

STÄRKEESTER – EIN NACHHALTIGES KORROSIONSSCHUTZSYSTEM FÜR ARCHÄOLOGISCHE EISENOBJEKTE

Die Suche nach einem langfristigen Korrosionsschutz ist eines der zentralen Probleme der Konservierungswissenschaften mit Blick auf den Erhalt von archäologischen und kunsthistorischen Metallobjekten. Besonders archäologische Bodenfunde aus Eisen korrodieren nach der Ausgrabung häufig in kürzester Zeit, sowohl im unrestaurierten als auch restaurierten Zustand. Mit der Ausgrabung ändern sich die Umgebungsparameter der Bodenfunde schlagartig. Die Feuchtigkeit nimmt rapide ab, die Temperaturschwankungen werden extremer und insbesondere die Sauerstoffkonzentration erhöht sich dramatisch, was häufig zum fortschreitenden Verfall vor allem von Eisenobjekten führt. Dabei spielen Chloride und Sulfate eine entscheidende Rolle, die sich an anodischen Stellen im Objekt konzentrieren. Metallisches Eisen wird dabei in Eisen(II)-Chlorid umgewandelt und angereichert. Weitere Korrosionsprodukte treten in Form von Eisen(II)-Sulfat-Tetrahydrat auf¹. Diese Korrosion führt häufig zur kompletten Umwandlung des Metalls in seine Korrosionsprodukte und damit zum unumkehrbaren Zerfall archäologischen Kulturgutes.

Um die Dimension der Problematik an einem Beispiel aus dem Rheinland zu verdeutlichen, hilft ein Blick auf die Fundsituation des in den Jahren 2005/2006 ausgegrabenen frühmittelalterlichen Gräberfeldes von Rommerskirchen (Rhein-Kreis Neuss). Dort wurden in 500 Gräbern rund 470 Blockbergungen vorgenommen, wobei jede Blockbergung mehrere Einzelfunde aus Metall beinhaltet. Schon ein einziges frühmittelalterliches Gräberfeld erbringt somit oft mehrere Tausend Eisenobjekte, deren Bestand es langfristig zu sichern gilt. Die für frühmittelalterliche Ausgrabungen im Rheinland beschriebene Situation

lässt sich auf ganz Deutschland, hier besonders auf den mittel- und süddeutschen Raum, übertragen². Neben der ständig wachsenden Zahl von Neufunden, betrifft die Korrosionsproblematik auch altrestaurierte Eisenobjekte, die vor allem in den riesigen Museumsdepots gelagert werden.

Damit fokussiert sich der Blick auf Möglichkeiten einer langfristigen Konservierung von Kulturgütern. Die oben beschriebenen Ursachen und Schadensprozesse sind hinlänglich untersucht, das Zusammenspiel von Salzeinträgen, die aus der Bodenlagerung resultieren, und den klimatischen Umwelteinflüssen aus der Raumsituation, in der die Artefakte aufbewahrt werden, erkannt³.

Restaurierungsgeschichte

In der Vergangenheit hat man versucht, dieser Problematik mit zwei Lösungsstrategien zu begegnen. Beide Lösungsansätze wurden dabei nicht ausschließlich alternativ, sondern häufig ergänzend betrachtet. Während man einerseits die für fortschreitende Korrosionsprozesse verantwortlichen Salzeinträge (Chloride) aus den Objekten weitestgehend zu entfernen suchte, zielte andererseits der Auftrag von Schutzüberzügen auf eine Vermeidung von durch Sauerstoff und Feuchtigkeitseintrag katalysierter Korrosion.

Die chemischen Verfahren zur Entfernung von Salzen variierten von Säurebehandlungen über elektrolitische Methoden bis hin zu alkalischen Bädern. Während die erstgenannten Verfahren die Objekte häufig weiter zerstörten, hat sich der Einsatz der Al-

kali-Sulfit-Methode seit Jahren etabliert⁴. Doch ist die Wirksamkeit dieser Methode erfahrungsgemäß nur auf eine besondere Objektgruppe beschränkt. Stark degradierte Artefakte mit geringem metallischen Anteil zerfallen beispielsweise komplett in den alkalischen Bädern, organische Reste, die auf Metallobjekten anhaften und unbedingt zu erhalten sind, werden zerstört. Gleichzeitig bietet auch die Alkali-Sulfit-Methode keinen langfristigen sicheren Schutz vor Nachkorrosion. In den 1990er Jahren wurde ein neuer Ansatz mit einem physikalischen Verfahren gesucht, bei dem bereits korrodierte Phasen des Eisens in einem Wasserstoff-Niederdruck-Plasma reduziert und Salzeinträge thermisch gelöst werden sollten⁵. Trotz vielversprechender Versuche hat sich das Plasma-Verfahren allgemein nicht etabliert.

Neben dem Versuch, über eine Entfernung eingelagerter Chloride der Ursache für Korrosionsprozesse zu begegnen, zielen direkt auf die Objektflächen applizierte Schutzbeschichtungen darauf ab, ein Eindringen von katalysierender Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Hierbei spielten schon Ende des 19. Jahrhunderts Überzüge aus Ölen, Öl-Harz-Gemischen und Wachsen (natürliche und halbsynthetische Wachse) sowie ab Anfang des 20. Jahrhunderts diverse transparente Lacksysteme auf Nitrozellulosebasis eine große Rolle. Besonders hinsichtlich eines Langzeitschutzes haben sich diese jedoch nur als bedingt wirksam erwiesen. Daneben kam es bereits im späten 19. Jahrhundert bei Wachsen auf Paraffinbasis zu Problemen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Inhaltsstoffen und den zu schützenden Objekten. Chemische Veränderungen der Überzüge führten darüber hinaus zu ästhetisch ungewünschten Beeinträchtigungen des materialspezifischen Erscheinungsbildes. Unter den vielen transparenten Überzügen haben sich jedoch bis in die aktuelle Anwendungspraxis unterschiedliche Copolymere⁶ etabliert. Unter der Produktbezeichnung Paraloid™ findet sich eine ganze Reihe unterschiedlicher Polymertypen im Handel, von denen in der Metallkonservierung vor allem das Ethylmethacrylat/Methacrylat Copolymer Paraloid™ B 72⁷ seit 60 Jahren eingesetzt wird. Dennoch kann festgehalten werden, dass insgesamt alle der verwendeten lack-

bzw. wachsbasierten Schutzbeschichtungssysteme bislang keine nachhaltigen Problemlösungen erbracht haben. Einer der Gründe liegt in den eingeschränkten Applikationsmöglichkeiten. Gerade die heterogenen Oberflächen archäologischer Eisenobjekte erschweren den Auftrag gänzlich geschlossener Filme, wodurch es zu lokalen Korrosionsphänomenen kommen kann.

Bei den Vorüberlegungen für das im Weiteren vorgestellte Verfahren sollte neben der Funktionalität auch der Aspekt der Biokompatibilität berücksichtigt werden. So wurde in Zusammenarbeit mit dem Technologieentwickler INNOVENT e.V. in Jena und dem LVR-LandesMuseum Bonn nach einer Entwicklung von inerten, hydrophoben, umweltverträglichen und transparenten Beschichtungen gesucht, die neue Möglichkeiten einer Oberflächenversiegelung zur Unterbindung von Korrosionsprozessen eröffnen. Dabei wurden die aufgetragenen Überzüge hinsichtlich ihrer physikalischen Funktionsweise sowie ihrer Alterungsbeständigkeit wissenschaftlich untersucht.

