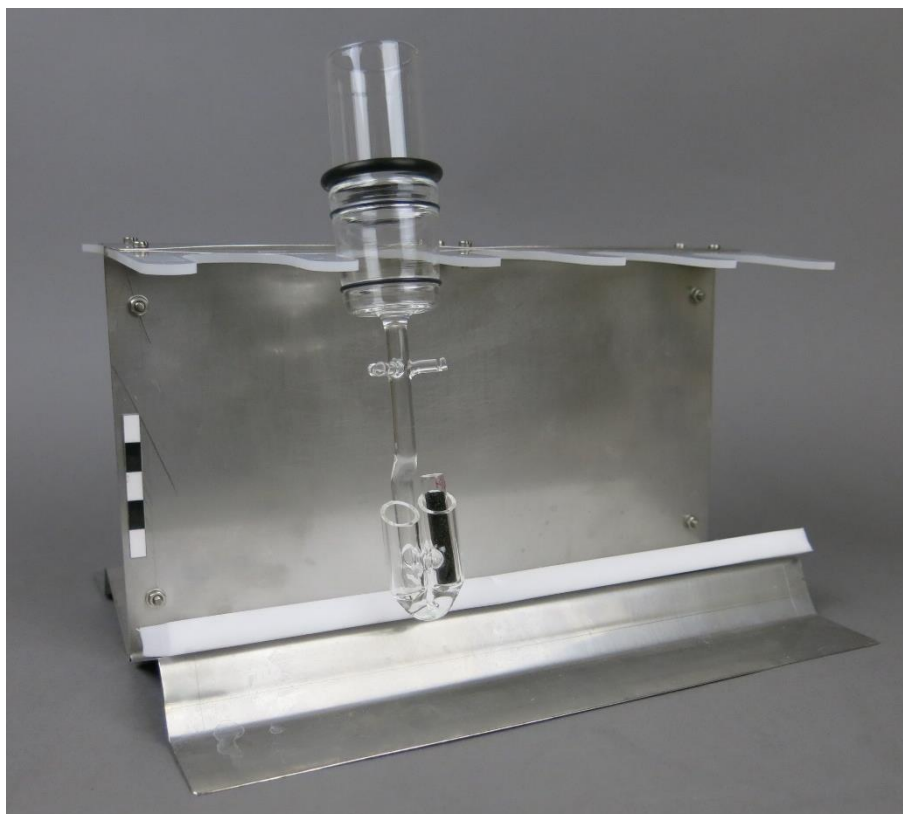


Abschlussbericht

Der vereinfachte Indikatortest *VOC-tracker* in der modellhaften Anwendung und Erprobung am Beispiel dreier naturkundlicher Museen und Sammlungen



Dipl. Rest. (FH) Hildegard Heine, Prof. Dr. Alexandra Jeberien
Berlin, im Februar 2019

Abschlussbericht

Der vereinfachte Indikatortest *VOC-tracker* in der modellhaften Anwendung und Erprobung am Beispiel dreier naturkundlicher Museen und Sammlungen

Projektlaufzeit: 04. Dezember 2015– 31. März 2019

Projektleiterin: Prof. Dr. Alexandra Jeberien, Hochschule für Technik und Wirtschaft
Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin
Studiengang Konservierung & Restaurierung / Grabungstechnik
Wilhelminenhofstraße 75 a, D - 12459 Berlin
Tel.: +49 (0)30 5019 3491
Mail: alexandra.jeberien@htw-berlin.de

Kooperationspartner: Museum für Naturkunde Berlin, Zoologisches Institut und Museum der
Ernst Moritz Arndt Universität Greifswald, Zentralmagazin
Naturwissenschaftlicher Sammlungen Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg

Fördereinrichtung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück
Förderthema: 9.1. Erhalt von Kulturgütern unter Umweltaspekten

Kennzeichen: AZ 33160

Inhalt

1.	Einleitung	4
2.	Aktueller Forschungsstand zur Früherkennung von Schadstoffen aus Bau- und Konstruktionsmaterialien in Museen und Sammlungen	4
	2.1 Labortechnische und feanalytische Prüfverfahren	4
	2.2 Spot-Tests und beschleunigte Korrosionstests	5
3.	Projektrahmen – Forschungsschwerpunkte	9
	3.1 Reaktionsbehälter	10
	3.2. Indikatoren	10
	3.3 Auswertungsverfahren	11
4.	Entwicklung und Herstellung von MAT-CH - Methodisches Vorgehen	12
	4.1 Reaktionsbehälter	12
	4.1.1 Stand der Technik	12
	4.1.2 Der MAT-CH Reaktionsbehälter	13
	4.2 Indikatoren	14
	4.2.1 Stand der Technik	14
	4.2.2 Die MAT-CH Indikatoren	15
	4.2.2.1 Zuschnitt	15
	4.2.2.2 Reinigung	17
	4.2.2.3 Spülen	22
	4.2.2.4 Trocknung	23
	4.2.2.5 Vereinzeln	23
	4.2.2.6 Versand- und Lagerungsverpackung	23
	4.2.2.7 Automatisierung der Indikatorherstellung	24
	4.3 Auswertungsverfahren	26
	4.3.1 Stand der Technik	26
	4.3.2 Das MAT-CH Auswertungsverfahren	27
	4.4 Überprüfung des MAT-CH Equipments unter Laborbedingungen	28
	4.4.1 Reaktionsbehälter und Indikatoren	28
	4.4.2 MAT-CH Zubehör	29
	4.4.3 Auswertungsverfahren	30
5.	Modellhafte Anwendung und Evaluation des MAT-CH Equipments durch Kooperationspartner	32
	5.1 Vorgehen	32
	5.2 Zielstellung	33
	5.3 Ergebnisse	33
6.	Zusammenfassung der Projektergebnisse	33
7.	Diskussion und Ausblick	33
8.	Dissemination der Ergebnisse	34
9.	Literaturverzeichnis	35
10.	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	37

1. Einleitung

Die negativen Auswirkungen von Umweltschadstoffen auf Objektmaterialien sind ein altbekanntes Problem für Museen und Sammlungen. Zwar kann der Eintrag externer Schadstoffe, wie schwefelhaltige Verbindungen und Feinpartikel, heutzutage effektiv durch Filteranlagen kontrolliert werden. Darüber hinaus drohen aber auch Gefahren durch den zunehmenden Einsatz neuartiger Bau- und Konstruktionsmaterialien in Ausstellungs- und Depotbereichen. Die Emissionen dieser Werkstoffe sowie deren bisher kaum erforschte synergetische Auswirkungen tragen nicht nur zu einer Minderung der Luftqualität bei und stellen eine Gefährdung für Mitarbeiter und Besucher dar, sondern bilden ein ebenso erhebliches Risikopotential für Kunst- und Kulturgut.

Um diesem Risiko zu begegnen und die Luftqualität nachhaltig zu verbessern, ist eine Überprüfung der in den Ausstellungen und den Depots zur Anwendung kommenden Bau- und Konstruktionsmaterialien unabdingbar. Nur durch die Früherkennung der Materialschadstoffe können diese langfristig reduziert oder sogar ganz vermieden werden.

Zudem zwingt der tiefgreifende Klimawandel mit den sich verknappenden Ressourcen den Kunst- und Kulturbereich, d.h. auch Museen und Sammlungen, dazu sich zu positionieren, Verantwortung zu übernehmen und ihre vielfältigen Aufgaben insbesondere unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit gerecht zu werden.

Anlass für das Projekt Material Checker (MAT-CH) war daher nicht nur die Notwendigkeit eine bewährte Testmethode (Indikator-test) zu standardisieren und damit die Aussagekraft zu erhöhen, sondern sie unter den Aspekten des Umweltschutzes nachhaltig zu gestalten.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden die Bereiche ‚Equipment‘ und ‚Auswertungsverfahren‘ des bisher gängigen Testverfahrens intensiv analysiert. Insbesondere wurde die Anwendung und Funktionalität standardisierter, wieder verwendbarer, nachhaltig produzierter Reaktionsbehälter und Indikatoren untersucht sowie unterschiedliche Optionen zur objektiven Auswertung der Testergebnisse eruiert. Mit MAT-CH liegt somit zum ersten Mal der Prototyp eines Test-Sets mit standardisiertem Equipment und Auswertungsverfahren vor, das nicht nur die Aussagekraft der Testergebnisse verbessert, sondern die Testdurchführung erheblich vereinfacht.

2. Aktueller Forschungsstand zur Früherkennung von Schadstoffen aus Bau- und Konstruktionsmaterialien in Museen und Sammlungen

Für die Überprüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien, die in Museen und Sammlungen verwendet werden, gibt es verschiedene Methoden. Zum einen bieten labortechnische und feinanalytische Verfahren die Möglichkeit, genaue qualitative und quantitative Ergebnisse vorhandener Emissionen zu generieren. Diese Verfahren sind jedoch mit hohen finanziellen und personellen Aufwänden verbunden. Darüber hinaus sind ihre Aussagekraft und somit ihr Nutzen für die museale Praxis beschränkt. Andererseits stehen einfache und kostengünstige Nachweismethoden zur Verfügung, die zwar nur eingeschränkt qualitative und quantitative Ergebnisse liefern, aber aufgrund ihres Funktionsprinzips und ihrer Anschaulichkeit einen großen Mehrwert für den musealen Alltag besitzen.

2.1 Labortechnische und feinanalytische Prüfverfahren

Um die Qualität und Quantität vorliegender Emissionen in Ausstellungsstrukturen und Lagermedien zu identifizieren und zu bestimmen, werden oftmals labortechnische und feinanalytische Prüfverfahren eingesetzt, die präzise und reproduzierbare Messwerte der

Luftbelastung liefern. Hierzu gehören in erster Linie diverse chromatographische und spektroskopische Analyseverfahren¹.

Diese gehen jedoch mit hohen Kosten und dem notwendigen Einsatz von wissenschaftlich geschultem Fachpersonal einher. Zudem sind derart generierte Messwerte hinsichtlich des Risikopotentials in Museen und Sammlungen kritisch zu betrachten, da die Daten nur einen mittelbaren Nutzen besitzen. Zwar lässt sich anhand der Messwerte die Qualität und Quantität der vorliegenden Stoffe und Verbindungen ablesen, aber nicht, ob und insbesondere inwieweit diese Kunst- und Kulturgut schädigen können. Es lassen sich also keine unmittelbaren Zusammenhänge zwischen dem beprobten Konstruktions- oder Lagermaterial und einem aus den Schadschubstanzen resultierenden Schädigungspotential für Exponate oder Sammlungen ableiten. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass Abbau- und Alterungsprozesse an musealen Objekten in Abhängigkeit von den Lager- (z.B. bei Bodenfunden) und Nutzungsbedingungen sehr individuell verlaufen und komplexen chemisch-physikalischen Reaktionen unterliegen, die von vielfältigen Faktoren beeinflusst werden. Folglich konnten in Bezug auf museale Objekte bisher keine Grenzwerte formuliert werden. Dies erscheint aufgrund der individuellen Produktionsbedingungen, Objekthistorien und Erhaltungszustände auch zukünftig kaum vorstellbar. Daher liegen bisher nur vereinzelte Aussagen² zu Ursache- und Wirkungszusammenhängen aus schädigenden Substanzen, spezifischen Konzentrationen sowie den hieraus möglichen Objektschädigungen vor.

Neben der bedingten Aussagefähigkeit, ist die feanalytische Überprüfung von Bau, Konstruktions- und Verpackungsmaterialien zudem aufwendig und entsprechend kostenintensiv. Die Untersuchungen erfordern nicht nur eine umfangreiche labortechnische Infrastruktur (Raum, Equipment, Sicherheit), sondern auch eine hohe fachwissenschaftliche Kompetenz zur Interpretation der erfassten Daten³. Eine entsprechende Ausbildung weist das an Museen und Sammlungen beschäftigte Personal in der Regel nicht auf, wodurch die Beratung durch Fachwissenschaftler unabdingbar wird. Die hierbei entstehenden Folgekosten sind, neben den durch die Untersuchung selbst entstehenden Kosten, in der stark angespannten Finanzsituation der meisten Einrichtungen und vor dem Hintergrund eines eingeschränkten Praxisbezuges der generierten Messwerte, den Entscheidungsträgern nur schwer vermittelbar. Als Konsequenz bleiben im Vorfeld von Ausstellungsaufbauten und Depoteinrichtungen dringend notwendige Untersuchungen wie Material- und Emissionsprüfungen meist aus.

2.2 Spot-Tests und beschleunigte Korrosionstests

Bei Spot-Tests und beschleunigten Korrosionstests handelt es sich um einfach durchführbare und kostengünstige Screening-Verfahren. Mit beiden Verfahren lassen sich bestimmte Reagenzien einer Materialprobe qualitativ nachweisen, aber keine Aussagen darüber treffen in welcher Quantität diese vorliegen. Zu den bekanntesten zählen die Beilstein-Probe für den Nachweis von Chlorverbindungen (z.B. in Kunststofffolien), der Natriumazid-Test für die Detektion von leicht reduzierbarem Schwefel (z.B. Schwefelwasserstoff) oder der Iodid-Iodat-Test für den Nachweis flüchtiger organischer Säuren⁴.

Beschleunigte Korrosionstests sind eine weitere Möglichkeit, Materialien auf potentiell objektschädigende Inhaltsstoffe zu überprüfen. Auch diese Testmethode dient in erster Linie einer Einschätzung der Gesamtbelastung. Sie kann das Vorliegen bestimmter Schadstoffe beziehungsweise bestimmter Schadstoffgruppen belegen, ermöglicht aber weder eine genaue

¹ SCHIEWECK 2011, S. 21-29; WIEGNER et al 2011, S. 30-35, SCHIEWECK & SALTHAMMER 2006, S. 60-73

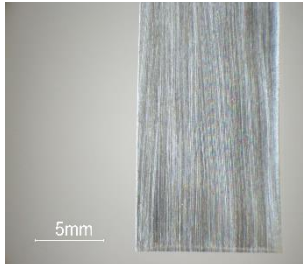
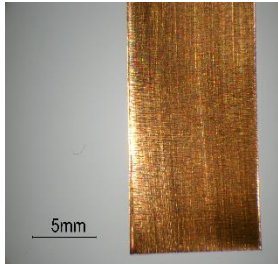
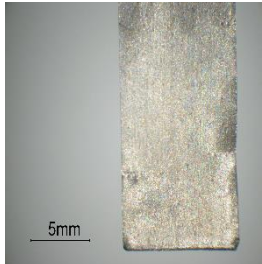
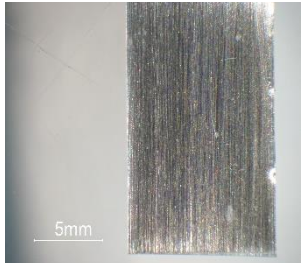
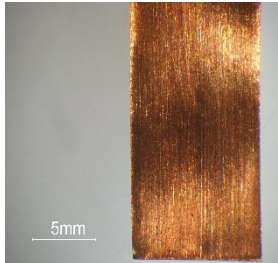
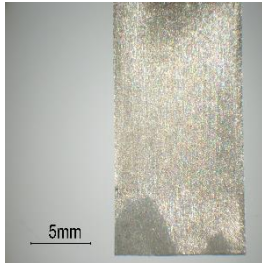
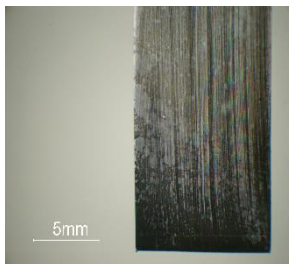
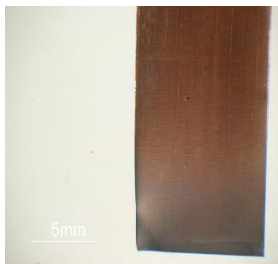
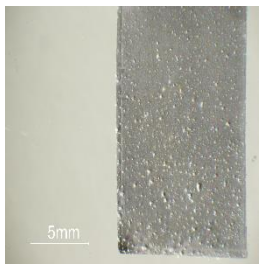
² Hierzu zählen fundierte Forschungen an Papier / Bibliothekbeständen.

