die Form der Deformation an dieser Stelle asymmetrisch. Bei ca. 58 % rF zeigte mindestens ein Deformationsstreifen eine scharfe Biegung. Dies könnte ein Hinweis auf beginnende Ablösung sein.

pression of the damages which occurred due to the humidity decrease.

Experiment 6

In this last experiment the terracotta fragment 5-001/95 was investigated. The small relics of brown colour remaining on the surface were treated with Bologna Cocktail (see Table 2). The specimen was inserted in the climatic chamber at a relative humidity of about 60 % rh. After the chamber was loaded the humidity was increased at once. Surprisingly, the treated colour layer instantaneously reacted to the humidity change. A bump-shaped deformation zone was detected which coincides exactly with the size of the coloured relics. This was not expected and it was assumed that the treatment led only to a bonding of the boundaries of the coloured layer. Figure 13 shows the resulting fringe patterns at this stage: an almost concentric fringe system at the location of the treated part of the layer can be recognised. The fringes represent the deformation which occurred during a humidity increase of about 0.2 % rh. A further very astonishing point is the direction of the deformation: although the humidity was increased the fringes show a displacement away from the observer, i.e. a bump-shaped deformation into the surface plane.

To perform a humidity cycle and to verify deformation in the opposite direction the humidity increase was stopped at about 95 % rh and was decreased again, down to a final value of about 58 % rh. It was very interesting that indeed the deformation direction inverted after a small delay: the reverse displacement started at about 94 % rh and 8 minutes after decreasing the humidity (at this point of the experiment the humidity decrease was c. 0.125 % rh per minute; later on the decrease was much faster). The occurring deformations were registered quantitatively over the whole decreasing period. A maximum deformation of about 280 μm , which is equal to the height of the bump, was found. If a linear behaviour is assumed a negative deformation rate of about 8 $\mu\text{m}/\% \text{rh}$ is obtained.

Furthermore, the treated region seemed to be very stable. Humidity decrease down to about 60 % rh did not lead to any detectable kind of damages such as cracks or detachments. Just below 60 % rh deformation in this area became more asymmetrical. At about 58 % rh at least one deformation fringe showed a sharp bending. This might indicate the onset of deterioration. Unfortunately, the experiment had to be finished at that point and the above mentioned presumption could not be verified reliably.

Conclusions from Conservation Treatments

1. Obviously, glycerine is able to improve the properties of the ground layer, especially the elasticity, to a certain extent. The addition of some glycerine to several adhesives proved recommendable; e. g. the consolidating effects of sturgeon glue were improved with an addition of glycerine (fragments 4-003, 4-004b, 4-008, 4-010/95).
2. The 'bandage drying' procedure, in which the surface of the treated coloured layer is covered with silicone paper and wrapped tightly with a bandage, can reduce the rolling up of the ground layer during the drying and is favourable for the consolidation of pieces of ground layer which are peeling off in the course of time (fragments 4-001, 4-010, 4-011/95).

Schlussfolgerungen

1. Glycerin verbessert offenbar die Eigenschaften der Grundierung (z. B. Elastizität) bis zu einem gewissen Grad. Es erwies sich als notwendig, etwas Glycerin einigen Festigungsmitteln zuzugeben. So konnte z. B. die Festigungswirkung von Störleim durch Glycerinzugabe verbessert werden.
 2. Das Abdecken der pigmentierten Schicht mit Siliconpapier und festes Einwickeln mit einer Bandage kann das Aufrollen der Grundierung während der Trocknung unterdrücken. Diese Methode ist damit für die Festigung solcher Grundierungsbereiche geeignet, die sich im Lauf der Zeit ablösen.
 3. Das Gemisch aus Acrylharz und Siliconharz (Bologna Cocktail) brachte vielversprechende Ergebnisse: Es kann zur Festigung dunkel gefärbter Grundierungsschichten aufgetragen werden. Farbänderung und Oberflächenglanz können wahrscheinlich durch stärkere Verdünnung des Mittels reduziert werden.
 4. Die Kombination aus Festigung mit Störleim-Glycerin-Lösung und der Bandagentrocknung wird als ein weiterführender Weg zur Festigung gefährdeter Farbschichten angesehen.
 5. Es konnte gezeigt werden, daß die Videoholographie in Verbindung mit einer Klimakammer eine gut geeignete Methode ist, um die tiefgreifenden Ablösungsprozesse der Grundierung von der Terrakottaoberfläche infolge von Feuchteänderung zu untersuchen. Beginn und Fortschritt des Zerfalls konnten dargestellt werden, lange bevor sichtbare Veränderungen eingetreten waren. Fragen nach Wirkung und Eignung von Festigungsmitteln konnten zumindest teilweise beantwortet werden. Mit der quantitativen Auswertung an einem blasenförmigen Fassungsrest konnten sonst nur schwer zugängliche Materialkonstanten zahlenmäßig bestimmt werden.
 6. Wegen der Heterogenität des Materials sind die erhaltenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Fragmente übertragbar.
3. A combination of the consolidation method with sturgeon glue and glycerine with the method of bandage drying is considered to be a promising way of further experiments for the conservation of endangered paint layers (fragment 4-010/95).
 4. The mixture of acrylic and silicone resins called Bologna Cocktail gave promising results: It may be applied to the consolidation of ground layer dark in tone. The colour change and surface varnish probably could be reduced by further dilution of the mixture.
 5. It was shown that video-holography in combination with a climatic chamber is a very well suited method for studying various severe delapidation processes acting on ground layer pieces and fragments of terracotta warriors during humidity changes. The onset and progress of decay could be detected long before damages became visible by bare eye. Questions concerning the influence and suitability of conservation treatments could at least partly be answered. By quantitative evaluation of a bump-shaped deformation of a coloured relic the determination of material constants could be achieved.
 6. Because of the heterogeneity of the substrate and the complexity of the problem the obtained results should not be transferred easily to other fragments.