Stärkeester

Aufgrund der Begrenzung fossiler Ressourcen, welche die Basis vieler in Benutzung befindlicher Polymere bilden, ist die Suche nach biobasierten nachhaltigen Alternativen ein Fokus moderner Polymerforschung. Stärke ist neben Zellulose eines der am weitesten verbreiteten Biopolymere. Stärke wird von Pflanzen als Energiespeicher genutzt und besteht tatsächlich aus zwei unterschiedlichen Polymeren, der Amylose und dem Amylopectin. Bei Amylose handelt es sich um ausschließlich α -1,4 glycosidisch verbundene D-Glucose-Einheiten (Anhydroglucoseeinheiten [AGU]), während hingegen Amylopectin zusätzlich circa alle 25 Einheiten einen α -1,6 glycosidisch gebundenen Abzweig aufweist. Das Verhältnis der beiden Polymere sowie die Menge an zusätzlichen Gruppen, wie z.B. Phosphaten, hängen sehr stark von der biologischen Quelle der Stärke ab. Beispielsweise ist Kartoffelstärke eine der Stärken mit

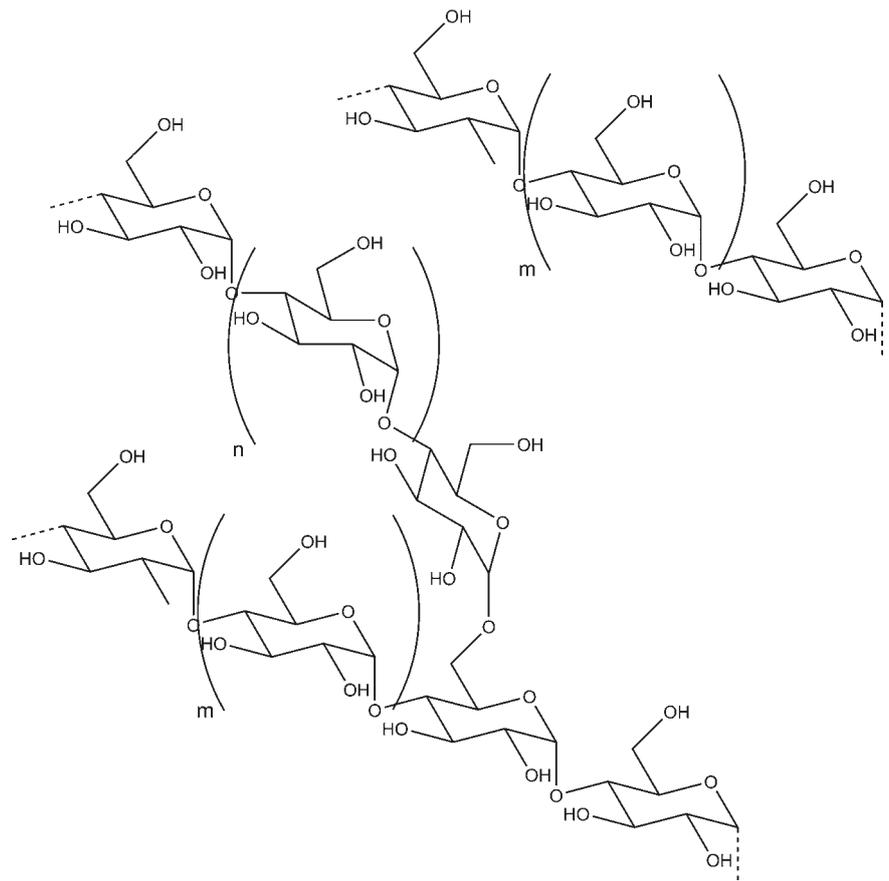


Abb. 1 Schematische Darstellung der Polymere Amylose (rechts) und Amylopectin (links), die in Stärke enthalten sind. – (Schema B. Scherer).

der höchsten durchschnittlichen molaren Masse und enthält Spuren von Phosphaten⁸. Eine schematische Darstellung der Struktur der Polymere in Stärke findet sich in **Abbildung 1**.

Da die Erweichungstemperatur von Stärke unter ihrer Zersetzungstemperatur liegt, kann diese nicht als Thermoplast ohne den Zusatz von Weichmachern eingesetzt werden. Jedoch haben externe Weichmacher die Tendenz, aus dem Polymer auszuwandern und in die Umgebung entlassen zu werden, sodass es zu einer Versprödung des Polymers und einer Kontamination der Umwelt kommt. Stärke kann allerdings mit aktivierten Carbonsäuren zu Estern umgesetzt werden, die ab einem vom Substituenten abhängigen Substitutionsgrad (DS) thermoplastisches Verhalten zeigen und als solche eingesetzt werden können. Dies wurde z. B. von J. W. Mullen und E. Pacsu bereits 1942 beschrieben⁹. Stärkeester können in gleichmäßiger Qualität und größeren Mengen durch den Einsatz von aktivierten Carbonsäuren in einer Imidazolschmelze hergestellt wer-

den, wie von T. Liebert u. a. 2011 dargelegt¹⁰. Durch die beschriebene Synthese ist es möglich, effizient gleichmäßig substituierte Stärkeester mit hohem DS und gleichzeitig geringem Abbau des Polymerrückrades zu erhalten. Derartig modifizierte Stärken können durch die Wahl und Anzahl der verwendeten Substituenten eine Vielzahl an verschiedenen Eigenschaften haben. Zu den mechanischen Eigenschaften mit Bezug auf den Substituenten sowie den DS findet sich in einem 2014 von H. Winkler u. a. publizierten Beitrag¹¹ eine Übersicht. Werden als Substituenten längere Carbonsäuren, wie z. B. Fettsäuren, gewählt, lassen sich stark hydrophobe, thermoplastische und klare, farblose Polymere synthetisieren. Die Einstellbarkeit der Schmelztemperaturen solcher Ester, deren hydrophobes Verhalten sowie evidente statische Aufladbarkeit machen Stärkeester zu einem idealen Kandidaten für Überzüge empfindlicher Güter. Auch die Möglichkeit zu einer nachträglichen Entfernung der Schichten prädestiniert Stärkeester für die Konservierung von Kulturgütern.