³ Für die Auswertung werden in der Regel chromatographische und spektroskopische Verfahren eingesetzt. Das Equipment ist kostenintensiv und die Analysen können nur von speziell ausgebildetem Personal durchgeführt werden. Die Überprüfung eines einzigen Werkstoffes beläuft sich dadurch auf mindestens 300 EUR.

⁴ Eine Beschreibung dieser und anderer Screeningverfahren finden sich beispielsweise bei HATCHFIELD 2002, S. 43-54

Qualifizierung noch Quantifizierung der vorliegenden Verbindungen. Der wohl bekannteste Test dieser Art ist der sogenannte *Oddy-Test*. Bei diesem Testverfahren handelt es sich um einen beschleunigten Korrosionstest den Anthony Werner und Andrew W. Oddy, beides Chemiker im British Museum, in den 1970er Jahren entwickelt haben⁵. Das Prinzip des *Oddy-Tests* beruht auf einer erhöhten graduellen Korrosionsanfälligkeit ausgewählter Indikatormetalle, die unter extremen Bedingungen und der Einwirkung von Schadstoffen verstärkt in der gasförmigen Phase auftritt, beziehungsweise deren Reaktion beschleunigt wird.

Zur Durchführung des *Oddy-Tests* werden Metallindikatoren aus hochreinem Silber, Kupfer und Blei verwendet, die gemeinsam mit einer Materialprobe und destilliertem Wasser in einen gläsernen Reaktionsbehälter eingebracht werden. Anschließend wird der so präparierte Reaktionsbehälter bei 60° C über einen Zeitraum von 28 Tagen in einen Wärmeschrank eingestellt. Liegen in der Materialprobe problematische Emittenten vor, erfolgt aufgrund der extremen Bedingungen (Wärme und Feuchtigkeit) eine spezifische, intensiviertere chemische Reaktion mit den Metallindikatoren, die bestimmte Rückschlüsse über das Schädigungspotential der Materialprobe zulässt.

Bewertung	Ag	Cu	Pb
Grün uneingeschränkt nutzbar	 Abb. 1	 Abb. 4	 Abb. 7
Gelb eingeschränkt nutzbar	 Abb. 2	 Abb. 5	 Abb. 8
Rot ungeeignet	 Abb. 3	 Abb. 6	 Abb. 9

Tab. 1: Bewertungsbeispiele Metallindikatoren: Ag (Abb.1-3), Cu (Abb. 4-6), Pb (Abb. 7-9)

Die Auswertung der korrodierten Indikatoren erfolgt durch visuellen Vergleich der drei Metallindikatoren mit einer Referenz-/Blindprobe und einer Bewertung ihrer Reaktion. Hierbei werden vorliegende, durch Oxidations-/Reduktionsvorgänge hervorgerufene

⁵ ODDY 1973, S. 27-28

Korrosionserscheinungen beschrieben und nach einer dreistufigen Bewertungsreihe kategorisiert (Ampelsystem). Liegen die Metallindikatoren nach der Testlaufzeit im Vergleich zur Referenz unverändert vor, erhält das Probematerial eine grüne Bewertung und kann als geeignet für die dauerhafte Verwendung im Ausstellungs- und Lagerbereich eingestuft werden (vgl. Tab. 1). Treten hingegen im Vergleich zur Referenz leichte Veränderungen an den Indikatoren auf, wie durch Oxidationen/Reduktion hervorgerufene Verfärbungen am Metall, wird das Probematerial - je nach Ausmaß der Veränderung - mit gelb bewertet und für einen temporären Einsatz von bis zu sechs Monaten zugelassen. Falls starke Korrosionen, wie pulverige oder auch flüssige Korrosionsprodukte vorliegen, wird das Probematerial mit rot und somit als ungeeignet für die Verwendung in Kontakt mit oder nahe an musealen Objekten als eingestuft⁶. Obwohl der *Oddy*-Test kein feinanalytisches Verfahren ist, bieten seine Ergebnisse eine praxisrelevante und kostengünstige Orientierungshilfe zur Einschätzung von Schadstoffen. Diese ermöglicht es auch dem nicht naturwissenschaftlich ausgebildeten Museumspersonal, mit minimalem Aufwand und vergleichsweise geringem Budget, vorgesehene Bau- und Konstruktionsmaterialien im Vorfeld zu überprüfen. Um weiterführende Informationen zu erhalten können die an den Metallindikatoren entstandenen Korrosionsprodukte analysiert und die für die Reaktionen verantwortlichen Substanzen qualitativ und quantitativ bestimmt werden⁷.

Im Vergleich zu feinanalytischen Verfahren weist der *Oddy*-Test folgende Vorteile auf:

1. *Praxisbezug*

Da der *Oddy*-Test mit repräsentativen Indikatormetallen arbeitet, lassen die zu beobachtenden Reaktionen unmittelbare Rückschlüsse auf das zu erwartende Schädigungspotential und -ausmaß an den Objektmaterialien zu.

2. *Mehrfachdetektion*

Der Test beruht auf dem *Catch-them-all* Prinzip. Somit können mit den Metallindikatoren nicht nur einzelne Stoffe, sondern der gesamte Mix der aus dem Probematerial emittierten Verbindungen detektiert werden.

3. *Synergien*

Durch die Mehrfachdetektion sind durch den *Oddy*-Test auch synergetische Reaktionen nachweisbar, die sich erst aus dem Zusammenwirken verschiedener Schadstoffe ergeben (und die als Einzelsubstanz keine Gefahr darstellen müssen)⁸.

4. *Anschaulichkeit/Vermittlung*

Die Untersuchungsergebnisse des *Oddy*-Tests sind anschaulicher als labortechnisch erhobene Messwerte. Die Zusammenhänge aus Ursache und Wirkung der Emittenten sowie die zu erwartenden Degradationsprozesse sind an den Metallindikatoren direkt ables- und darstellbar. Hierdurch sind die von inadäquaten Werkstoffen ausgehenden Gefährdungen speziell den Entscheidungsträgern der Museen und Sammlungen, die i.d.R. kein konservatorisches Fachwissen aufweisen, wesentlich eindrücklicher als mit abstrakten Messdaten zu vermitteln.

5. *Kosten*

Da der *Oddy*-Test mit geringem Aufwand und allgemein zugänglichen Materialien und Laborequipment durchführbar ist, kann der Nachweis von Schadstoffen in Bau- und Konstruktionsmaterialien durch den *Oddy*-Test kostengünstig realisiert werden⁹.

⁶ ROBINET & THICKETT 2003, S. 265

⁷ TÉTRAULT et al 2003, S. 237-250; THICKETT et al 1998, S. 260-264; BLACKSHAW & DANIELS 1986, S. 40-45

⁸ GRAEDEL & McGill 1986, S.1093-1100

⁹ Die Durchführung des Indikatortests nach *Oddy* beläuft sich je nach Rohstoffpreis inkl. Arbeitszeit momentan auf ca. 10-15 EUR je Testprobe

6. Anwendungsbereiche

Obwohl der *Oddy*-Test aufgrund der Metallindikatoren vornehmlich auf korrosive Prozesse an anorganischen Materialien, wie (Bunt-)Metalle und Silikate, ausgerichtet ist, ermöglicht er auch eine Bewertung der Risiken an organischen Objektmaterialien. Hierfür können die entstehenden Korrosionsprodukte analysiert und solche Substanzen ermittelt werden, deren Schädigungspotential für organisches Material bekannt ist¹⁰.

Trotz der vielen Vorteile, liegt auch berechtigte Kritik am *Oddy*-Test vor. So werden von den Anwendern vor allem der Zeitaufwand für den Test, die schlechte Reproduzierbarkeit und damit Vergleichbarkeit der Testergebnisse sowie ihre subjektive Bewertung beklagt. Damit einher gehen Bedenken zum Umwelt- und Gesundheitsschutz, speziell zur Aufbereitung und Entsorgung der Bleiindikatoren¹¹ sowie zur fehlenden Nachhaltigkeit im Umgang mit immer knapper werdenden natürlichen Ressourcen.

Dennoch hat sich der *Oddy*-Test in den letzten 40 Jahren vielfach als Instrument zur Reduktion von durch inadäquate Lager- und Ausstellungsmaterialien induzierte Schäden an Kunst- und Kulturgütern bewährt¹². In einer 2015 durchgeführten Umfrage an 90 bedeutenden Museen und Sammlungen (Abb. 10) wird der *Oddy*-Test daher auch als die am meisten verwendete Methode zur Überprüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien genannt¹³.

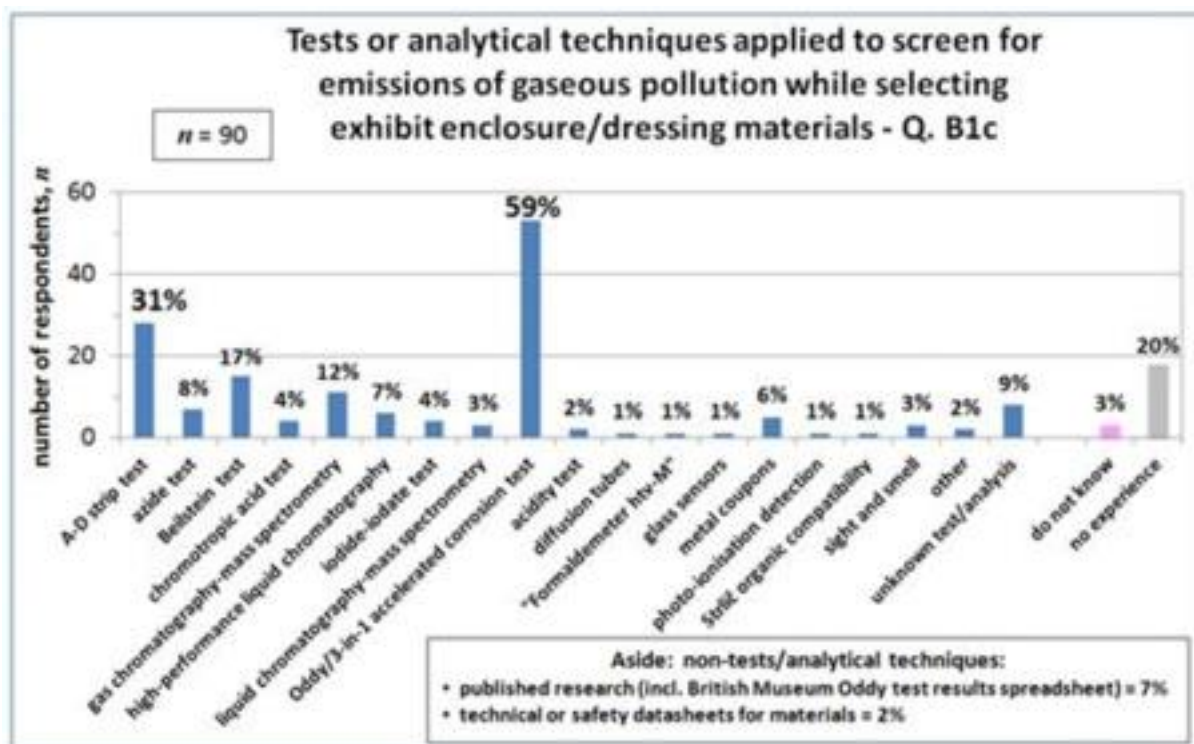


Abb.10: Übersicht und Vergleich der zur Detektion im musealen Zusammenhang aktuell verwendeten Analyse- und Testverfahren (Quelle: James Crawford, University of Warwick¹⁴)

¹⁰ Als ein Beispiel wäre Formaldehyd bzw. Ameisensäure zu nennen. Ihre korrosive Wirkung auf Blei, bei der weiße Formiate gebildet werden, konnte durch die Analyse von Korrosionsprodukten schon mehrfach nachgewiesen werden. Formaldehyd wurde in der Vergangenheit auch für die Gerbung von Leder (Proteinen) verwendet. Die Verwendung von Formaldehyd emittierenden Materialien im Zusammenhang mit proteinhaltigen Objekten, z.B. aus Leder, Seide, Keratin etc. in Ausstellung und Depot sollte daher vermieden werden.

¹¹ Blei ist ein giftiges Schwermetall. Bei der Verarbeitung entstehen gesundheitsschädigende Stäube und/oder Dämpfe sowie umweltschädlicher Abfall. Die Verarbeitung und Nutzung unterliegt strengen Sicherheitsauflagen und entstehender Abfall muss speziell entsorgt werden.

¹² TSUKADA et al 2012, S. 1; GREEN & THICKETT 1993, S. 261; GREEN & THICKETT 1995, S. 145

¹³ Laut einer Umfrage, die James Crawford, University Warwick, im Rahmen seiner Dissertation hauptsächlich in Einrichtungen im englischsprachigen Raum durchführte, findet der Indikatorstest nach *Oddy* mit 59% die höchste Verwendung unter den Befragten. Im Vergleich dazu kommt die instrumentelle Analytik deutlich weniger zum Einsatz, u.a. 12% GC-MS und 7% HPLC.

