

# PLASMABEHANDLUNG BEI ATMOSPHÄRENDRUCK ZUR REDUKTION VON SILBERSULFID AUF GESPINSTEN AUS SEIDE UND VERGOLDETEN SILBERLAHNEN FÜR DIE RESTAURIERUNG HISTORISCHER STICKEREIEN

P. STEINKE, B. GRAFFEL, P. FEINÄUGLE, F.-H. RÖGNER  
FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR ELEKTRONENSTRAHL- UND PLASMA-TECHNIK FEP, DRESDEN

## ZIELSTELLUNG / ABSTRACT

Die Palette der heute zur Auswahl stehenden Konservierungs- und Restaurierungsmethoden, welche etwa von Museen und Denkmalämtern eingesetzt werden, ist sehr umfangreich. Neben der mechanischen Freilegung der originalen Oberfläche werden auch chemische Reduktionsmethoden angewandt. Zu den erprobten Methoden ist vor gut 35 Jahren als weiteres Verfahren die Plasmareduktion als Werkzeug für die Restauratoren hinzugekommen. Bereits in den ersten Arbeiten Ende der 70er Jahre konnte gezeigt werden, dass ein Niederdruckplasma einen vielversprechenden Ansatz darstellte, eine anschließende mechanische Freilegung von Objekten zu erleichtern und vor allem den Zustand der Objekte zu stabilisieren [1, 2].

Ziel dieser Arbeit war es, Untersuchungen über die Auswirkungen einer Plasma-behandlung von kombinierten Objekten aus Seide und Silber, wie sie in Form von Silberstickereien und -webereien vorkommen können, durchzuführen.

Konkret wurde die Wirkung eines dielektrisch behinderten Argonplasmas bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff als Reaktivgasbeimischung auf eine Silbersulfidschicht untersucht. Diese Plasmaeinwirkung sollte thermisch, chemisch und mechanisch so schonend wie möglich realisiert werden.



Abb. 1: Originalposament der Wandbekleidung eines Gemachs im Appartement des Königs im Dresdener Schloss (10 x 6 cm)



Abb. 2: Balletten 13-fache Vergrößerung



Abb. 3: gemusterte Tresse 13-fache Vergrößerung

## VORUNTERSUCHUNGEN

Geklärt werden sollten die chemische Zusammensetzung der Oberfläche sowie die Zusammensetzung im Tiefenprofil. Dafür wurden lichtmikroskopische und REM- /

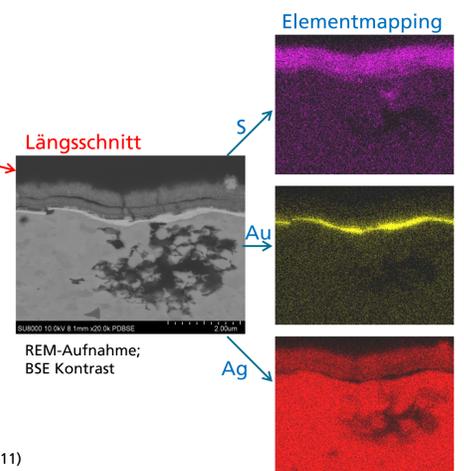
EDX-Aufnahmen eines durch Ionenstrahlpräparation erzeugten Längsschnittes eines Lahnfadens erstellt.



Silberlahn mit Seidenseele (1711)



Silberlahn mit Seidenseele um Seide gewickelt (1711)

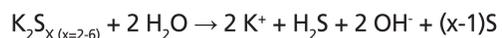


## REFERENZSYSTEM / REFERENZPROBEN

Um den Mechanismus der Reduktion von Silbersulfid durch ein DBD-Plasma bei Atmosphärendruck mit Reaktivgas zu verstehen, war es im ersten Schritt notwendig, ein Referenzsystem herzustellen. Der Grund dafür war einerseits, dass nicht genügend Originalproben für eine umfangreiche Versuchsreihe zur Verfügung standen und andererseits konnte gewährleistet werden, dass alle Proben die gleichen Eigenschaften aufweisen. Ziel war es, Referenzproben (Silberrohden) mit einer Silbersulfidschicht zu schaffen, welche annähernd die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Originalproben aufweisen. Die Schicht sollte dabei eine Dicke von 2 bis 3 µm haben, chemisch nur aus Silbersulfid bestehen, um den Einfluss anderer Verbindungen auszuschließen, sowie homogen und kristallin sein. Als

Ausgangssubstrat wurden Silberrohden mit einer Legierungszusammensetzung von 93,5 Prozent Silber und 6,5 Prozent Kupfer (Bezeichnung: 000/935).

Für die Herstellung von Silbersulfidschichten mit definierter Schichtdicke wurde die Behandlung von Silberrohden in einer wässrigen Lösung aus Schwefelleber (lat.: Hepar sulfuris; Kaliumpolysulfid  $K_2S_x$ ) verwendet. Wässrige Lösungen von Schwefelleber scheiden langsam Schwefel und gasförmigen Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung ab:



Anschließende Reaktion von  $H_2S$  mit Silber für die Schichtbildung [3].