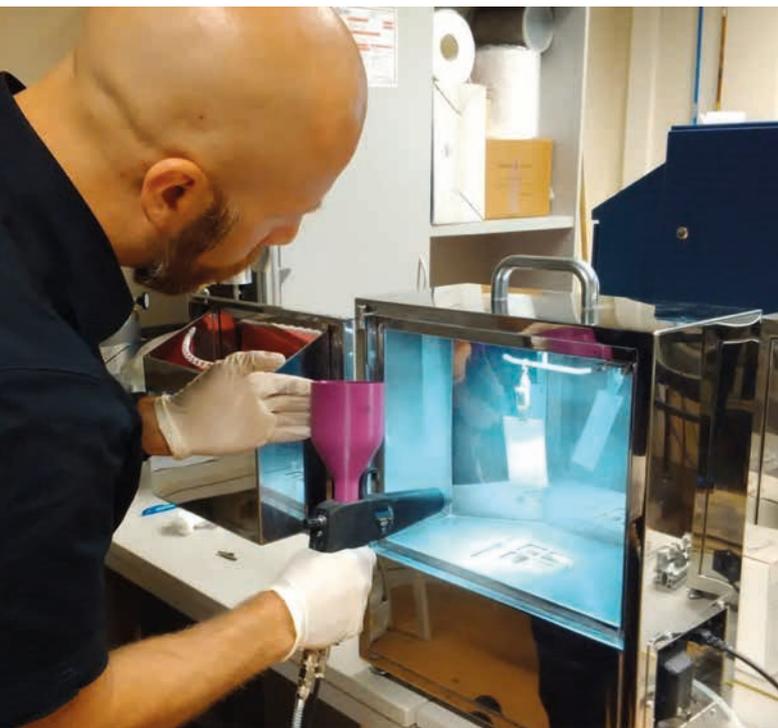


Abb. 2 Beschichtungsvorgang mit mobiler Pulverlackanlage an Vergleichssubstrat. – (Foto H. Becker).

Methoden und Materialien

Synthese

Für die Synthesen der verwendeten Stärke-Fettsäure-Ester wurde Stärke der Firma Sigma-Aldrich verwendet, die vor der Synthese für 2 h bei 100 °C unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Aktivierte Fettsäuren (Vinylaurat, Palmitylchlorid und Essigsäureanhydrid) wurden bei der Firma Merck erworben und wie geliefert eingesetzt. Imidazol (Synthon Chemicals) und weitere Lösungsmittel (Ethanol, Isopropanol und Wasser) wurden ohne vorherige Reinigung genutzt. Die Synthese wurde wie von T. Liebert u. a.¹² beschrieben durchgeführt.

Bestimmung des Substitutionsgrades mittels Elementaranalyse

Wenn möglich, wurde die Elementaranalyse verwendet, um den Substitutionsgrad der synthetisier-

ten Ester zu bestimmen. Das Vario EL III CHNS System der Firma Elementaranalysesystem GmbH Hannau wurde hierzu genutzt, um mittels Formel (1) den Substitutionsgrad (DS) der reinen Ester zu erhalten. Die Substitutionsgrade von Mischestern lassen sich hierdurch nicht ohne Weiteres bestimmen.

$$DS = \frac{\frac{\%C}{100\%} + M_{AGU} - n_{C,AGU} \cdot M_C}{M_C \cdot n_{C,Sub} - \frac{\%C}{100\%} \cdot (M_{Sub} - M_H)} \quad (1)$$

DS Substitutionsgrad

%C Atomprozent Kohlenstoff, bestimmt durch Elementaranalyse

M molare Masse (Anhydroglucoseeinheit **AGU**, Kohlenstoff **C**, Wasserstoff **H**, Substituent **Sub**)

n Anzahl der Kohlenstoff/Wasserstoffatome in der Anhydroglucoseeinheit und dem Substituenten

Verarbeitung

Zur Weiterverarbeitung des Polymers wurde dieses mit einer Planetenmühle¹³ unter vorherigem Einfrieren mittels flüssigen Stickstoffs zermahlen. Es wurden Mahlbecher und Mahlkugeln aus Sinterkorund eingesetzt¹⁴. Nach der Mahlung wurde die für die Beschichtung nötige Fraktion mithilfe einer Siebmachine und Edelstahlsieben¹⁵ abgetrennt und bis zur weiteren Verwendung unter Feuchtigkeitsschluss aufbewahrt.

Beschichtung

Die Beschichtung der Oberflächen wurde nach deren Reinigung mit Isopropanol analog zu herkömmlicher Pulverbeschichtung durchgeführt. Hierzu wurden eine reguläre Pulverlackanlage¹⁶ sowie eine mobile Anlage¹⁷ genutzt (s. **Abb. 2**). Die Proben wurden mit dem Polymermaterial bepulvert und anschließend bei der Standardbehandlung für 10 min bei 160 °C wärmebehandelt, um das Pulver zu erschmelzen und damit nach Abkühlung auf Raumtemperatur eine gleichmäßige Schicht zu erhalten.

Bezeichnung	Substituent	Verhältnis Reagenzien zu AGU	Anmerkung
T01	Laurat	2,5	DS = 1,7
L02	Laurat/Acetat	2/2	
L03 100	Palmitat	1,5	≤ 100 µm; DS = 1,2
L03 250	Palmitat	1,5	≤ 250 µm; DS = 1,2
L04	Palmitat/Acetat	2/2	
L05	Palmitat	2	DS = 1,5

Tab. 1 Verwendete Stärkeester. AGU = Anhydroglucoseeinheit; DS = Substitutionsgrad.

Bewitterung

Beschichtete Vergleichssubstrate wurden über 9 Wochen in einem Gefäß mit nahezu 100 % r. h. (relativer Feuchte) und Raumtemperatur gelagert und periodisch begutachtet. Die Entschichtung der Substrate erfolgte hiernach für 10 min in Aceton unter Nutzung eines Ultraschallbades sowie nachträglicher sanfter mechanischer Einwirkung mit einer weichen Bürste. Beim späteren Klimakammertest der archäologischen Substrate wurden diese mit Blick auf ihre kulturelle Bedeutung einem sanfteren, kontrollierten Klima ausgesetzt. Die archäologischen Objekte wurden nach der Beschichtung bei einem Wechsel zwischen 18 °C; 40 % r. h. und 30 °C; 70 % r. h. für 3 Wochen in einem Klimaschrank¹⁸ bewittert und danach visuell begutachtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Idee, dass die Entwicklung der reversiblen metallschützenden Schicht aus thermoplastischen, trans-

parenten Stärke-Fettsäure-Estern eine Relevanz für den Kulturgüterschutz bekommen könnte, entstand während eines laufenden INNO-KOM-Projekts¹⁹. Nach initialen Versuchen im Projekt und in Vorbereitung auf spätere Versuche an archäologischen Eisenfunden wurden Be- und Entschichtungen auf Vergleichssubstraten aus nicht rostfreiem Stahl (DC01EK) durchgeführt. Diese wurden mit den in **Tabelle 1** aufgelisteten Stärkeestern beschichtet.

Es wurden verschiedene Stärke-Laurate, Stärke-Palmitate und Acetat-Mischester unterschiedlicher Korngrößen (≤ 100 µm und ≤ 250 µm) verwendet. Bereits nach dem Aufschmelzen konnten einige Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden. In **Abbildung 3** sind die frisch beschichteten Proben zu sehen. Die Proben L03, L04 und L05 zeigten besonders im unteren Bereich bereits leichte gelb- bis bräunliche Verfärbungen. Dies könnte mit dem Einbrennregime oder einer Interaktion der Schicht mit dem Substrat zusammenhängen.