¹⁴ Laut einer aktuellen Umfrage, die James Crawford, University Warwick im Rahmen seiner Dissertation hauptsächlich in englischsprachigen Einrichtungen durchführt, findet der Indikatorstest nach *Oddy* mit 59% die höchste Verwendung unter den

Aufgrund dieser hohen Verbreitungs- und Einsatzzahlen des *Oddy*-Tests sowie um seine Reproduzierbarkeit und damit seine grundsätzliche Aussagekraft zu steigern, wurde seit der Einführung in den 1970er Jahren mehrfach versucht, den Test zu vereinheitlichen¹⁵. Der Erfolg dieser Bemühungen war bisher jedoch begrenzt. Zwar konnte durch die Einführung harmonisierter Richtlinien die Reproduzierbarkeit verbessert werden, offensichtlich reichte dies jedoch nicht aus, um die Verbreitung und flächendeckende Anwendung des *Oddy*-Tests weiter zu erhöhen. Dies bestätigte auch eine, von der HTW Berlin im Jahr 2012 durchgeführte Befragung zum Einsatz und zur Durchführung des *Oddy*-Tests in deutschsprachigen Museen sowie ein anschließender Workshop. Demnach folgt die überwiegende Zahl der NutzerInnen nicht den harmonisierten Richtlinien. Vielmehr wird die Testdurchführung den individuellen Bedürfnissen angepasst¹⁶. Diese Erkenntnisse wurden im Jahr 2016 durch eine weitere britische Umfrage an 40 Institutionen bestätigt. Sie ergab, dass zum Zeitpunkt der Befragung 22 unterschiedliche Versionen des *Oddy*-Tests Anwendung fanden¹⁷.

Bei einer solchen Vielfalt von Protokollen zur Testdurchführung, sind keine reproduzierbaren und vergleichbaren Ergebnisse zu erwarten. Fehlende Reproduzierbarkeit und damit Vergleichbarkeit der Ergebnisse beschädigen aber die Glaubwürdigkeit des *Oddy*-Tests und bewirken, dass sein Potential, nämlich möglichst vielen Museen und Sammlungen einen langfristigen und nachhaltigen Kulturgüterschutz zu ermöglichen, nicht ausgeschöpft wird.¹⁸

3. Projektrahmen - Forschungsschwerpunkte

Wie in Kapitel 2 dargestellt, weist der *Oddy*-Test somit grundlegende Probleme auf, die im Rahmen des DBU geförderten Projekts „Der vereinfachte Indikatorrest *VOC-tracker* in der modellhaften Anwendung und Erprobung am Beispiel dreier naturkundlicher Museen und Sammlungen“ (MAT-CH) bearbeitet und gelöst werden sollten:

1. Das Test-Equipment und die Durchführung sind uneinheitlich
2. Die Testergebnisse sind schwer reproduzierbar und kaum vergleichbar
3. Die Auswertung der Testergebnisse ist subjektiv
4. Der Umgang mit dem Material und Equipment des Tests ist problematisch und nicht nachhaltig

Hieraus ergaben sich die drei Arbeitsschwerpunkte/Ziele des Projektes MAT-CH:

1. Entwicklung und Anwendung einheitlicher Reaktionsbehälter;
2. Entwicklung und Anwendung nachhaltiger Indikatoren, möglichst automatisiert hergestellt;
3. Entwicklung und Anwendung einer objektiven Ergebnisauswertung.

Bisherige Versuche den Test zu optimieren sind nach Meinung der Autorinnen auch daran gescheitert, da die Kosten das maßgebliche Kriterium waren. Dahinter stand die Überzeugung, dass auch mit nur kleinen Budgets ausgestattete Museen und Sammlungen die Vorteile des Tests nutzen können sollten. Die notwendigen grundlegenden Änderungen im Testaufbau, ohne die eine wirkliche Vereinheitlichung und Vereinfachung des Tests nicht zu erreichen sind, können ohne eine minimale Kostensteigerung jedoch nicht realisiert werden. Vor diesem Hintergrund

musealen Nutzern, noch vor AD-Strips (31%), dem Beilsteintest (17%) und der instrumentellen Analytik, wie GC-MS und HPLC (12 bzw. 7%).

¹⁵ GREEN & THICKETT 1995, S. 149-152; LEE & THICKETT 1996, S.14-17; BAMBERGER et al. 1999, S. 86-89; ROBINET & THICKETT 2003, S. 263-268; LEE & THICKETT 2004, S. 13-16; SHENG WANG et al 2009, S. S. 138-153; TSUKADA et al. 2012, S. 1-7; CHEN et al 2008, S. 287-297; STRLIC et al 2010, S. 78-86

¹⁶ Unpubl. Umfrage Hildegard Heine & Alexandra Jeberien, HTW Berlin 2012

¹⁷ THICKETT 2016

¹⁸ GREEN & THICKETT 1995, S. 145-152

war es daher wichtig, das Preis-Leistungsverhältnis auf einem vertretbaren und vermittelbaren Niveau zu halten.

3.1 Reaktionsbehälter

In der aktuellen Literatur zum *Oddy*-Test finden sich sehr unterschiedliche Angaben über die zu verwendenden Reaktionsbehälter und Verschlussmechanismen. So kommen gläserne Reagenzbehälter diverser Größen und Volumina, die mit verschiedenen kunststoffhaltigen oder gläsernen Stopfen verschlossen werden, zum Einsatz. Auch Kunststoffbehältnisse, die ebenfalls unterschiedliche Formen und somit Volumina aufweisen, werden verwendet¹⁹. Darüber, ob und wie oft die Reaktionsbehälter wieder verwendbar sind bzw. wie sie gereinigt werden, besteht ebenso wenig Einigkeit. Das momentan am häufigsten zum Einsatz kommende Equipment wurde von ROBINET und THICKETT im Jahr 2003 beschrieben; es umfasst zudem ein detailliertes Durchführungsprotokoll²⁰.

Die fehlende Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Ergebnisse des *Oddy*-Tests beruht in erheblichem Maße auf dem Einsatz sich unterscheidender Reaktionsbehälter, die je nach Materialeigenschaft und Dimension die Reaktionsabläufe des Tests beeinflussen. Die verschiedenen Verschlussmöglichkeiten führen zudem zu einem unkontrollierten Wasserverlust während des Tests. Außerdem bergen einige Behälter oder Verschlüsse (z.B. Silikonstopfen, PE-Kunststoffbehälter) die Gefahr, selbst zu emittieren oder während des Tests Emittenten aus den Prüfmaterialien aufzunehmen.

Anforderungen

Der standardisierte Reaktionsbehälter sollte daher folgende Merkmale besitzen:

- chemisch inerte Materialien (z.B. Quarz-Glas, Keramik)
- temperaturbeständig, dampfdicht und alterungsstabil
- Platz für drei bis vier Indikatoren
- integriertes Wasserreservoir
- integriertes Adsorberreservoir
- einfach zu handhaben und gut zu reinigen
- wiederverwendbar
- kosteneffizient

3.2. Indikatoren

Beim aktuellen *Oddy*-Test kommen Indikatoren aus hochreiner (99,9%) Silber-, Kupfer- und Bleifolie zum Einsatz. Die Verwendung von massiven Metallindikatoren ist jedoch wenig nachhaltig und stellt einen erhöhten Kostenfaktor dar. Erschwerend kommt hinzu, dass die Metallindikatoren nicht wieder verwendbar sind, selbst wenn das Metall unbeeinträchtigt erscheint. Die Testindikatoren für eine Wiederverwendung zu reinigen wäre mit hohem Kostenaufwand verbunden. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass trotz, oder gerade aufgrund der Reinigung Rückstände oder Substanzen auf der Oberfläche verbleiben, die die Reaktion der Indikatoren beim nächsten Testdurchlauf verfälschen.

Weiterhin ist es zunehmend schwierig Hersteller/Zulieferer/Händler zu finden, die für eine immer gleichbleibend Qualität (Reinheit, Stärke, Zuschnitt) der massiven Metallfolien durch

¹⁹ BAMBERGER et al. 1999, S. 87, ROBINET & THICKETT 2003, S. 266; METROPOLITAN MUSEUM OF ART: http://www.conservation-wiki.com/w/images/3/35/20171116_OT_Met_Oddy_Protocol.pdf, abgerufen am 16.2.2019; RATHGEN FORSCHUNGLABOR BERLIN: https://www.smb.museum/fileadmin/website/Institute/Rathgen-Forschungslabor/02_Forschung/01_Forschungsergebnisse/Oddy_Test_Ablauf_und_Bewertung.pdf, abgerufen am 16.2.2019; KUNSTHISTORISCHES MUSEUM WIEN, freundl. mündl. Mitteilung Fr. Dipl. Ing. S. Stanek

²⁰ ROBINET & THICKETT 2003, S. 266-267

regelmäßige Prüfungen und Zertifikate garantieren können. Daher ist kaum noch sicherzustellen, dass immer das gleiche Ausgangsmaterial für die Indikatorherstellung vorliegt.

Aktuell ist die Herstellung der Indikatoren für den *Oddy*-Test aufwendig, da alle notwendigen Schritte vom Anwender manuell durchgeführt werden müssen. Diese vom subjektiven Empfinden und den individuellen Fähigkeiten geleitete Bearbeitung beeinflusst jedoch in erheblichem Maße die Beschaffenheit der Indikatoren, insbesondere die der Oberfläche, was sich wiederum auf deren Reaktivität auswirkt. In welchem Ausmaß dies geschieht, ist kaum erforscht, dass es geschieht, zeigt aber die schwierige Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Testergebnisse zu denen die Anwender kommen²¹.

Anforderungen

Um den Umgang mit den Metallressourcen nachhaltiger zu gestalten, sollten innerhalb des Projektes MAT-CH Indikatoren entwickelt werden, die aus einem umweltschonenden Trägermaterial plus einer dünnen, metallenen Beschichtung bestehen. Hierdurch könnte der Rohstoffverbrauch (und die Kosten) des Indikatortest minimiert und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Testergebnisse erhöht werden. Möglicherweise ließe sich somit auch die Laufzeit des Tests, derzeit 28 Tage, verkürzen, da zu erwarten ist, dass die dünnen Metallbeschichtungen schneller reagieren als die dickeren, massiven Metallfolien.

Die Metallbeschichtungen (Silber, Kupfer und Blei) der standardisierten Indikatoren sollten so ausgeführt sein, dass keine weitere Bearbeitung, wie eine Reinigung notwendig ist. Sie müssen daher folgende Anforderungen erfüllen:

- keine Abweichungen im Reinheitsgrad
- keine Abweichungen der Stärke / Dimension
- keine Abweichungen der Oberflächenbeschaffenheit
- reaktiv
- gebrauchsfertig
- umweltschonend und nachhaltig
- kosteneffiziente Fertigung

3.3 Auswertungsverfahren

Die Reaktionen der Testindikatoren werden beim *Oddy*-Test durch die Anwender selbst visuell ausgewertet. Das ist einerseits von Vorteil, weil keine Analytik oder wissenschaftliches Fachpersonal notwendig ist. Gleichzeitig erfolgt diese Art der Bewertung von Oxidations- und Korrosionsprodukten durch den Anwender auf rein subjektiver Basis, was neben den unterschiedlichen Reaktionsbehältern und den manuell hergestellten Indikatoren einen weiteren maßgeblichen Faktor für die geringe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse darstellt.

Demnach beschäftigte sich der dritte Arbeitsschwerpunkt des MAT-CH Projektes, parallel zur Standardisierung des Equipments, mit der Entwicklung einer objektiven Auswertungsmethode um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Testergebnisse weiter zu verbessern.

Anforderungen

Die standardisierte Auswertungsmethode sollte in erster Linie zu reproduzierbaren und vergleichbaren Testergebnissen führen. Mit einer steigenden Zahl verlässlicher Testergebnisse werden zudem nicht nur grundsätzlich weniger Tests notwendig, sondern wird auch der Aufbau einer Datenbank möglich. Dies stärkt sowohl die Nachhaltigkeit des Testverfahrens als auch die

²¹ GREEN & THICKETT 1995, S. 145-152

Verbreitung. Folgende Anforderungen muss das standardisierte Auswertungsverfahren somit erfüllen:

- objektiv in der Bewertung
- reproduzierbar in den Ergebnissen
- einfach in der Anwendung
- kosteneffizient in der Nutzung

4. Entwicklung und Herstellung von MAT-CH - Methodisches Vorgehen

4.1. Reaktionsbehälter

4.1.1 Stand der Technik

Die bisher verwendeten Reaktionsgefäße bestehen entweder aus Glas (Kalknatronglas, z.B. AR-GLAS® oder Borosilikatglas, z.B. DURAN® oder PYREX®) oder aus Kunststoff, meist Light Density Polyethylene (LDPE). Bei Behältern aus Glas erfolgt der Verschluss mit einem Schliffstopfen aus Glas, der nach Normschliff gefertigt ist. Um den Verlust von Wasser während des Tests zu vermindern, wird der Übergang von Behälter zu Glas i.d.R. mit TEFLON®-Band oder mit Schrumpfschlauch abgedichtet. Gleichzeitig soll so verhindert werden, dass der Stopfen durch den unter den Testbedingungen entstehenden Dampfdruck herausgepresst wird. Bei dem überwiegend verwendeten Standardreagenzglas erfolgt der Verschluss durch einen Silikonstopfen. Hier muss das Reagenzglas oftmals von oben beschwert werden, um ein unkontrolliertes Herausspringen der Stopfen während des Tests zu verhindern. Für Weithalsgefäße wird in der Regel ein Polypropylen-Schraubverschluss mit einer Polytetrafluorethylen (PTFE)-beschichteten Dichtung verwendet.

Ein grundlegendes Problem aller bisher zur Anwendung kommenden Reaktionsbehälter ist, dass sie aufgrund ihrer Formenvielfalt unterschiedliche Volumina besitzen, so dass die für die Indikatorreaktion notwendige Wassermenge nicht genau festgelegt werden kann. Zu viel Wasser hat aber eine verstärkte Kondensation und ggf. Aufkonzentration der abgegebenen Schadgase zur Folge, wodurch es zur Verfälschung der Testergebnisse kommen kann. Auch sind die Verschlüsse der verwendeten Reaktionsbehälter mehr oder weniger dampfdurchlässig. Hierdurch kann das Wasser während des Tests unkontrolliert entweichen. Somit können keine kontinuierlichen Testbedingungen gewährleistet werden und die Ergebnisse besitzen im extremsten Fall, d.h. wenn das Wasser schon vor Beendigung des Testdurchlaufs vollständig verdampft ist, keine Aussagekraft mehr.

Ein weiteres Problem ist, das keines der oben benannten Behältermaterialien temperaturstabil und, außer Borosilikatglas, chemisch inert ist. Dies führt weiterhin zu einer Beeinflussung der Ergebnisse. Kunststoffe verändern sich durch die beschleunigte Alterung während der Testbedingungen, d.h. sie verspröden oder bekommen Risse, über die sie emittierte Substanzen aufnehmen und auch wieder abgeben können²².