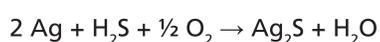


Abb. 7: Silberrohde unbehandelt



Abb. 8:  $K_2S_x$ -behandelt

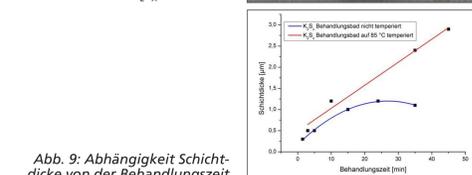


Abb. 9: Abhängigkeit Schichtdicke von der Behandlungszeit

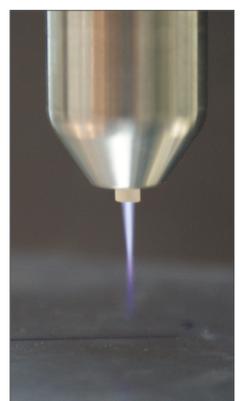
## Plasmapehandlung / Plasmagerät

DBD-Plasmagerät kINPen der Firma Neoplas Tools GmbH

- Prozessgas: Varigon H5 (95 % Ar; 5 %  $H_2$ )
- Leistungsaustag: 8 bis 10 Watt
- Substrattemperatur: ca. 40 °C



© neoplas GmbH, Greifswald



## DURCHFÜHRUNG

### Referenzsystem

Bei einer punktuellen Plasmapehandlung kam es stets zu einer Ausbildung eines typisch ringförmigen Behandlungsbereiches, welcher in seinen unterschiedlichen Zonen eine Abfolge verschiedener Reduktionszustände aufweist. Die EDX-Spektren verdeutlichen eine Zunahme der Reduktion von außen nach innen.

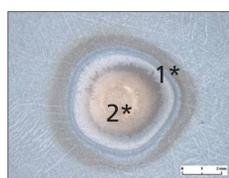


Abb. 12: Punktueller Plasmapehandlung einer Silberrohde mit  $Ag_2S$ -Schicht; lichtmikroskopische Aufnahme



Abb. 16: Originallahnfaden eines Posamentes aus dem 17. Jhrd. vor der Plasmapehandlung

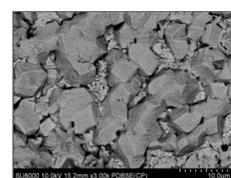


Abb. 14: REM-Aufnahme (1\*)

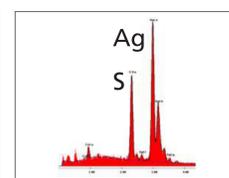


Abb. 15: EDX Spektrum (1\*)



Abb. 14: REM-Aufnahme (2\*)

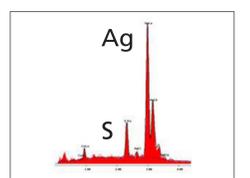


Abb. 15: EDX Spektrum (2\*)



Abb. 17: Originallahnfaden eines Posamentes aus dem 17. Jhrd. nach der Plasmapehandlung

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

- Es konnte nachgewiesen werden, dass bei einer Plasmapehandlung mittels DBD bei Atmosphärendruck und Reaktivgasbeimischung ein deutliche Verminderung des Silbersulfides eintritt
- Die Oberfläche besitzt nach der Be-

handlung eine höhere Rauigkeit, wodurch der Glanz verloren geht

- Eine mehrmalige Behandlung führt zu den besten Ergebnissen
- Die thermische Belastung der Proben kann gering gehalten werden

- Erzeugung von unerwünschten Nebenprodukten wie zum Beispiel Oxiden oder Sulfiden, welche aber durch mehrmalige Behandlungen wieder entfernt werden können

Eine DBD-Plasmapehandlung bei Atmosphärendruck mit Reaktivgas zur Reduktion von Silbersulfid stellt eine Alternative zu den konventionellen Reinigungsmethoden von historischen Objekten aus Seide und Silber dar. Sie ist schonend und flexibel anwendbar.

## KONTAKT

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR ELEKTRONENSTRAHL- UND PLASMA-TECHNIK FEP  
WINTERBERGSTRASSE 28 | 01277 DRESDEN

PHILIPP STEINKE  
TELEFON +49 351 2586-502  
PHILIPP.STEINKE@FEP.FRAUNHOFER.DE

## LITERATUR

- [1] V. D. Daniels, L. Holland und M. W. Pascoe: Gas plasma reactions for the conservation of antiquities, Studies in Conservation, 24, 1979, S. 85-92.
- [2] C. Eckmann, T. Elmer und S. Veprek: Die Restaurierung und Konservierung von archäologischen Objekten aus Metall in einem Wasserstoff-Niederdruckplasma, Arbeitsheft für Restauratoren, 1 (1), 1988, S. 225-227.
- [3] T. E. Graedel, J. P. Franey, G. J. Gualtieri, G. W. Kammlott und D. L. Malm: On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric  $H_2S$  and  $OCS$ , Corrosion Science, 25 (12), 2010, S. 1163-1165