Dennoch wurden alle Proben 9 Wochen bei nahezu 100 % r. h. und Raumtemperatur bewittert. Für die Vergleichssubstrate wurde eine möglichst einfache und dennoch für rostanfällige Eisenmaterialien har-

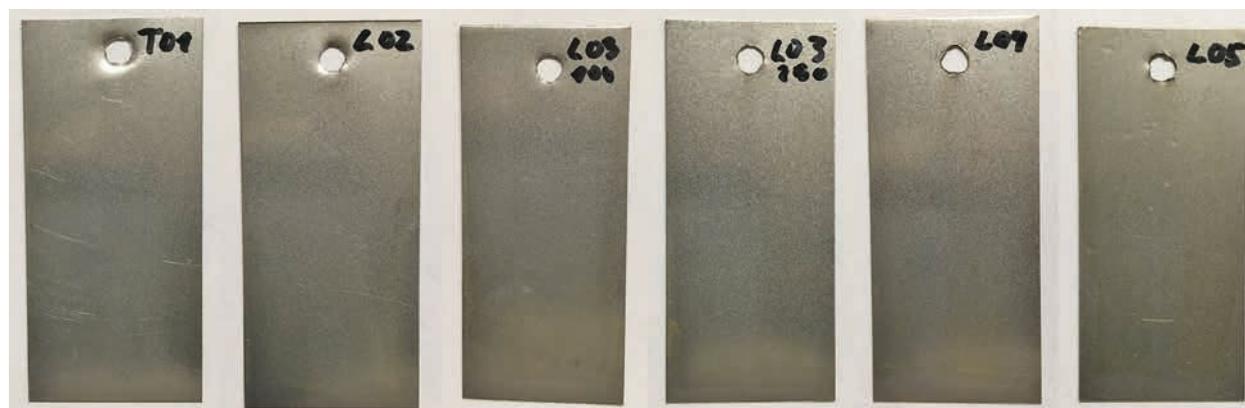


Abb. 3 Stahlproben nach der Pulverbeschichtung (T01, L02, L03 100, L03 250, L04 und L05). – (Foto B. Scherer).

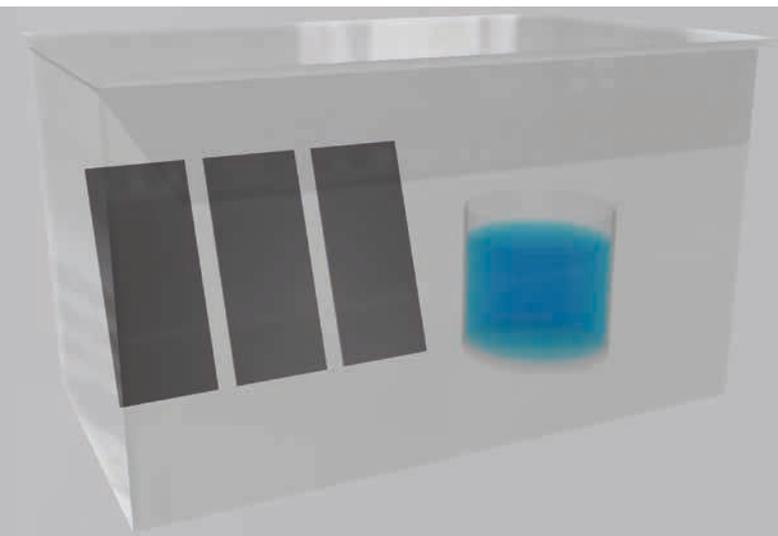


Abb. 4 Schematischer Aufbau der Bewitterungsversuche an den Vergleichsproben. Die beschichteten Proben (links) befinden sich in einem dichten Gefäß, in dem ein Behälter (rechts) mit Wasser untergebracht ist. – (Bild B. Scherer).

sche Umgebung erzeugt, die in den vorhandenen Klimaschränken nicht ohne Weiteres technisch umzusetzen war. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in **Abbildung 4** zu sehen.

Das Resultat des Bewitterungsverlaufs der einzelnen Proben ist in **Abbildung 5** dargestellt. Die schnelle weitere Färbung der Proben L03 100, L03 250, L04 und L05 legt nahe, dass es sich bei dem Effekt um eine Interaktion der Schicht mit der Substratoberfläche handelt. Es stellte sich heraus, dass Laurat T01 und Laurat-Acetat L02 die beste Schutzwirkung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Klarheit und Farblosigkeit des Materials zeigten.

Es lassen sich im Gegensatz zu den restlichen Proben keine Verfärbungen und kaum Korrosionsstellen finden. Nach Beendigung des Versuches wurden die Proben mittels Aceton und Ultraschallbehandlung entschichtet. Bei den Proben T01, L02 und L04 war die Entschichtung besonders leicht mit minimaler zusätzlicher mechanischer Einwirkung möglich. Die entschichteten Substrate sind in **Abbildung 6** zu sehen. Mit diesem Ergebnis wurden aus dem Zusammenspiel von Schutzwirkung und Reversibilität die Polymere T01 und L02 für weitere Untersuchungen ausgewählt. Ästhetisch besteht hier auch der Vorteil, dass das Polymer T01 bei den angewandten Bedingungen matt und L02 glänzend aushärtet. Ein



Abb. 5 Proben nach Bewitterung bei nahezu 100 % r.h.: **a** nach 2 Tagen. – **b** nach 65 Tagen. – (Fotos B. Scherer).

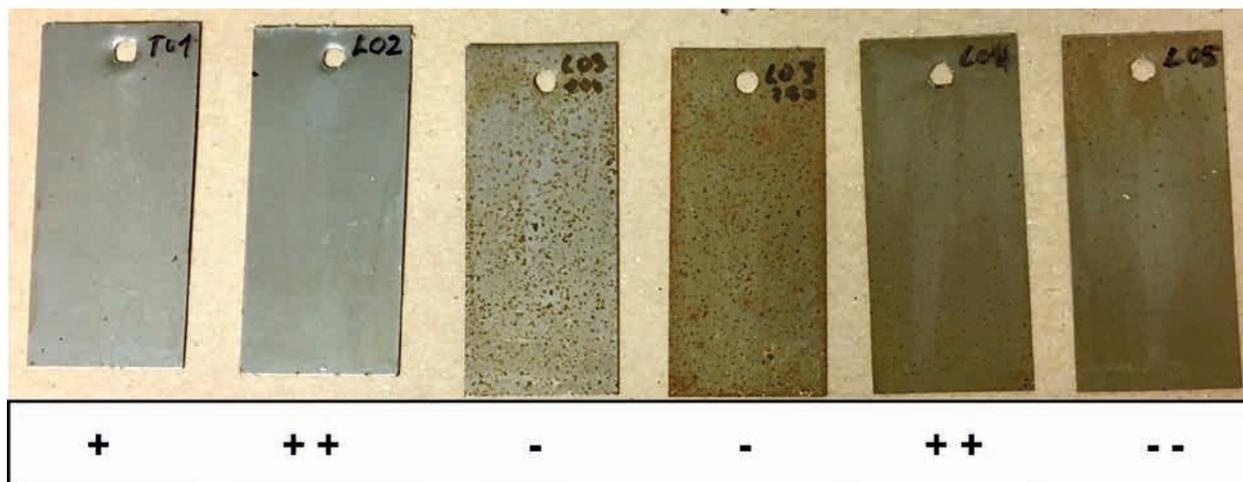


Abb. 6 Mit Aceton und leichter mechanischer Einwirkung entschichtete Stahlproben mit Beurteilung der Einfachheit der Entschichtung (+ positiv, - negativ). – (Foto B. Scherer).