Unter Aspekten des Umweltschutzes ist anzumerken, dass Glas eingeschmolzen und somit komplett recycelt werden kann, während selbst hochwertige Kunststoffe wie Tritan® nur eine begrenzte Haltbarkeit besitzen, sich in der Regel nicht komplett recyceln lassen und somit eine dauerhafte Umweltgefahr darstellen.

²² Beispielsweise wurde von den Autorinnen beobachtet, dass die eigentlich milchig weißen Silikonstopfen, die über einen längeren Zeitraum in einer Schublade neben roten Gummistopfen lagerten, sich rot verfärbten.

4.1.2 Der MAT-CH Reaktionsbehälter

Für das Design des neuen MAT-CH Reaktionsbehälters wurden in einer internen Kooperation mit dem Studiengang Industrial Design der HTW Berlin eine Reihe von Entwurfszeichnungen erstellt. Die Umsetzung erfolgte mit einer Fachfirma für die Bearbeitung von Laborglas, mit der die Entwürfe zunächst unter materialtechnischen Aspekten diskutiert wurden. Im Anschluss konnten mehrere Prototypen produziert werden, die mittels verschiedener Tests im Labor evaluiert wurden. Auf diese Weise wurde das Design fortlaufend optimiert bis das Aussehen des neuen MAT-CH Reaktionsbehälters feststand.



Abb. 11: MAT-CH Reaktionsbehälter, Einsatz mit Dichtungen (li), geschlitzten Haken (mi) und Glasreservoirs (re)



Abb.12: Detail Einsatz, eingehängte Indikatoren

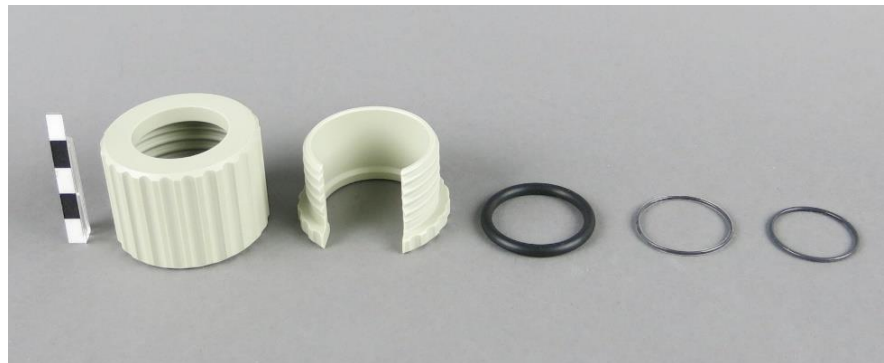


Abb.13: PP-Schraubverschluss (zweiteilig), EPDM-Pufferring (1x) und Dichtungsringe aus FEP-ummanteltem Fluorkautschuk (2x)



Abb.14: Bestückter MAT-CH Reaktionsbehälter, offen



Abb.15: Bestückter MAT-CH Reaktionsbehälter, verschlossen

Der MAT-CH Reaktionsbehälter besteht aus zwei Teilen, einer zylindrischen Glashülle und einem mobilen Einsatz (Abb. 11, 14 und 15). Beide werden aus Borosilikatglas hergestellt²³. Der Einsatz des Reaktionsbehälters weist einen Innenstab sowie einen Stopfen auf, letzterer ist mit zwei Hochleistungsdichtungen²⁴ versehen (Abb. 11). Der Innenstab hat im oberen Bereich drei angeschmolzene, geschlitzte Haken zum Aufhängen der Indikatoren (Abb. 12), im unteren Bereich schließt er mit zwei angeschmolzenen Glasstutzen ab. Davon ist einer für Wasser, der andere optional für die Zugabe von Sorbentien, z.B. Aktivkohle oder Tenax vorgesehen, über das die von der Materialprobe emittierten Substanzen bei Bedarf analysiert werden können²⁵. Der zugehörige Verschluss besteht aus einem zweiteiligen Schraubverschluss aus Polypropylen (PP) mit einem Pufferring²⁶. Zusammen mit den Dichtungen sorgt er für eine maximale Dampfdichtigkeit des Behälters (Abb. 13).

4.2 Indikatoren

4.2.1 Stand der Technik

Die im *Oddy*-Test verwendeten Indikatoren werden vom Anwender manuell aus massiven Metallfolien hergestellt. Das heißt, die Folien müssen per Hand angerissen, mechanisch gereinigt/aufgeraut, geschnitten, nass nachgereinigt und getrocknet werden, was sehr zeitaufwendig ist. Noch bedeutsamer ist jedoch, welche negativen Auswirkungen die manuelle Herstellung der Indikatoren auf die Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Testergebnisse hat. Daher wurde nach einem automatisierten Herstellungsverfahren gesucht, das es ermöglicht, standardisierte Indikatoren auf nachhaltige Weise und in Serie zu produzieren. Dafür bieten sich in erster Linie Beschichtungsverfahren an, bei denen ein inertes und temperaturbeständiges Trägermaterial (z.B. Glas, Keramik) mit einer dünnen Metallschicht versehen wird. Aufgrund von Forschungsergebnissen ist anzunehmen, dass die Nutzung solcher dünner Schichten nicht nur erhebliche messtechnische Vorteile hätte (beispielsweise hinsichtlich der Sensorempfindlichkeit, Reaktionszeit sowie Reproduzierbarkeit der Messergebnisse), sondern auch die Durchführung des Tests vereinfachen würde. Weitere Vorteile sind eine hohe und gleichbleibende Qualität durch einheitliche Produktionsbedingungen sowie die Möglichkeit, die Indikatoren zu recyceln²⁷. Zudem besteht die berechtigte Hoffnung einen nachhaltigeren Umgang mit den sich verknappenden und dadurch immer teuer werdenden Metallressourcen zu etablieren.

Als Entwicklungspartner wurde das Fraunhofer FEP (Elektronenstrahl und Plasmatechnik) ausgewählt, das große Erfahrung mit verschiedenen Verfahren der Oberflächenbeschichtung, wie der Elektronenstrahl-Verdampfung, der Kathodenzerstäubung sowie der Plasma-Polymerisation durch Ionen unterstütztes Aufdampfen besitzt²⁸. Außerdem hatte das FEP schon im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Herstellung eines Emissionsdatenlogger²⁹ zu metallbedampften Indikatoren geforscht.

Der intensiv geführte Diskurs über Vor- und Nachteile, Machbarkeit, Nachhaltigkeit und Kosteneffizienz der verschiedenen Verfahren ergab jedoch, dass die Herstellung metallbeschichteter

²³ Borosilikatglas zeichnet sich durch besonders hohe Korrosions- und Temperaturbeständigkeit, einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten sowie katalytische Unwirksamkeit (Inertheit) aus. Zudem hat es eine glatte, porenfreie Oberfläche, ist transparent, wiederverwendbar und durch Einschmelzen vollständig recyclebar.

²⁴ Bei den Dichtungen handelt es sich um O-Ringe, die aus einem Kern aus Hochleistungsfluorkautschuk mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit bestehen. Die Ummantelung ist aus Fluorethylenpropylen (FEP) und beständig gegenüber konzentrierten Säuren und Laugen, pflanzlichen und tierischen Ölen, Silikonen und allen polaren Medien. FEP ist zudem witterungs-, alterungs- sowie ozonbeständig und besitzt eine außerordentlich große Abriebfestigkeit.

²⁵ vgl. BEINER et al 2015

²⁶ Der Pufferring besteht aus einem O-Ring aus peroxidisch vernetztem Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk (EPDM). EPDM ist witterungs-, alterungs- und ozonbeständig sowie chemisch beständig gegen polare Medien, Säuren und Laugen. Außerdem besitzt EPDM eine hohe thermische Beständigkeit.

²⁷ freundl. mündl. Mitteilung von Dr. B. Scheffel, Fraunhofer FEP

²⁸ <https://www.fep.fraunhofer.de/de/Leistungsangebot/technologien.html>, abgerufen am 1.12.2018

²⁹ https://www.fep.fraunhofer.de/content/dam/fep/de/documents/Presse_Medien_JB/2012/Pressemitteilung_04_2012_DE.pdf; Final Report Summery MUSECORR https://www.institut-corrosion.fr/?page_id=336&lang=en, abgerufen am 1.12.2018 und https://cordis.europa.eu/result/rcn/54572_en.htmlMusecorr, abgerufen am 1.12.2018

Indikatoren zwar möglich, aber trotz der vorliegenden Erfahrung eine Vielzahl weiterer zeit- und kostenintensive Versuchsreihen notwendig wären, um MAT-CH Indikatoren mit einem Beschichtungsverfahren herzustellen. Leider bot die Projektlaufzeit einen derartigen zeitlichen Rahmen nicht; auch die finanziellen Bedingungen ließen sich nicht annähern.

4.2.2 Die MAT-CH Indikatoren

Im Hinblick auf die Projektplanung und das dafür zur Verfügung stehende Budget rückten somit wieder Überlegungen in den Vordergrund, wie eine nachhaltige serielle Herstellung standardisierter Indikatoren aus massiven Metallfolien gelingen könnte. Alle bisher manuell durchgeführten Schritte sollten weitgehend automatisiert werden. Dafür musste zuerst für jeden der sechs Einzelschritte der Fertigung, also Zuschnitt, Reinigung, Spülen, Trocknen, Vereinzeln und Verpacken, eine geeignete individuelle Lösung gefunden werden. Anschließend wurde überprüft, ob und inwieweit diese sechs Fertigungsschritte gemeinsam in einer einzigen Anlage kombiniert durchführbar sind.

4.2.2.1 Zuschnitt

Für den Zuschnitt der Indikatoren kamen drei Verfahren in die nähere Auswahl:

- Lasern
- Stanzen
- Wasserstrahl-schneiden

Lasern

Als Laserschneiden oder *-strahlen* wird das Durchtrennen von Feststoffen mittels kontinuierlicher oder gepulster Laserstrahlung durch Materialablation bezeichnet. Das Laserschneiden erlaubt eine schnelle und präzise Fertigung zwei- oder dreidimensionaler Umriss ohne Gratbildung und wenig Schnittverlust und ist beispielsweise auch bei der Herstellung von Kleinserien wirtschaftlich. Es ist für eine Vielzahl von Materialien geeignet, allerdings müssen die Parameter, wie Wellenlänge, mittlere Leistung, Pulsenergie und Pulsdauer der Applikation entsprechend angepasst werden. Dabei bestimmen in erster Linie Pulsdauer und Bestrahlungsstärke den mikroskopischen Abtragmechanismus und die thermischen Effekte. Hauptsächlich kommen zwei Verfahren zum Einsatz: das Gaslasern (meist CO₂-Laser) und das Festkörperlasern (nd:YAG-Laser, Faserlaser)³⁰.

Anfragen bei mehreren Spezialfirmen ergaben jedoch, dass das Laserstrahlen für die Herstellung der MAT-CH Indikatoren kein geeignetes Verfahren darstellt. Zwar kann für den Zuschnitt guter Wärmeleiter, wie Kupfer und Silber, die zudem auch noch stark reflektieren statt eines CO₂-Lasers ein nd:YAG-Laser oder Faserlaser eingesetzt werden. Da das Laserstrahlschneiden in der Regel für die Herstellung von zwei- und dreidimensionalen Umrissen aus größeren Abmessungen genutzt wird, ist die Anlagentechnik aber so ausgelegt, dass es möglichst wenig Auflagepunkte gibt. Kleinteile, wie die MAT-CH Indikatoren würden durch die Auflagegitter der meisten Anlagen fallen.³¹ Außerdem weigerten sich alle angefragten Firmen, wegen bestehender Arbeitsschutz- und Umweltschutzauflagen Bleifolie zu verarbeiten.³²

Stanzen

Beim Stanzen können zweidimensionale Teile aus unterschiedlichen verschiedenen flexiblen oder starren Werkstoffen (Bleche, Pappen, Textilien usw.) mit einer Presse oder auf Schlag und

³⁰ vgl. hierzu: <https://de.wikipedia.org/wiki/Laserschneiden>, abgerufen am 16.8.2018

³¹ freundl. mündl. Mitteilung Hr. Dipl. Ing. G. Hessel, LKM GmbH, Berlin vom 29.6.2016

³² vgl. Anmerkung 11

einem Schneidwerkzeug gefertigt werden. Das dabei verwendete, spanlose Trennverfahren wird als *Scherschneiden* bezeichnet. Stanzwerkzeuge bestehen aus einem Stempel, der die Innenform darstellt, und einer Matrize, mit einer entsprechenden Auspaarung.³³ Es wird manuelles Stanzen und CNC-Stanzen unterschieden. CNC-Stanzen wird meist für die Fertigung von Kleinserien eingesetzt und findet dort Anwendung, wo der Einsatz eines Laserverfahrens unwirtschaftlich oder technisch unmöglich ist.³⁴

Die MAT-CH Indikatoren zu stanzen, wäre grundsätzlich eine geeignete Herstellungsmethode, unter anderem weil es sich um einen mechanischen Fertigungsprozess bei Raumtemperatur handelt. Die chemische Struktur des Materials bleibt erhalten. Auch unerwünschte Verformungen des Werkstücks oder eine Oxidation der Oberflächen werden somit vermieden. Allerdings entsteht beim Stanzen von Metall in der Regel ein Grat dessen Beseitigung möglicherweise einen weiteren Arbeitsschritt notwendig macht. Zudem ist die Herstellung einer Matrize aufwendig und teuer. Dadurch ist das Stanzen, insbesondere für die Produktion von Kleinserien wie dem MAT-CH Indikator, im Vergleich zum Lasern und Wasserstrahlschneiden kostenintensiver. Alle angefragten Firmen gaben zudem an, dass Bleifolie sich keineswegs gut stanzen ließe. Die Stanze könne bei einem so weichen Material, dass zudem zum Schmieren neigt, keine sauberen Umrisse erzeugen. Die Außenkanten der Kleinteile würden gequetscht und die Indikatoren vermutlich in der Matrize hängen bleiben. Letztlich gaben aber auch hier für die meisten Firmen Sicherheitsbedenken den Ausschlag. Man fürchtete sowohl die aufwendigen Arbeitsschutz- und Umweltschutzauflagen sowie eine Kontamination der Auflageflächen, Stempel und Matrizen.³⁵

Wasserstrahlschneiden

Beim Wasserstrahlschneiden werden zwei- oder dreidimensionalen Werkstücke lediglich mittels Wasser (Reinwasserschneiden) beziehungsweise mit einem zugesetztem Abrasiv (z.B. Sand) unter hohem Druck geschnitten. Die Verfahrensparameter sind Pumpendruck, Düsenabstand, Düsendurchmesser und Vorschubgeschwindigkeit. Sie bestimmen den Energieeintrag, die Oberflächengüte der Schnittkanten und die Produktivität. Falls dem Strahl Abrasivmittel zugesetzt werden ergeben sich weitere Parameter, wie die Feststoffart (Härte), die Körnung, der Massenstrom, der Fokaldurchmesser und die Fokallänge. Die zugesetzten Abrasive verursachen eine breiteren Schnittfuge, erhöhen jedoch das Trennvermögen.

Verformungen der Werkstücke durch hohe Temperaturen oder eine Oxidation der Oberflächen sind beim Wasserstrahlschneiden ausgeschlossen. Es wird daher bevorzugt eingesetzt, wenn die zu bearbeitenden Werkstoffe temperaturempfindlich sind. Zudem lassen sich im Gegensatz zum Laser mit dem Wasserstrahl auch stark reflektierende Werkstoffe, wie Silber oder Kupfer gut schneiden. Mit dem feinen Strahl können filigrane und komplexe Konturen mit hoher Maßgenauigkeit geschnitten werden (Abb. 17).

Das Verfahren ist sehr umweltfreundlich, da alle beteiligten Komponenten (Wasser, Sand) umweltverträglich sind und das gereinigte Wasser im Kreislauf wiederverwendet wird. Zudem entstehen keine die Gesundheit gefährdende Schleifstäube oder toxische Gase. Das bedeutet, dass keine besonderen Sicherheitsauflagen beachtet werden müssen. Allerdings sollte auf eine umweltgerechte Schlamm Entsorgung geachtet werden.

Als nachteilig können sich eventuell die leicht schrägen Schnittkanten erweisen, welche die Form- und Lagetoleranzen der Indikatoren negativ beeinflussen sowie die Bildung eines feinen Grates, dessen Entfernung einen weiteren Arbeitsschritt notwendig macht.³⁶

Ergebnis

Von den drei in Frage kommenden mechanischen Trennmethode (Lasern, Stanzen, Wasserstrahlschneiden) erwies sich das Wasserstrahlverfahren als einzig mögliche Methode um

³³ vgl. hierzu [https://de.wikipedia.org/wiki/Stanzen_\(Verfahren\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Stanzen_(Verfahren)): abgerufen am 17.8.2018

³⁴ vgl. hierzu <https://de.wikipedia.org/wiki/Stanzmaschine>: abgerufen am 17.8.2018

³⁵ freundl. mündl. Mitteilung Lejeune-Jung A., Knabe & Co, Berlin

³⁶ vgl. hierzu <https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstrahlschneiden>: abgerufen am 17.8.2018

aus allen drei Metallen (Ag, Cu, Pb) standardisierte Indikatoren von hoher Qualität, in nachhaltig, ökologisch vertretbarer und kosteneffizienter Weise zu fertigen.³⁷ Darüber hinaus konnte mittels eines veränderten Formats der MAT-CH Indikatoren, deren Abmessungen von 10 x 35mm (*Oddy-Test*) auf 10 x 20mm (MAT-CH) verringert werden (Abb. 16). Somit reduziert sich zwar der Verbrauch an Rohmetall noch nicht, kann aber immerhin gleich gehalten werden. Beim Wasserschneiden bleibt am Rand der Indikatoren ein feiner Grat stehen, der aber weder das Testergebnis noch die Auswertung beeinflusst (Abb. 18).



Abb.16: Format der Cu-Indikatoren Oddy-Test (li) und MAT-CH (re)



Abb. 17: Wasserstrahlzuschnitt

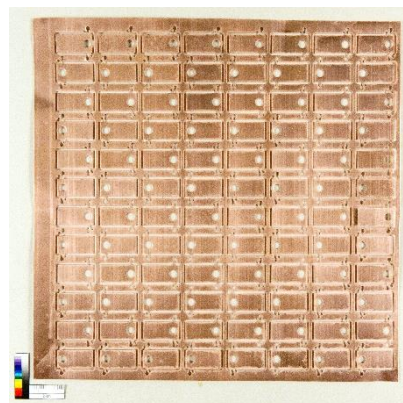


Abb. 18: Geschnittenes Kupfer-Indikatorgitter

4.2.2.2 Reinigung

Lösungen für eine automatisierte Reinigung der Indikatoren zu finden, erwies sich ebenfalls als problematischer als zuerst angenommen. Aufgrund der bei dem Prozess entstehenden toxischen Stäube spielen Arbeitssicherheit und Umweltauflagen eine noch wichtigere Rolle als bei dem Zuschnitt der Indikatoren.

Nach intensiver Recherche und Expertengesprächen wurden für den mechanischen Reinigungsprozess verschiedene Verfahren empirisch getestet, ob und inwieweit sie zum einen die auf den Indikatorfolien vorhandenen natürlichen Oxidschichten sowie mögliche organische Rückstände entfernen können. Auch sollte die Methode die Oberfläche möglichst gleichmäßig strukturieren und der natürliche Oberflächenglanz bis zu einem gewissen Grad erhalten bleiben. Ein weiteres Ziel war es, eine Reinigungsmethode zu finden, die wie das Trennverfahren nachhaltig, ökologisch vertretbar und kosteneffizient ist.

Vier Verfahren kamen in die nähere Wahl:

- Nassbürsten
- Mikrofeinstrahlen
- Lasern
- Niederdruckplasma
- Glasfaserbürsten

Nassbürsten per Bürstenwalzen

Das Bürsten ist ein Verfahren zum Reinigen/Anrauen von Oberflächen. Die Methode ähnelt der bisher für die manuelle Reinigung der Indikatoren angewandten Methode des Abbürstens mit einem Glasfaserstift. Hier wird sie automatisiert und unter Verwendung fest einstellbarer Parameter eingesetzt. Das Bürsten findet beispielsweise in der Elektronik bei der Herstellung von Leiterplatten Verwendung. Dabei wird die Leiterplatte in eine Durchlaufanlage geschoben. Durch das Einstellen der Höhe zwischen den Bürstenwalzen und dem Auflagetisch wird über die Andrucksteuerung die Rautiefe geregelt, d.h. die Menge des von der Oberfläche abgenommen

³⁷ Die Produktion der Indikatoren übernahm die Fa. AquaCut GmbH, Berlin

Materials, die vom Pressdruck der Bürste auf die Leiterplatte abhängt.³⁸ Zugeführtes Wasser dient bei dem Prozess als Kühl- und Spülmittel (Nassbürsten). Die verwendeten Walzenbürsten bestehen in der Regel aus Kunststofffasern, die mit einem Schleifmittel aus Siliziumkarbid und einem Bindemittelgemisch aus Phenolharz und Nylon-Gemisch versehen sind.³⁹ Mit der Methode können Schichten im μ -Bereich gleichmäßig von der Metalloberfläche entfernt werden.

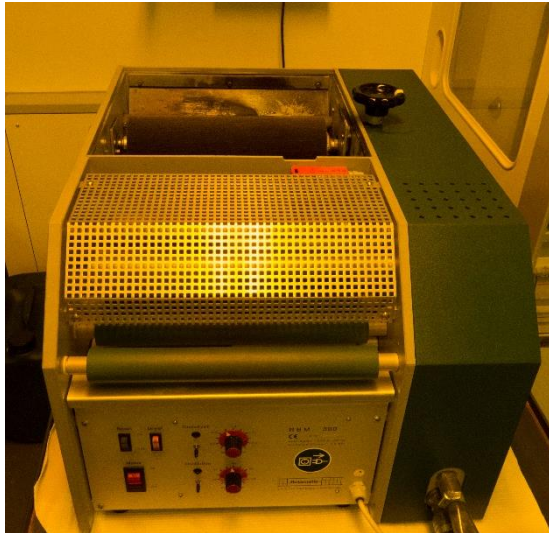


Abb. 19: Bürstenwalze RBM 300⁴⁰

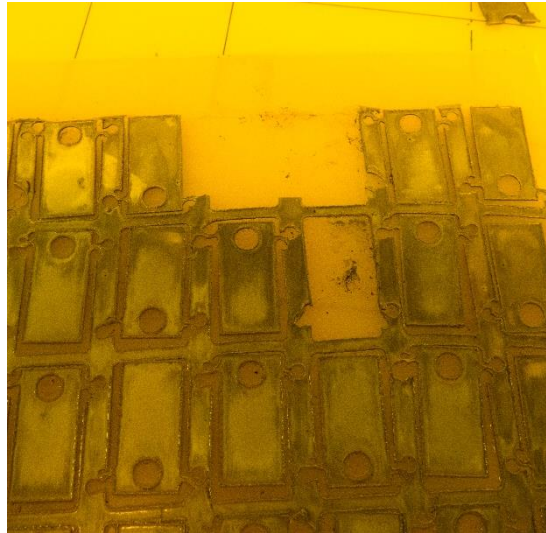


Abb.20: Blei-Indikatorgitter während der Reinigung

Leider erwies sich das Verfahren als nicht zweckmäßig. Zum einen wurden durch den Druck der Walze, insbesondere bei der weichen Bleifolie, einzelne Indikatoren aus dem Schnittgitter gerissen. Außerdem lösten sich bei dem Schleifprozess immer wieder Partikel des Schleifmittels von den Bürstenwalzen, die im weiterführenden Prozess unter das Schnittgitter mit den darin hängenden Indikatoren gespült wurden. Durch den Druck der Walze wurden diese Partikel dann in die Oberfläche der Indikatoren hineingedrückt, was diese nachhaltig beschädigte und eine Weiterverwendung ausschloss.

Mikrofeinstrahlen

Beim Mikrofeinstrahlen werden Strahlmittel mit hoher Geschwindigkeit (bis zu 160 m/s) auf die Werkstücke gelenkt. Das Verfahren wird für das Reinigen, Freilegen, Aufrauen, Verdichten oder auch Mattieren von Oberflächen zumeist aus Metall genutzt. Die notwendige Energie liefern Druckluft, Druckflüssigkeiten, elektrostatische oder elektromagnetische Felder sowie Schleuderräder. Das Bearbeitungsergebnis hängt neben dem Anlagentyp und den Einstellungsparametern im Wesentlichen von der Art des ausgewählten Strahlmittels ab. Besonders häufig kommen mineralische Strahlmittel, wie Keramik und Glas, Granatsand und alle Sorten von Korund (Aluminiumoxid Al_2O_3) zum Einsatz. Aber auch synthetische (Kunststoffe) oder pflanzliche Strahlmittel (Kork, Nussschalen) finden Verwendung, letztere vor allem wenn die Objektoberfläche besonders schonend behandelt werden soll. Bei den mineralischen und synthetischen Strahlmitteln haben die einzelnen Partikel fast immer eine vieleckige Form mit scharfen Kanten. Nur Keramik- und Glasperlen kommen auch in kugelförmiger Form vor.⁴¹

Um herauszufinden, ob sich das Mikrofeinstrahlen zum Reinigen/Aufrauen der MAT-CH Indikatoren eignet, wurden Versuche mit verschiedenen Strahlmitteln durchgeführt. Zum Einsatz kamen Korund, Glasperlen und Kunststoffgranulat in verschiedenen Korngrößen und Kombinationen. Der Prozess erfolgte halbautomatisch mit unterschiedlichem Druck und Distanz. Rein

³⁸ vgl. hierzu: <https://www.leiton.de/leiterplatten-lexikon-1-b%C3%BCrsten.html>; abgerufen am 21.8.2018

³⁹ freundl. mündl. Mitteilung Bungard Elektronik GmbH&Co.KG

⁴⁰ Anmerkung zu Abb. 19 und 20: Die gelbliche Bildfarbigkeit beruht auf der besonderen Beleuchtung des Labors, die der einer Dunkelkammer entspricht, da dort auch mit lichtsensitiven Lacken gearbeitet wird.

⁴¹ vgl. hierzu: <https://de.wikipedia.org/wiki/Strahltechnik> und <https://de.wikipedia.org/wiki/Strahlmittel>; abgerufen am 21.8.2018

visuell überzeugte eine Kombination aus Korund 280 und Glasperlen 0-50µm. Je nach Strahlmittel konnten die Indikatoren von Oxidschichten befreit werden und wiesen einen seidenmatten Glanz auf. Da der Prozess halbautomatisch ablief blieben die Oberflächen aber inhomogen. Die Untersuchung der gestrahlten Indikatoren mit dem Rasterelektronenmikroskop ergab zudem, dass sich aufgrund des hohen Drucks sowohl Korund- als auch Kunststoffpartikel teilweise in die Oberfläche hineinbohren. Am auffälligsten war dieser Effekt am Blei-Indikator, dem weichsten der drei Metalle (Abb. 21-23).