ähnlicher Effekt lässt sich ebenso mit einer Variation der Einbrenntemperatur erzielen. Eine zu niedrige Temperatur führt hier jedoch zu einer milchigen, eine zu hohe Temperatur zu einer vergilbten Schicht, ähnlich den Proben der ersten Serie, was in **Abbildung 7** zu sehen ist. Somit kann das Finish ausgewählt werden, das für die Beschichtung archaischer Eisenfunde am besten passt. Bei den Proben T01 und L02 fanden sich nach der Entschichtung keine Veränderungen an der unkorrodierten Materialoberfläche. Ob bei Oberflächen, die über Jahre

hinweg beschichtet bleiben, eine Veränderung auftritt, konnte innerhalb des knapp einjährigen Untersuchungszeitraumes nicht festgestellt werden und wird Gegenstand zukünftiger Forschung sein. Künstlich beschleunigte Alterung wurde als zu riskant für wertvolle Kulturgüter betrachtet. Da beide ausgewählten Derivate in einem Klima mit weitaus höherer relativer Luftfeuchtigkeit schützen, ohne dabei negative Einflüsse zu zeigen, ist jedoch dies auch für längere Lagerung bei normalen Raumbedingungen zu erwarten.

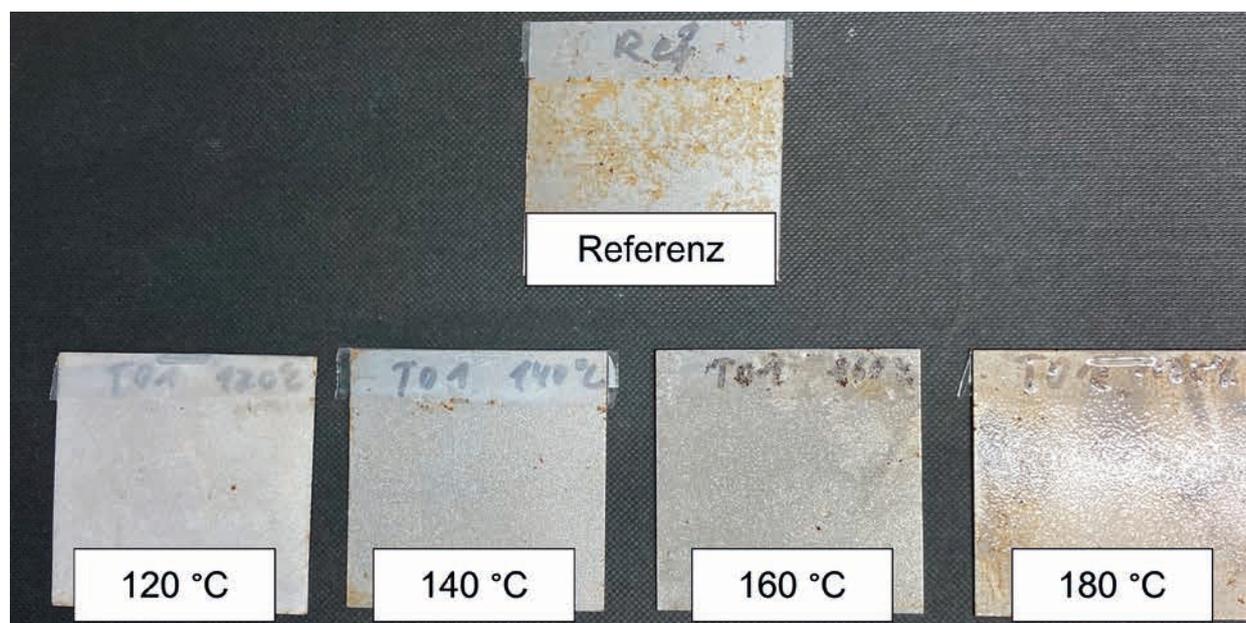


Abb. 7 Mit T01 bei verschiedenen Einbrenntemperaturen beschichtete und 80 Tage bei nahezu 100 % r.h. gelagerte Proben. – (Foto B. Scherer).

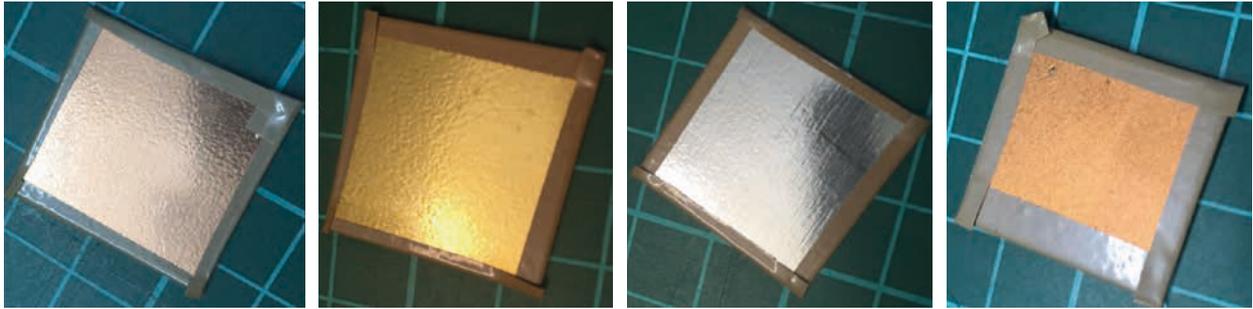


Abb. 8 Finish beschichteter Aluminium-, Messing-, Magnesium- und Kupferproben (von links nach rechts). – (Foto B. Scherer).

Zusätzlich wurden bereits in dem der Methodik zugrundeliegenden Projekt problemlos Überzüge auf weiteren Materialien, z. B. Aluminium, Messing, Magnesium und Kupfer, aufgebracht (s. **Abb. 8**), so dass diese Methode in Zukunft auch an Fundstücken aus gemischten Materialien getestet werden kann. Auf keinem der getesteten Materialien wurde bisher mit LO2 oder T01 eine Beeinträchtigung des Substrates durch die Schicht festgestellt.

Beschichtung von archäologischen Metallartefakten

Nach den Vorversuchen innerhalb des Projektes zur Entwicklung der Beschichtung an verschiedenen Metallproben wurden erste Stärkeesterbeschichtun-



Abb. 9 Ausgewählte römische Nägel aus Inden-Pier (Kr. Düren). – (Foto J. Vogel, LVR-LandesMuseum Bonn).

gen an archäologischen Eisenfunden vorgenommen. Idealerweise eignen sich für diese Versuche römische Nägel, die bei archäologischen Ausgrabungen in Massen vorkommen. Für den ersten Durchlauf wurden zehn römische Nägel aus einer Grabung des LVR-Amtes für Bodendenkmalpflege in Inden-Pier (Kr. Düren) ausgesucht. Die ausgewählten Stücke mit Längen zwischen 80 und 50 mm (\varnothing 5 mm) waren zuvor mithilfe von Mikrosandstrahltechnik bis auf die ursprüngliche Gebrauchsoberfläche freigelegt worden. Diese Originaloberfläche hatte sich überwiegend in umgewandelten Zonen aus Eisen II Oxid erhalten, unter denen sich jedoch noch Reste metallischen Eisens befanden (**Abb. 9**). Aus diesem Grund boten sich die ausgewählten Stücke für Beschichtungsversuche besonders gut an, da sie typischerweise das Material repräsentieren, das unbehandelt in kurzer Zeit weiter korrodiert und schließlich schichtweisen Materialverlust verzeichnet.