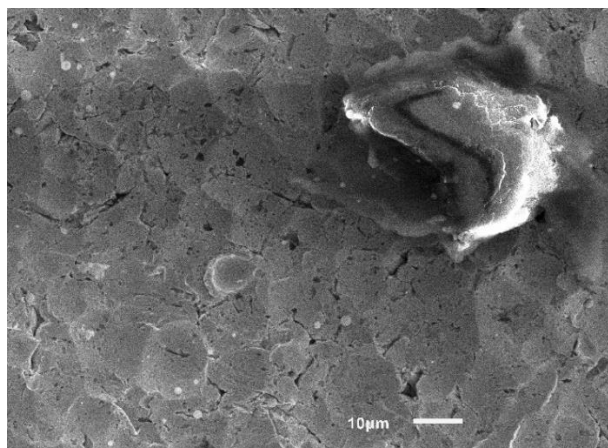


Abb.21: Blei-Indikator nach der Reinigung mit Korund 280 und Glasperlen 0-50µm: rechts im Bild ein Korund-Partikel, der sich in die Oberfläche gebohrt hat. Bei den aufliegenden, sehr kleinen runden Partikeln handelt es sich um Glasperlen. (Die Aufnahme erfolgte durch Nico Roloff⁴², HV1000)

Blei_HF_2

Element	Ord. Z.	Netto	Masse [%]	Masse Norm. [%]	Atom [%]	abs. Fehler [%] (1 sigma)	rel. Fehler [%] (1 sigma)
Blei	82	88987	79.60	97.97	85.57	2.84	3.57
Aluminium	13	2294	1.08	1.33	8.90	0.08	7.83
Natrium	11	787	0.57	0.70	5.53	0.07	12.64
Sum			81.24	100.00	100.00		

Abb. 22: Im EDS ermittelte Quantitäten für Blei, Aluminium (Korund) und Natrium (Glas)

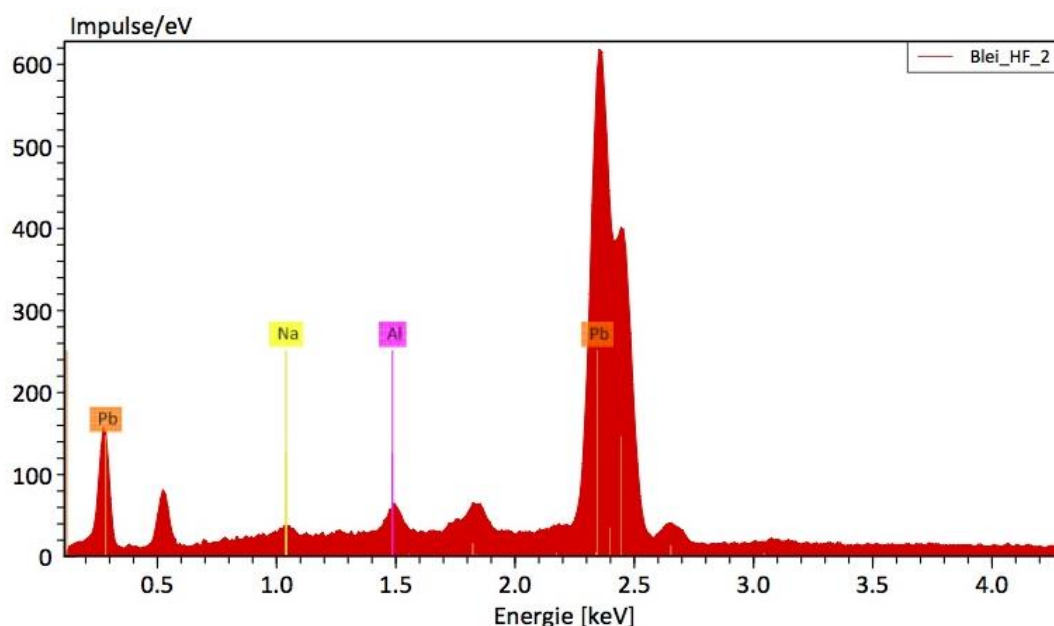


Abb.23: EDS-Spektrum mit Peaks für Blei, Aluminium (Korund) und Natrium (Glas)

⁴² Die Untersuchungen erfolgten mit dem REM Bruker JSM-IT 100 im Studiengang Werkstofftechnik der HTW Berlin, durch Nico Roloff

Das Phänomen ließ sich aber auch an den Silber- und Kupferindikatoren beobachten. Am Kupfer erscheinen insbesondere die eingelagerten Korundpartikel problematisch, da ein hohes Reaktionspotential zwischen Kupfer und Aluminium vorliegt. Zudem kann jegliche auf der Indikatoroberfläche befindliche Fremdschubstanz das Testergebnis verfälschen, so dass das Mikrofeinstrahlen als Standardmethode für die Oberflächenreinigung der MAT-CH-Indikatoren nicht in Betracht kam.

Laser

Um das Laserverfahren für die Reinigung zu testen wurden Silber-, Kupfer- und Bleiindikatoren an eine Spezialfirma weitergegeben, die ebenfalls halbautomatische Tests mit unterschiedlichen Parametern durchgeführte⁴³. Die Oberflächen der Indikatoren wurden durch den Laser leider zu stark strukturiert und nur unregelmäßig gereinigt (Abb.24). Obwohl aller Wahrscheinlichkeit nach Oxidschichten entfernt wurden, konnten sich gleichzeitig neue bilden - wie die braun-gelben Ablagerungen der gelaserten Indikatoren erkennen lassen (Abb.25). Diese ließen sich lediglich durch kräftiges Reiben mit einem Aceton getränkten Wattestäbchen entfernen. Die genauen Zusammenhänge bleiben unklar. Vermutlich handelt es sich um Rückstände vom oberflächennahen Verdampfungsprozess des Silbers. Klar ist jedoch, dass diese Methode, wenn überhaupt, nur mit einer aufwendigen Nachreinigung der Indikatoroberflächen (= Zeit, Kosten) zum Ziel führt.⁴⁴ Zudem besteht die Gefahr, dass im Zuge der Bearbeitung der Bleiindikatoren giftige Dämpfe entstehen, die wiederum besondere Arbeitsschutzmaßnahmen notwendig machen.

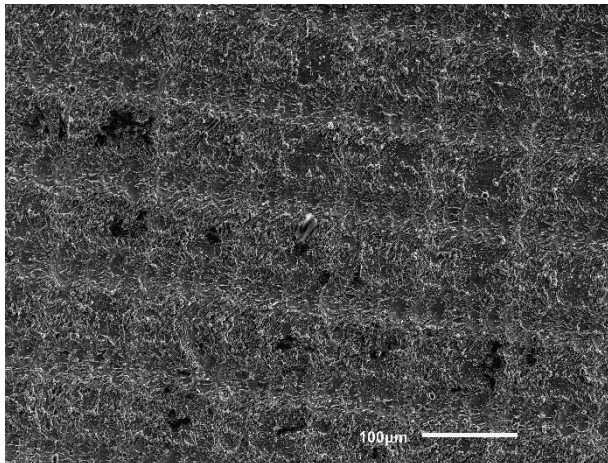


Abb. 24: Gelasertes Blei-Indikator (im REM, HV200)

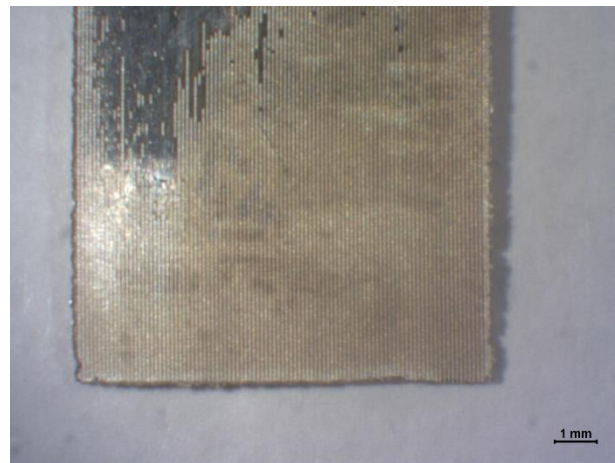


Abb.25: Gelasertes Silberindikator (im mikroskopischen Auflicht, 16-fache Vergrößerung)

Niederdruckplasma

Niederdruckplasmen zählen zu den nichtthermischen (kalten) Plasmen. Durch Gasentladung in einem geschlossenen System (Prozesskammer) werden Teile des Plasmagases in einen reaktiven Zustand versetzt. Plasmen werden in der Regel durch Energiezufuhr – meist elektrischer Art – aus den neutralen Atomen eines Festkörpers oder Gases, deren Druck signifikant niedriger liegt als der Atmosphärendruck, erzeugt und aufrechterhalten. Die energiereichen Elektronen bzw. Strahlung können chemische Reaktionen an Oberflächen oder in oberflächennahen Bereichen hervorrufen, die u.a. die Modifizierung stabiler chemischer Strukturen beinhalten kann. Hierbei findet keine thermische Veränderung der behandelten Oberfläche statt, da die Temperatur des Plasmas an die Umgebung angepasst ist. Entsprechend können Werkstücke ohne übermäßige Erhitzung bearbeitet werden, wodurch sich Plasmen besonders für die Oberflächenbehandlung von temperaturempfindlichen Materialien, wie Polymeren eignen.⁴⁵ Im Ver-

⁴³ Alle Tests wurden von der Fa. Achermann Industrie AG, Kloten/Schweiz mit einem diodengepumpten Festkörper ND-YAG Laser (kein CO₂) durchgeführt.

⁴⁴ vgl. hierzu: [https://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_\(Physik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_(Physik)); abgerufen am: 22.8.2018

⁴⁵ vgl. hierzu: <https://de.wikipedia.org/wiki/Niederdruckplasma>, sowie https://de.wikipedia.org/wiki/Nichtthermisches_Plasma, abgerufen am 21.8.2018

gleich zu anderen Reinigungsverfahren besitzen Plasmen die Fähigkeit, sehr unterschiedliche Verunreinigungen von Objektflächen zu entfernen und diese gleichzeitig zu strukturieren. Ein besonderer Vorteil ist zudem in der geringen Umweltbelastung zu sehen, da in der Regel keine belastenden Substanzen, wie Säuren oder Lösemittel, anfallen. Möglicherweise entstehende Schadstoffe können aus dem System nicht entweichen und auch die verwendeten Gase (z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Helium) sind ungiftig. Eventuell ließen sich die MAT-CH-Indikatoren im Plasma sogar recyceln, was ihre Nachhaltigkeit wesentlich verbessern würde.

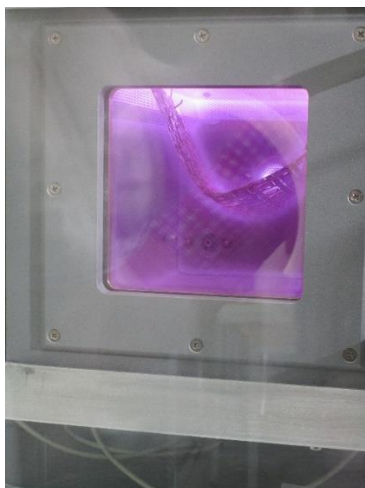


Abb.26: Indikatorengitter (Cu) in der Niederdruckplasmakammer



Abb.27: Stark oxidiertes Cu-Indikator nach der Reinigung im Niederdruckplasma mit einem Argon / Wasserstoff-Gemisch bei 150 Watt und 0,3 bar

Vor dem Hintergrund dieser positiven Argumente wurden mehrere Testreihen zur Reinigung von Silber-, Kupfer-, und Bleiindikatoren durchgeführt.⁴⁶ Hierbei wurden die Indikatoren senkrecht in der Prozesskammer aufgehängt und mittels eines *kalten* Plasmas gereinigt (Abb. 26). Die Vorversuche schienen recht erfolgversprechend. Für einen effizienten und ökonomischen Prozess sollten die Indikatoren jedoch nicht einzeln, sondern im Gitter gereinigt werden. Bei dem Versuch ganze Folien (20 x 20cm) zu behandeln erwies sich das Verfahren jedoch als ungeeignet. Es blieb sowohl der Reinigungseffekt aus, zudem oxidierten die Metalle stark (Abb. 27). Hierfür sind verschiedene Gründe denkbar: zum einen war es schwierig die Folien freischwebend in der relativ kleinen Kammer zu platzieren; sie bildeten danach keine einheitliche Ebene mehr. Andererseits hingen die Gitter, bzw. einzelne Indikatoren aufgrund der Schwerkraft nach unten durch. Beides verhinderte vermutlich die Bildung eines gleichmäßigen Plasmas auf der Folienoberfläche. Dieses Phänomen wird auch anderswo beschrieben: "*Bei technischen Plasmen kann die räumliche Begrenzung des Plasmas problematisch sein, da die energiereichen Teilchen des Plasmas unter Umständen die Oberfläche durch intensive Strahlung oder energiereiche Teilchen schädigen.*"⁴⁷

Glasfaserbürsten

Wie schon die Durchführung des *Oddy*-Tests zeigt, eignen sich auch Glasfasern für die Reinigung der Indikatoren. Sie ermöglichen die Entfernung der Oxidschichten von den Oberflächen ohne chemische Reaktionen. Hauptproblem hierbei ist jedoch, dass die Reinigung mittels Glasfaserstiften (\varnothing 10 mm) manuell erfolgt, was sich weder für ein standardisiertes Reinigungsverfahren eignet, noch ökonomisch sinnvoll ist. Andererseits werden beispielsweise Glasfaserscheiben (20-30 mm breit, \varnothing 80-120 mm) zum halbautomatischen Polieren von Vergoldungen auf Keramikoberflächen verwendet. Um einen automatisierten, standardisierten Reinigungsprozess der Indikatoren mittels Glasfasern zu entwickeln, wurde auf derartige Polierscheiben zurückgegriffen und diese im Laborstand auf Wellen montiert. Hierbei reinigen die rotierenden Glasfaserscheiben die vertikal in einem Rahmen befestigten Folien gleichmäßig von beiden Seiten. Die Ergebnisse

⁴⁶ Die Versuche wurden im Juni 2017 von der Firma *plasma technology* GmbH, Herrenberg-Gültstein durchgeführt
⁴⁷ vgl. hierzu: [https://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_\(Physik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_(Physik)), abgerufen am 21.8.2018

wurden anschließend im Labor geprüft und die weiterführende Entwicklung eines Laborstandes in enger Kooperation mit dem Studiengang Elektrotechnik der HTW Berlin vorgenommen.

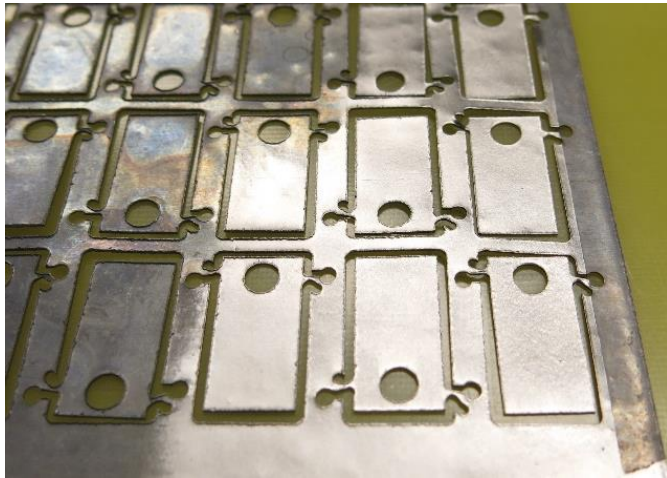


Abb.28: Blei-Indikatoren gitter, mittels Glasfaserscheibe halbautomatisch gereinigt

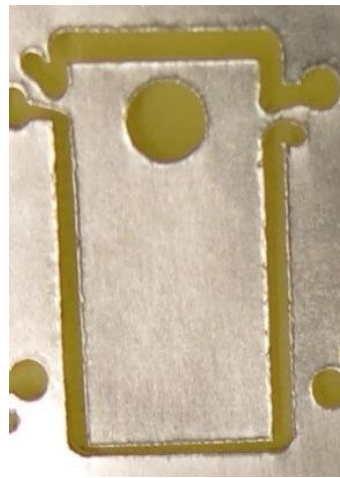


Abb. 29.: Detail Blei-Indikator

Mit den rotierenden Glasfaserscheiben können die Indikatoren effizient im Verbund gereinigt werden (Abb. 28 und 29). Unter den gegebenen Umständen erwies sich dieses Verfahren von den fünf getesteten als die beste Methode. Da der halbautomatisierte Reinigungsprozess in einem abgeschlossenen Bereich abläuft und der entstehende Metallstaub sowie die Glasfaserpartikel abgesaugt werden, ist auch der notwendige Arbeitsschutz gewährleistet. Die Entsorgung des Staubes muss gemäß Umweltschutzverordnung erfolgen.

4.2.2.3 Spülen

Im Zuge des *Oddy*-Tests werden die Indikatoren nach der mechanischen Reinigung zusätzlich mit dem Lösemittel Aceton nass gereinigt um mögliche Feinstaubrückstände von den Indikatoren sowie eventuell vorhandene organische Verschmutzungen zu entfernen. Aceton hat den Vorteil, dass es aufgrund seines niedrigen Siedepunktes schnell und, bei einem sehr geringen Abdampfdruckrückstand sublimiert. Der Bedeutung des Reinheitsgrades und eines geringen Abdampfdruckrückstandes wird erfahrungsgemäß nicht genug Bedeutung beigemessen. Auch verwirrt die Vielfalt der erhältlichen Arten von Aceton. Das kann insbesondere bei den hochempfindlichen Bleiindikatoren schwerwiegende Folgen haben, da diese bei geringster Verschmutzung des Acetons während der Trocknung bräunlich oxidieren. Bei Auftreten eines solchen Oxidationsfilms muss der Indikator nicht nur erneut mechanisch gereinigt, sondern nochmals gründlich gespült werden.

Für die Nachreinigung der MAT-CH Indikatoren sollte ebenfalls Aceton verwendet werden. Um ein geeignetes Acetonprodukt zu eruiieren, beziehungsweise eine auch von der Elektronikindustrie zur Reinigung von Leiterplatten verwendet Kombination aus Aceton (Lösemittel 1) und Isopropanol (Lösemittel 2) zu erproben (für möglicherweise bessere Ergebnisse), wurden verschiedene Tests durchgeführt. Dabei rief lediglich das Produkt Aceton VLSI (Very Large Scale Integration) mit einem Reinheitsgrad von 99,5%, einer Metallionen-konzentration je Fremdelement von ca. 10-50ppb und einer Partikelkonzentration <250ml (= geringer Abdampfdruckrückstand) bei Trocknung an der Luft keine Reaktion an den Bleiindikatoren hervor. Selbst hochreines Aceton (99,8%), sowohl in der Reinform als auch in Kombination mit Isopropanol, führte zur Oxidation der Bleiindikatoren. Das Gleiche gilt für die Kombination aus Aceton VLSI und Isopropanol, vermutlich aufgrund der Abdampfdruckrückstände des Isopropanols. Für das Spülen der MAT-CH Indikatoren wurde daher Aceton VLSI⁴⁸ ausgewählt.

⁴⁸ Aceton VLSI, semiconductor grade, PURANAL®, Honeywell 17617

4.2.2.4 Trocknung

Maßgeblich für die Oxidation der Indikatoren ist zudem der Sauerstoff. Deshalb stellt die Art und Weise der Trocknung, eine eminente Einflussgröße ob und inwieweit Oxidation an den Indikatoren auftritt, dar. Beim *Oddy*-Test werden die Indikatoren unmittelbar nach dem Spülen mit Aceton zwischen Filterpapierlagen aus 100% α -Zellulose getrocknet. Dieser Schritt ist zwar in der Regel effizient. Da er manuell erfolgt, ist er jedoch recht aufwendig, so dass nach einer anderen Lösung gesucht wurde. Diese sollte zudem in den finalen Automatisierungsprozess integrierbar sein. Außerdem sollte die Einwirkzeit von Luftsauerstoff auf die gereinigten Indikatoren grundsätzlich verringert werden. Um das zu erreichen wurde eine Trocknung der Indikatoren mit über Edelstahldüsen applizierten Stickstoff ausgewählt.

4.2.2.5 Vereinzelung

Im Zuge des *Oddy*-Tests müssen die Indikatoren vom Anwender nach dem Anreißen aus den Metallfolien herausgeschnitten werden. Dieser rein manuelle Schritt wurde bei der Herstellung der MAT-CH Indikatoren mit Hilfe einer Stanze automatisiert.

4.2.2.6 Versand- und Lagerungsverpackung

Ein wichtiger Aspekt der MAT-CH Indikatoren ist ihre Gebrauchsfertigkeit. Das bedeutet, es musste eine möglichst günstige, transportfähige Verpackung entwickelt werden, welche die Indikatoren über einen längeren Zeitraum (mind. 6 Monate) vor vorzeitiger Oxidation/Korrosion schützt. Außerdem sollte das Verpackungsmaterial - sofern möglich - transparent sein, so dass die visuelle Kontrolle der Indikatoren erfolgen kann.

Entsprechend wurden Versuche mit diversen Materialien durchgeführt. Hierfür wurden die Indikatoren in verschiedene Folienbeutel verschweißt, die unterschiedliche Durchgangskoeffizienten für Wasserdampf und Sauerstoff aufwiesen. Hierin wurden die Indikatoren jeweils als 3er-Set (also je 1 x Silber, 1 x Kupfer, 1 x Blei) mit und ohne Stickstoffspülung, sowie mit und ohne Vakuum eingeschweißt. Während das Vakuumieren dem Luftentzug und somit der Entfernung der Restfeuchte diente, sollte die Stickstoffspülung den in den Beuteln befindlichen Sauerstoff und den hierin enthaltenen Wasserdampf verdrängen.

Neben strukturierten und unstrukturierten Folien aus Polyamid/Polyethylen (PA/PE) wurden Produkte aus ESCAL® Neo (keramisch beschichtete PET/PE-Folie), Light Density Polyethylene (LDPE)-Folie und Aluverbundwerkstoff (aluminiumbedampfte PE-Folie) getestet. Ebenso erfolgte die Untersuchung aus Kombinationen dieser Folien. Die mit Indikatoren bestückten Beutel wurden über einen Zeitraum von 8 Monaten, bei einem Raumklima von ca. 18-20°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 40-60% gelagert. Sie wurden regelmäßig (alle 8 Wochen) visuell auf Oxidations-/Korrosionserscheinungen kontrolliert.

Die Versuche ergaben zum einen, dass bei den Beuteln aus ESCAL® Neo, Aluverbund- und LDPE-Folie und ihren Kombinationen aufgrund der glatten Folien, die sofort aneinanderhaften, nur ein unzureichendes Vakuum mit dem Vakuumiergerät erzeugt werden kann. Für das Vakuumieren eignen sich demzufolge nur einseitig strukturierte Polyamid/Polyethylen (PA/PE)-Folienbeutel, deren Struktur nach innen auszurichten sind. Andererseits hinterließ die Strukturierung auf den Kupfer- und Bleiindikatoren ein sichtbares Oxidationsmuster und macht dadurch eine Auswertung dieser Indikatoren unmöglich.

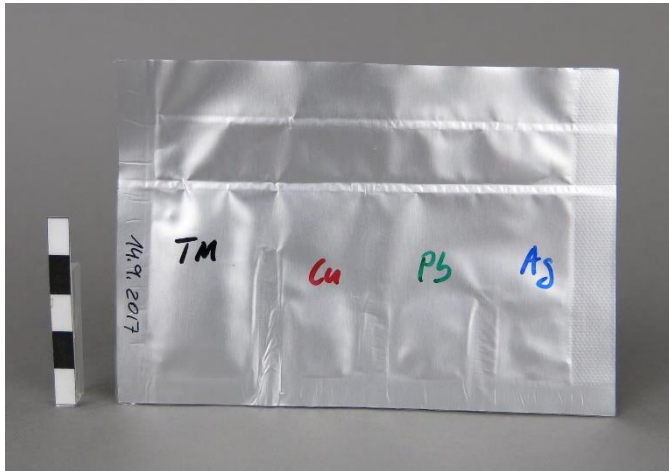


Abb.30: Cu-, Pb-, und Ag-Indikatoren mit Trockenmittel in Aluverbundbeutel verpackt

Wie sich im Langzeitversuch außerdem herausstellte, trägt eine Verpackung der Indikatoren im Vakuum nicht dazu bei, Oxidation/Korrosion an den Indikatoren zu verhindern. Diese Erkenntnis führte zu einem kompletten Verzicht auf die Option PA/PE-Folienbeutel. Gleichzeitig zeigte sich unabhängig von einer Spülung der Folienbeutel mit Stickstoff, dass lediglich die Beutel aus Aluverbundfolie⁴⁹ den Indikatoren ausreichenden Schutz vor Oxidation/Korrosion boten. Diese Folie verträgt sich gut mit allen drei Metallen und weist zudem die höchste Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit der getesteten Optionen auf.⁵⁰ Außerdem lässt sie sich aufgrund ihres PE-Anteils problemlos heiß versiegeln. Das beste Ergebnis erzielten Aluverbundbeutel, denen zusätzlich noch 0,5 g Trockenmittel⁵¹ beigelegt worden war. Durch das Trockenmittel wird die Luftfeuchtigkeit in den Verpackungen nach dem Versiegeln auf max. 8% rF reduziert. Der einzige Nachteil der Aluverbundbeutel ist ihre Intransparenz, die in Anbetracht ihrer hohen Effizienz aber nach Meinung der Autorinnen in Kauf genommen werden kann. Damit sich die drei Indikatoren in der Verpackung nicht gegenseitig oder das Trockenmittel berühren, wurden vier Kammern geschaffen, so dass alle Komponenten sauber voneinander getrennt bleiben (Abb. 30).

Für die Lagerung einer größeren Stückzahl von Indikatorbeuteln können luftdicht schließende PE-Boxen⁵² verwendet werden. Zur Feuchtigkeitskontrolle dienen einfache Farbanzeiger, die auf eine veränderte Feuchte mit einem Farbumschlag von blau (> 8%rF) zu rosa (< 8%) reagieren.⁵³

4.2.2.7 Automatisierung der Indikatorherstellung

Nachdem die Durchführung der einzelnen Fertigungsschritte der MAT-CH-Indikatoren, also Zuschnitt, Reinigung, Spülen, Trocknen, Vereinzeln und Verpacken geklärt waren, wurde der Versuch unternommen, alle diese Schritte zu kombinieren. Ziel war es eine Anlage zu entwickeln, die die Herstellung der Indikatoren weitgehend automatisiert. Leider fand sich keine Firma, die in der Kürze der Zeit eine solche Anlage für das Projekt bauen konnte. Stattdessen wurde in enger Kooperation mit dem Fachbereich 1, Studiengang Elektrotechnik der HTW Berlin ein Prototyp entwickelt und umgesetzt.

⁴⁹ A 20T Alu-Verbundfolie (12 μ PET/12 μ Alu/75 μ LDPE)

⁵⁰ Sauerstoffdurchlässigkeit < 0,1 cm^3/m^2 /Tag bei 20°C, Wasserdampfdurchlässigkeit < 0,01 g/m^2 bei 23°C / 85% rF

⁵¹ Trocknungsmittel / Molekularsiebe aus Zeolithe (Tonmineral) sind synthetisch hergestellte kleine Kügelchen, die unabhängig von der umgebenden Luftfeuchtigkeit bis zu 20 Gewichtsprozent Wasser aufnehmen. Sie werden zur sogenannten "scharfen" Trocknung eingesetzt, d.h. zur Herstellung und Aufrechterhaltung einer Luftfeuchtigkeit von nahezu 0%.

⁵² z.B. Boxen der Fa. Lock&Lock

⁵³ vgl. hierzu: <http://www.cwall.de/deutsch.htm>; abgerufen am 24.8.2018

Durch empirische Vorarbeit konnte ein mehrstufiger Prozess definiert werden, der halbautomatisiert abläuft und funktional bewirkt, dass:

- Die Oxidschichten auf beiden Seiten der Metallfolien mechanisch entfernt werden;
- Etwaige Rückstände der mechanischen Reinigung sowie organische Verschmutzungen durch eine nasse Nachreinigung mit Aceton VLSI beseitigt werden;
- Eine Trocknung erfolgt, um mögliche vorzeitige Oxidationen der Metalle zu vermeiden;
- Die Indikatoren aus den Metallfolien vereinzelt, bzw. ausgelöst werden;
- Nur vollständig gereinigte Indikatoren sortiert verpackt⁵⁴ und verschweißt werden.

Wichtige Rahmenbedingungen, die sich unmittelbar aus diesen primären, funktionalen Anforderungen ergeben sind:

- Einer gesundheitsgefährdenden Kontamination der Umgebungsluft bzw. einer Funktionsbeeinträchtigung von Anlagenteilen durch Rückstände muss durch Implementierung entsprechender Absaug- bzw. Abschottungseinrichtungen wirksam begegnet werden;
- Die Metallindikatoren dürfen durch die verschiedenen Schritte nicht verformt werden.

In der entwickelten Anlage (Abb. 31-33) sind in einem mehrstufigen Prozess oben benannte fünf Schritte, d.h. Reinigen, Spülen, Trocknen, Vereinzeln und Verpacken, in unmittelbarer Abfolge integriert. Ausgangsprodukt sind die Metallfolien, die im Wasserstrahlverfahren zugeschnitten wurden. Die Anlage bietet insofern einen Fortschritt, dass die die Indikatorbeschaffenheit beeinflussen- den Arbeitsschritte nicht mehr individuell vorgenommen werden, sondern im Sinne einer erhöhten Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit weitgehend unabhängig von manuellen Fertigungs- und subjektiven Entscheidungskompetenzen des Anwenders maschinell erfolgen.

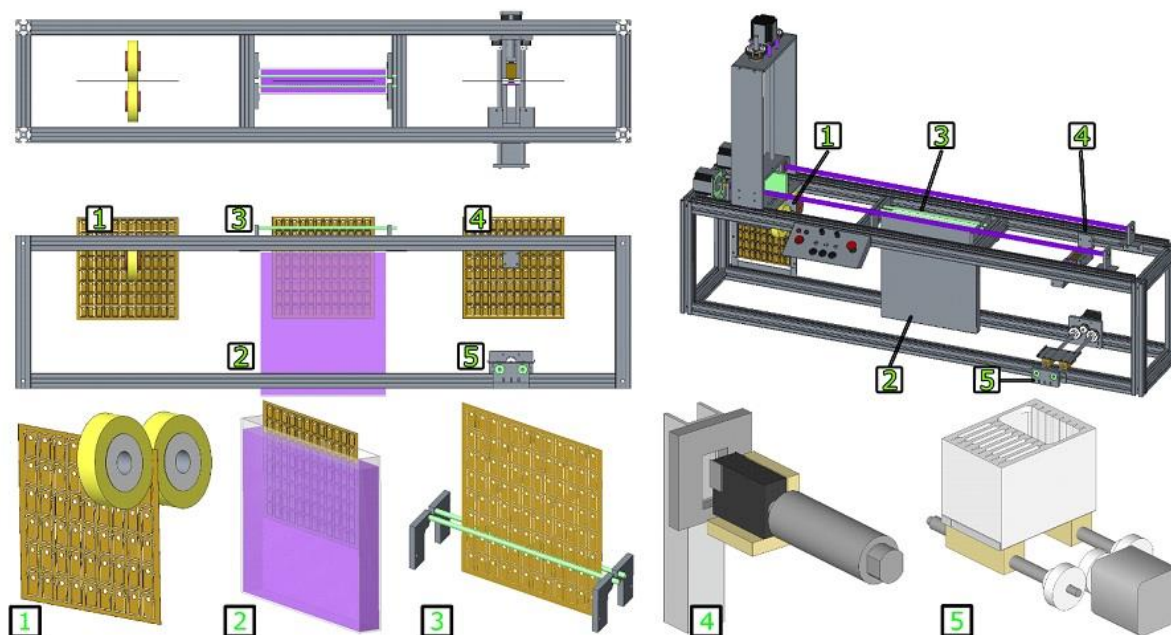


Abb.31: Anlage für die automatisierte Indikatorherstellung und -verpackung in fünf Schritten (nach M. Jäckel und R. Dahlmann)

Schritt 1: Zunächst erfolgt die gleichmäßige, beidseitige Reinigung der vertikal in einem Rahmen befestigten Metallfolien mit auf Wellen montierten, in gegenseitiger Rotation befindlichen, hoch- und runter fahrenden Polierscheiben. Anpressdruck und Drehzahl der Scheiben sind steuerbar.