Als Beschichtungssystem wurde ein – in den Vorversuchen am besten abschneidendes – System (hier Laurat T01) ausgewählt, das sich sowohl hinsichtlich des Auftrags als auch des Haftungsvermögens für die archäologischen Substrate eignete. Die beschichteten Objekte wurden anschließend im Rahmen eines vierwöchigen Wechselklimatests im Klimaschrank auf ihr Korrosionsverhalten überprüft. Sowohl mit Blick auf die Korrosionsbeständigkeit als auch bei der ästhetischen Begutachtung bezüglich Transparenz und Glanzgrad fielen die Ergebnisse bei den abschließenden Kontrollen positiv aus.

Den erfolgreichen Vorversuchen sollten weitere Beschichtungsversuche folgen, für die nun repräsentativere Eisenobjekte ausgewählt wurden. Bei den bei-

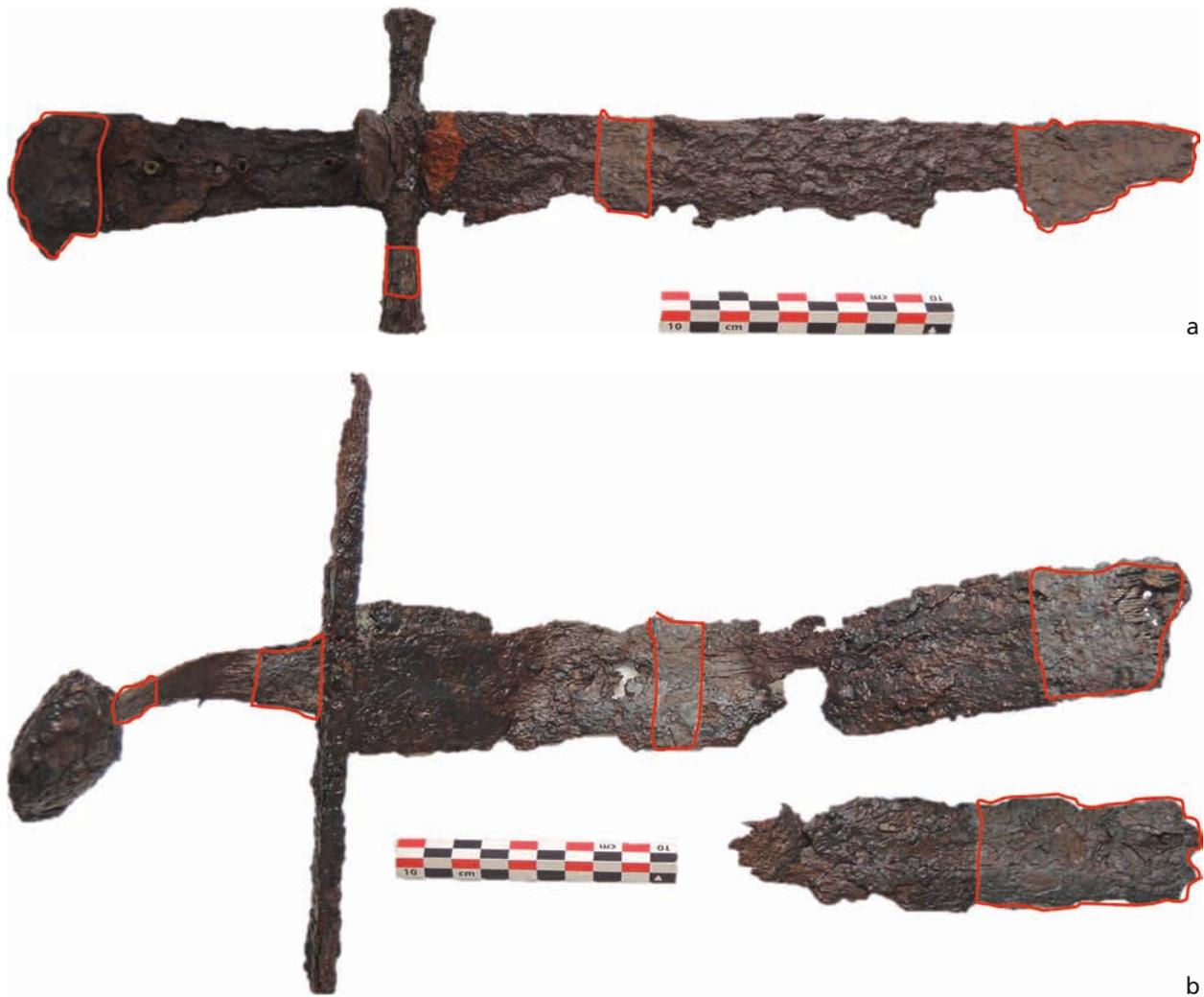


Abb. 10 Hirschfänger (a) und Schwertfragment (b) aus Kerpen (Rhein-Erft-Kreis). Rot markierte Flächen bezeichnen unbeschichtete Bereiche. – (Fotos H. Becker).

den archäologischen Bodenfunden handelt es sich um einen neuzeitlichen Hirschfänger und ein hochmittelalterliches Schwertfragment (vgl. **Abb. 10**). Beide Stücke wurden im Rahmen von Feldbegehungen auf einer Ackerfläche in Kerpen (Rhein-Erft-Kreis), westlich von Köln, als Prospektionsfunde entdeckt²⁰. Die Funde kamen nach der Bergung in grob gereinigtem Zustand in die Restaurierungswerkstatt des LVR-LandesMuseums Bonn.

Bei dem Hirschfänger handelt es sich um eine dolchartige Stichwaffe, die bei der Jagd verwendet wurde. Das Eisen des Hirschfängers war stark korrodiert und zeigte bereits eine schieferartige, bröckelnde Oberfläche. Entlang der Schneide konnte starker Materialverlust, verbunden mit partiellem

Lochfraß in der Klingemitte, beobachtet werden. Da ein Drittel der ursprünglichen Gesamtlänge der Klinge fehlt, liegt der Hirschfänger nur noch als Fragment vor. Die organischen Bestandteile des Heftes sind bis auf wenige Reste völlig abgebaut. Lediglich die bronzenen Nietstifte haben sich erhalten.

Das zweite Objekt ist ein zweiteiliges Schwertfragment, das jedoch nur noch unvollständig geborgen werden konnte. Der Griff und das obere Klingbruchstück sind stark gebogen. Beide Fragmente haben keine gemeinsame Bruchkante, und können deshalb nicht mehr zusammengefügt werden. Das Schwert besteht zusammen mit dem paranussförmigen Knauf aus Eisen. Die Schadensbilder sind typisch für archäologische Bodenfunde: starke Korrosion



Abb. 11 Hirschfänger (a) und Schwertfragment (b) nach der Beschichtung. – (Fotos J. Vogel, LVR-LandesMuseum Bonn).

mit blättereigartigen Abplatzungen sowie partiellem Lochfraß unter Materialverlust, sowohl in der Klingemitte als auch im Bereich der Schneiden. Organische Reste des Heftes haben sich nicht mehr erhalten.

Beide Objekte wurden vor der Bereitstellung für das Beschichtungsprojekt mit Feinstrahltechnik mechanisch freigelegt. Bei der anschließenden Oberflächenversiegelung mit dem Acrylat Copolymer Paraloid™ B 72 als Korrosionsschutz wurden gezielt Partien der Klinge ausgespart (**Abb. 10-11**). Dieses Vorgehen sollte die Anhaftung des zu testenden Stärkeesters T01 sowohl auf beschichteten als auch auf unbehandelten Oberflächen überprüfen.

In einer abschließenden Versuchsreihe wurden Eisensfunde einer Männerbestattung aus einem frühmittelalterlichen Reihengräberfeld in Bonn (**Abb. 12**) ausgewählt. Die Stücke stehen stellvertretend für Massenfunde aus einem frühmittelalterlichen Zeit-
horizont, der eingangs schon am Beispiel des fränki-

schen Gräberfeldes aus Rommerskirchen erwähnt wurde. Bei den ausgesuchten Objekten handelt es sich um eiserne Pfeilspitzen, eine Lanzenspitze und Scheren. Die Stücke wurden vor der Beschichtung freigelegt und im Unterschied zu den zuvor ausgewählten Testobjekten geklebt sowie partiell ergänzt. Die hierfür gewählte Ergänzungsmasse Technovit® ist im Unterschied zu Epoxidharzen der Aralditgruppe gut reversibel und härtet in kurzer Zeit aus. Das im vorliegenden Fall eingesetzte Technovit® 5071 ist ein kaltpolymerisierender Kunststoff auf Methylmethacrylat-Basis, der aus einem Pulver und einer Flüssigkeitskomponente besteht²¹. Unter Verwendung von Pigmenten lässt sich der Kunststoff farblich modifizieren.

Neben archäologischen Neufunden sollten zusätzlich altrestaurierte Funde aus der Sammlung des LVR-LandesMuseums Bonn in die Versuchsreihe mit aufgenommen werden. Hierfür wurden Eisenlamellen eines byzantinischen Lamellenpanzers aus einer Gra-



a



b

Abb. 12 Eisenfunde aus dem frühmittelalterlichen Gräberfeld in Bonn nach der Beschichtung: **a** Scheren. – **b** Pfeilspitzen und Lanzenspitze. – (Fotos J. Vogel, LVR-LandesMuseum Bonn).

bung in Wesel-Bislich ausgewählt²² (Abb. 13). Jedes der insgesamt zehn Stücke ist durchschnittlich 60mm × 18mm groß und wiegt bei einer Materialstärke von 1,4mm 5g. Die Auswahl der filigranen Lamellen ist für das Museum besonders interessant, da diese Teil eines Projektes zur Rekonstruktion dieses seltenen Körperpanzers sind²³. Die Stücke sind bereits freigelegt und mit Paraloid™ B 72 beschichtet.

Abschließende Beurteilung der Beschichtungsergebnisse

Ähnlich wie die Nägel, wurden der beschichtete Dolch und die Schwertfragmente im Rahmen eines

vierwöchigen Wechselklimatests im Klimaschrank auf ihr Korrosionsverhalten getestet. Die augenscheinliche Begutachtung fiel bei der Überprüfung in der Restaurierungswerkstatt des LVR-LandesMuseum Bonn sehr positiv aus. Lediglich beim Hirschfänger konnten vereinzelt kleine lokale Phänomene entdeckt werden, die einen Hinweis auf aktive Korrosionsprozesse lieferten. Sowohl während einer halbjährigen Ausstellungsphase in einer nicht klimatisierten Vitrine als auch in der anschließenden Depotverwahrung konnten keine weiteren Veränderungen festgestellt werden. Beide Objekte blieben stabil. Erfreulicherweise litt beim Stresstest auch das Haftungsverhalten weder auf den zuvor unbehandelten noch bei den mit Acrylharz vorbehandelten Bereichen (Abb. 10-11).



Abb. 13 Unterschiedliche Oberflächenbeschichtungen auf Eisenlamellen eines Lamellenpanzers aus einer Grabung in Wesel-Bislich: **a** Lamellen 1 und 2/Acrylack Paraloid™ B 72. – **b** Lamellen 3-5/Stärkeester T01. – (Fotos J. Vogel, LVR-LandesMuseum Bonn).

Zuvor bereits vorbehandelte, beschichtete Sammlungsstücke könnten somit ebenfalls zusätzlich beschichtet werden, um einen optimierten Korrosionsschutz zu verfolgen. Das Erscheinungsbild, ästhetisch besonders für Museumsobjekte nicht unerheblich, kann ebenfalls positiv bewertet werden. Weder die Transparenz noch der Glanzgrad hat sich durch den Auftrag der Stärkeester wesentlich verändert. Das zeigt vor allem der Vergleich der beschichteten Eisenlamellen des Lamellenpanzers aus Wesel, bei denen sich die ursprünglich mit Paraloid™ B 72 überfangenen Oberflächen kaum von den mit Stärkeestern beschichteten differieren. Im Unterschied zur Paraloid-behandelten Oberfläche wirkt die neue Beschichtung etwas matter. Erfahrene Restaurator*innen würden hier vielleicht an gewachste Oberflächen denken (**Abb. 13**).

Neben diesen positiven Resultaten ist die Beobachtung der Wechselwirkung von Stärkeester-Beschichtungen und Ergänzungen bzw. Klebungen mit Tech-

novit® interessant. Dabei zeigte sich, dass sich an geklebten und ergänzten Bereichen eine thermoplastische Verformung vollzogen hat, wobei sich in einem Fall Klebungen sogar gelöst haben. Die Ursache hierfür ist sicher im Beschichtungsverfahren zu finden, das eine kurzfristige Erwärmung der Substrate auf 160°C vorsieht und aus konservatorischer Sicht durchaus diskussionswürdig ist.

Stärkeester lassen sich zwar so einstellen, dass sie bereits bei niedrigen Schmelzbereichen (> 50°C) zu verarbeiten sind, jedoch hat dies oft eine klebrige Konsistenz des applizierten Schutzfilms bei Raumtemperatur zur Folge, die in jeder Hinsicht unerwünscht ist.

Eine Optimierung im Sinne einer Senkung der Anwendungstemperatur sowie eine Verbesserung des Glanzgrades werden Gegenstand zukünftiger Forschungen sein. Auch die Beschichtung von Stücken aus gemischten Materialien soll in Zukunft erfolgen.

Danksagung

Die Autoren danken Constanze Roth für die Herstellung des Kontakts zwischen dem LVR-LandesMuseum Bonn und INNOVENT e.V. sowie den wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern beider Einrichtungen, die stets für Rat und Messungen bereitstanden.

Gefördert wird das der Methode zugrundeliegende Projekt über das INNO-KOM-Programm des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (FKZ.: 49MF170110).

Anmerkungen

- 1) Scharff u. a. 2000, 19-42.
- 2) von Freeden 2003, 5-48.
- 3) Scharff u. a. 2000, 58-59.
- 4) Schmutzler 2012, 25-31. – Greiff/Bach 2000, 319-339.
- 5) Vepřek/Eckmann/Elmer 1988, 445-466. – Schmidt-Ott 2004, 235-246. – Angelini/Grassini 2013, 552-568.
- 6) Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 19106-2399 United States of America.
- 7) Vinçotte u. a. 2019, 2-9.
- 8) Hizukuri/Tabata/Nikuni 1970, 338-343.
- 9) Mullen/Pacsu 1942, 1209-1217.
- 10) Liebert u. a. 2011, 1312-1318.
- 11) Winkler/Vorweg/Rihm 2014, 941-949.
- 12) Liebert u. a. 2011, 1312-1318.
- 13) Planetary Ball Mill Pulverisette 5 (Firma Fritsch GmbH).
- 14) Kugeln 5-7 mm und Mahlung bei 360 U/min für 10 min.
- 15) Lochung $\leq 100 \mu\text{m}$ (Firma Retsch GmbH).
- 16) EasySelect (Firma ITW Gema AG).
- 17) Demo Coat Powder Coating Kit (Firma RADAR Ltd).
- 18) KPK 200 (Firma Feutron Klimasimulation GmbH).
- 19) FKZ.: 49MF170110.
- 20) Grünewald 2018, 191-193.
- 21) Technovit@5071 und Technovit@Universal Liquid, Kulzer GmbH, 63450 Hanau.
- 22) Kory 2004, 398. – Janssen 1990/1991, 81-82.
- 23) Nieveler in Vorb.

Abgekürzt zitierte Literatur

- Angelini/Grassini 2013: E. Angelini / S. Grassini, Plasma treatments for the cleaning and protection of metallic heritage artefacts. In: P. Dillmann / D. Watkinson / E. Angelini / A. Adriaens (Hrsg.), Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts. On behalf of Working Party 21 on Corrosion of Archaeological and Historical Artefacts. European Federation of Corrosion Publications 65 (Cambridge 2013) 552-568.
- von Freeden 2003: U. von Freeden, Das frühmittelalterliche Gräberfeld von Tauberbischofsheim-Dittigheim. Erste Ergebnisse und Probleme seiner Publikation. Bericht der RGK 84, 2003 (2004), 5-48.
- Greiff/Bach 2000: S. Greiff / D. Bach, Eisenkorrosion und Natriumsulfidentsalzung: Theorie und Praxis. Arbeitsblätter für Restauratoren 2, 2000, 319-339.
- Grünewald 2018: M. Grünewald, Verlustreiche Jagd – mittelalterliche und neuzeitliche Waffenfunde aus dem Hambacher Forst. Archäologie im Rheinland 2018 (2019), 191-193.
- Hizukuri/Tabata/Nikuni 1970: S. Hizukuri / S. Tabata / Z. Nikuni, Studies on Starch Phosphate Part 1. Estimation of glucose-6-phosphate residues in starch and the presence of other bound phosphate (s). Starch 22/10, 1970, 338-343.
- Janssen 1990/1991: W. Janssen, Das fränkische Gräberfeld von Wesel-Bislich. Bericht 1. Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters 18/19, 1990/1991, 71-116.
- Kory 2004: RGA² 26 (2004) 375-403 s.v. Schuppen- und Lamellenpanzer (R. Kory).
- Liebert u. a. 2011: T. Liebert / M. C. V. Nagel / T. Jordan / A. Heft / B. Grünler / Th. Heinze, Pure, Transparent-Melting Starch Esters: Synthesis and Characterization. Macromolecular Rapid Communications 32, 2011, 1312-1318.
- Mullen/Pacsu 1942: J. W. Mullen / E. Pacsu, Starch Studies. Preparation and Properties of Starch Triesters. Industrial and Engineering Chemistry 34/10, 1942, 1209-1217.
- Nieveler in Vorb.: E. Nieveler, Zur Rekonstruktion des Panzers von Wesel-Bislich (in Vorb.).
- Scharff u. a. 2000: W. Scharff / C. Arnold / W. Gerwin / I. Huesmann / K. Menzel / A. Pötzsch / E. Tolksdorf-Lienemann / A. Tröller-Reimann, Schutz archäologischer Funde aus Metall vor immisionsbedingter Schädigung. Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg 57 (Stuttgart 2000).
- Schmidt-Ott 2004: K. Schmidt-Ott, Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals. In: J. Ashton / D. Hallam (Hrsg.), Proceedings of Metal 2004 (Canberra 2004) 235-246.

Schmutzler 2012: B. Schmutzler, Rettung vor dem Rost – Die Weiterentwicklung der Eisenentsalzung nach der Alkali-Sulfit-Methode zur Erhaltung großer Fundmengen. Internationale Archäologie: Naturwissenschaft und Technologie 7 (Rahden/Westf. 2012).

Vepřek/Eckmann/Elmer 1988: S. Vepřek / Ch. Eckmann / J. T. Elmer, Recent progress in the restoration of archeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment. Plasma Chemistry and Plasma Processing 8, 1988, 445-466.

Vinçotte u. a. 2019: A. Vinçotte / E. Beauvoit / N. Boyard / E. Guilminot, Effect of solvent on PARALOID ® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. Springer Open 2019, 1-9. <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/track/pdf/10.1186/s40494-019-0283-9> (6.7.2020).

Winkler/Vorwerg/Rihm 2014: H. Winkler / W. Vorwerg / R. Rihm, Thermal and mechanical properties of fatty acid starch esters. Carbohydrate Polymers 102, 2014, 941-949.

Zusammenfassung / Summary

Stärkeester – ein nachhaltiges Korrosionsschutzsystem für archäologische Eisenobjekte

Transparente Lacksysteme werden schon lange als Korrosionsschutz für archäologische Bodenfunde aus Eisen eingesetzt. Neben den altbekannten acrylharzbasierten Lacken wurde nun in einem Forschungsprojekt die Wirksamkeit von neu entwickelten Lacksystemen auf Basis von Stärkefettsäureestern untersucht. Diese Esterverbindungen stellen stark hydrophobe, thermoplastische, klare und farblose Polymere dar, deren Schmelztemperaturen individuell einstellbar sind. Neben guter Reversibilität, lassen sich Stärkefettsäureester in Form von Pulverlacken einfach applizieren. Nach Pilotversuchen mit Probekörpern wurde das Verfahren erstmals an archäologischen Eisenobjekten getestet.

Starch Esters – a Sustainable Protection System for Archaeological Iron Objects

Transparent coating systems have been in use for corrosion protection of archaeological objects for a long time. Apart from approved acrylic based lacquers, a newly developed coating system based on fatty acid starch esters, has now been examined in a research project. These ester compounds are highly hydrophobic, thermoplastic, clear and colourless polymers. Besides good reversibility, fatty acid starch esters display easy application. After pilot tests on specimens, this method has been tested on archaeological iron objects for the first time.

Schlagworte / Keywords

Korrosion von archäologischen Bodenfunden aus Eisen / passiver Korrosionsschutz / Stärkefettsäureester / Polymere

Corrosion of archaeological iron finds / passive corrosion protection / fatty acid starch esters / polymers