Schritt 2: In der nächsten Position wird der Rahmen mit den Indikatoren in eine Edelstahlwanne mit Aceton getaucht um das Metall von eventuell vorhandenen, organischen Rückständen zu reinigen und Glasfaserrückstände der Polierscheiben abzuspülen.

⁵⁴ Während der Verpackung soll je ein Silber-, Kupfer- und Bleiindikator in einen Slot des Aluverbundbeutels, indem sich schon ein Päckchen Trockenmittel befindet, eingeführt werden.

Schritt 3: Die aus dem Acetonbad auftauchenden Indikatoren werden sofort über Edelstahldüsen mit Luft bzw. Stickstoffe getrocknet.

Schritt 4: Anschließend werden die Indikatoren mittels einer pneumatischen Stanze (Edelstahlmesser) vereinzelt.

Schritt 5: Letztlich werden die einzelnen Indikatoren über eine Rutsche in ihre Verpackungsbeutel befördert.



Abb.32: Vorführung der Anlage während des Expertenworkshops im Juni 2018

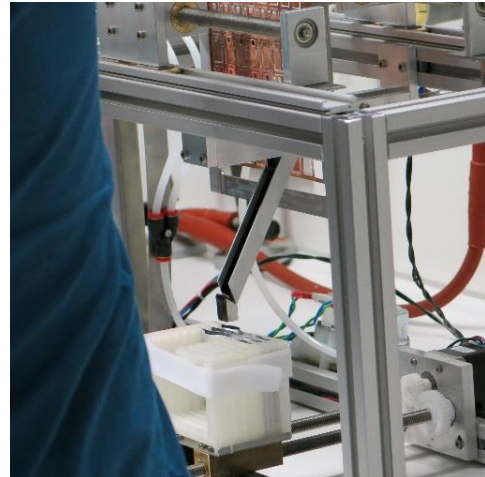


Abb.33: Anlagendetail (Schritt 4 und 5) Vereinzeln und Verpackung

Die Zugabe der Trockenbeutel und das Verschweißen der Aluverbundbeutel erfolgt zum Zeitpunkt des Projektabschlusses noch per Hand, kann aber mit wenigen zusätzlichen Schritten ebenfalls automatisiert werden.

Die Anlage umfasst aktuell die Strecke für eine Metallsorte und fungiert als Prototyp, auf dessen Basis die Herstellung einer mehrspurigen Verpackungsstrecke erfolgen kann, in der Gitter aller drei Metalle (Pb, Cu, Ag) gleichzeitig umwelt- und gesundheitsgerecht in den beschriebenen fünf Schritten zu gebrauchsfertigen Indikatoren verarbeitet und verpackt werden können.

4.3 Auswertungsverfahren

Wie sowohl die durchgeführten Umfragen (vgl. Kap 2.2) als auch die Vielzahl eigener Versuche verdeutlicht haben, ist die Entwicklung einer objektiven Auswertungsmethode für die Indikatoren ein außerordentlich wichtiger Aspekt der Standardisierung.

4.3.1 Stand der Technik

Jeder Durchgang des *Oddy*-Tests enthält mindestens eine Blindprobe. Der Aufbau dieser Kontrolle entspricht dem aller anderen Proben, aber das Reaktionsgefäß enthält kein zu testendes Material. Anhand der Kontrolle lässt sich überprüfen, ob der Testaufbau als solcher funktioniert. Nach Beendigung jedes Testdurchlaufs werden alle Indikatoren visuell untersucht und bewertet. Um die Funktionalität des Testaufbaus sicherzustellen, werden zuerst die Indikatoren der Kontrolle auf korrosive Reaktionen hin untersucht. Wird die Kontrolle für gültig befunden, d.h. ist sie unkorrodiert geblieben, werden die übrigen Indikatoren anhand der an ihnen zu beobachtenden Veränderungen mittels eines Ampelsystems ausgewertet. Hierbei wird ihr Erscheinungsbild auch in Relation zur Kontrolle beurteilt. Dabei steht im Vergleich zur Kontrolle:

- Grün für keine sichtbare Veränderung eines oder mehrerer Indikatoren

Fazit: Das Material kann somit uneingeschränkt in der Nähe von Kunst- und Kulturgut eingesetzt werden.

- Gelb für eine leichte Veränderung eines oder mehrerer Indikatoren im Vergleich zur Kontrolle

Fazit: Die Einsatzmöglichkeiten des Materials im musealen Umfeld sollten auf maximal 6 Monate begrenzt werden

- Rot für eine starke Veränderung eines oder mehrerer Indikatoren

Fazit: Von einem Einsatz des Materials wird wegen seines zu hohen Schädigungspotentials für museale Objekte abgeraten.

Da dieses visuelle Bewertungsverfahren ausschließlich von menschlichen Sinneseindrücken abhängt, die nicht nur individuell unterschiedlich sondern auch tagesformabhängig sein können, erfolgt die Auswertung der Indikatoren äußerst subjektiv. Demnach bietet das Verfahren Interpretationsspielraum, ist fehleranfällig und die Ergebnisse sind, wenn überhaupt, nur unzureichend reproduzierbar.

Ziel des MAT-CH Projektes sollte daher auch sein, die Bewertung der Testergebnisse mit einer einfachen, kostengünstigen instrumentellen Analytik zu ermöglichen, mit der die entstandenen oxidativen und korrosiven Veränderungen an den Indikatoren objektiv gemessen und bewertet werden können. Dies würde die Auswertung erheblich vereinfachen und die Ergebnisse weniger ambivalent und damit aussagkräftiger machen. Zudem könnte mit den gewonnenen Ergebnissen die Grundlage für eine Datenbank geschaffen werden.

4.3.2 Das MAT-CH Auswertungsverfahren

Um die bisherige visuelle und subjektive Auswertung der Indikatoren durch eine objektive Methode zu ersetzen, kamen folgende messtechnische Verfahren in Betracht:

- Widerstand per Wirbelstrom
- Farbspektrometer
- Digitale Farbbildanalyse

Damit die Möglichkeiten der verschiedenen Verfahren besser evaluiert werden konnten, wurden eine Reihe von unterschiedlich stark oxidierten/korrodierten Testindikatoren mit an der HTW Berlin vorhandenem Equipment untersucht beziehungsweise zwei Spezialfirmen für Versuche überlassen. Die Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Elektrische Widerstandsmessung per Wirbelstrom

Die auf den Indikatorplättchen gebildeten Oxid- bzw. Korrosionsschichten sind in der Regel sehr dünn. Das aufgrund seiner Einfachheit relativ günstige und präferierte Verfahren zur Auswertung der Indikatoren der elektrischen Widerstandsmessung per Wirbelstrom schied aus, weil die Indikatoren aufgrund ihrer Materialität aus Silber, Kupfer und Blei sowie ihrer Flächigkeit die Messungen hinsichtlich Stärke und Leitfähigkeit dominierten. Da oft nur ein kleiner Bereich der Probe korrodiert ist, führten die Widerstandsmessungen zu keinen ausreichend aussagekräftigen Messdifferenzen (<1%).⁵⁵

⁵⁵ Die Untersuchungen wurden Oktober/November 2016 von der Suragus GmbH, Firma für Mess- und Prüftechnik mittels Messung des Schichtdickenwiderstandes mit dem Wirbelstrommessgeräten EddyCus TF 2020 (Typen Portable und Lab) durchgeführt

Farbspektrometrische Messungen

Die Messungen mit dem Farbspektrometer⁵⁶ der HTW Berlin ergaben diverse Spektren für die verschiedenen Korrosionszustände der Indikatoren. Daraufhin wurden die unterschiedlichen Oxidations- und Korrosionsgrade mit einem speziellen Farbsensor, der laut Hersteller in der Lage ist, Farben (respektive die farbigen Korrosionsprodukte) nicht nur über den Vergleich zum Referenzwert, sondern auch über ein spezielles Reflexionsspektrum zu identifizieren⁵⁷. Aufgrund der hohen Messraten wird das Gerät vor allem in industriellen Prozessen und während der laufenden Produktion zur Überwachung von Farben und Schattierungen, u.a. für Lackschichtkontrollen in der Autoindustrie, eingesetzt. Für aussagekräftige Ergebnisse an den Indikatoren waren diese letztlich zu uneben und zu klein. Auch liegt der Sensor mit ca. 15.000 EUR weit oberhalb der anvisierten Anschaffungskosten für das MAT-CH Auswertungsverfahren und den finanziellen Möglichkeiten der meisten Museen und Sammlungen.

Digitale Farbbildanalyse

Als Alternative zum Farbspektrometer wurde als weitere optische, jedoch erheblich günstigere und auch anwenderfreundlichere Methode, die digitale Farbbildanalyse auf ihre Eignung für die Auswertung der Indikatoren geprüft. Auch diese Methode wird von der Industrie für Qualitätskontrollen eingesetzt. Beispielsweise werden damit Oberflächenschäden an Farblacken, die sich als inhomogene Materialreaktionen, wie Ausbleichen, Fleckig- und Wolkigkeit oder als Korrosion äußern, objektiv über die Bestimmung des Farbkontrasts bzw. des Farbkontrastgradienten beschrieben. Zudem können für die Umsetzung handelsübliche, oder *Open Source*-, also allgemeinzugängliche und kostengünstige Softwareprodukte sowie konventionelle digitale Ein- und Ausgabemedien (Kameras und PC-Monitore) verwendet werden.

Da erste Vorversuche erfolgversprechend verliefen, wurde beschlossen auf Basis der digitalen Farbbildanalyse eine geeignete Hard- und Software für die MAT-CH Auswertungsmethode zu entwickeln und umzusetzen. Erneut wurde hierzu mit dem Fachbereich 1 der HTW Berlin, in diesem Falle mit dem Studiengang Elektrotechnik kooperiert.

4.4 Überprüfung des MAT-CH Equipments unter Laborbedingungen

4.4.1 Reaktionsbehälter und Indikatoren

Die Reaktionsbehälter und Indikatoren, wurden unter Laborbedingungen auf ihre Funktionstüchtigkeit und Praktikabilität hin überprüft. Zu diesem Zweck musste ein neues Testprotokoll erarbeitet werden, da sich die Durchführung von MAT-CH in wesentlichen Punkten von der des *Oddy*-Tests unterscheidet. Unter anderem fällt die für den *Oddy*-Test notwendige Herstellung der Metallindikatoren durch den Anwender weg, da diese im MAT-CH Verfahren gebrauchsfertig zur Verfügung stehen.

Zudem zeigten die Vorversuche, dass die Bleiindikatoren bei Beibehaltung der für den *Oddy*-Test vorgegebenen Wassermenge von 500µl vorschnell korrodieren und dadurch das Testergebnis verfälscht wird. Verantwortlich scheint eine verstärkte Kondensation aufgrund der verbesserten Gasdichtigkeit des MAT-CH Reaktionsbehälters zu sein. Anstatt wie beim *Oddy*-Test teilweise zu entweichen, verbleibt das Wasser im MAT-CH Behälter während des gesamten Testverlaufs. Auch ist das Volumen des neuen Behälters größer. Aus diesen Gründen musste die der Reaktion zugeführte Wassermenge neu eruiert werden. Unter Einbeziehung aller maßgeblichen Faktoren wurde ein Rechenmodell erstellt, mit dem die für die Reaktion im MAT-CH Behälter erforderliche

⁵⁶ AVANTES SensLine, AvaSpec - 2048 XL

⁵⁷ Diese Untersuchungen wurden Oktober/November 2016 von Micro-Epsilon Eltotrec GmbH - Industrielle Messtechnik mit dem Farbsensorgerät colorCONTROL ACS7000 durchgeführt.

Wassermenge neu berechnet werden konnte⁵⁸. Die durch den *Oddy*-Test vorgegebenen Menge an Testmaterial von 2 g wurde hingegen auch für MAT-CH beibehalten.

Die nachfolgenden Versuche zeigten, dass bei den meisten hygroskopischen Materialien bereits 6µl Wasser ausreichen, um eine Gewichtszunahme des Testmaterials festzustellen. Weiterhin wurde deutlich, dass sich an schwach hygroskopischen Testmaterialien schon ab einer Zugabe von 13µl Wasser, sowie an stärker hygroskopischen Materialien ab einer Menge von 20µl Kondensation im Reaktionsbehälter einstellt. Eine vorzeitige Korrosion der Bleiindikatoren ist bei einer Wasserzugaben von 6 - 20µl nicht zu beobachten.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für die MAT-CH Kontrollen, bei denen die Reaktionsbehälter zwar Metallindikatoren aber kein Testmaterial enthalten, eine Zugabe von 6µl und für die Proben mit Testmaterial eine Wassermenge von 20µl im Testprotokoll festgelegt.

4.4.2 MAT-CH Zubehör

Die Laborüberprüfung des neuen MAT-CH Equipments führte zur Entwicklung von ergänzendem Zubehör, durch das die Durchführung weiter vereinfacht wird. Hierzu zählen:

- Kleine **Glastiegel** aus Borosilikatglas (Abb. 34 und 36) zum Testen von flüssigem bzw. thermoplastischem Probenmaterial, dass eine nur schwer zu entfernende Verschmutzung des Reaktionsbehälters verhindert wird
- Eine **Zange** aus Edelstahl (Abb. 34 und 36) für die Platzierung bzw. Entnahme der kleinen Tiegel in den/ aus dem Reaktionsbehälter
- Aus Edelstahl gefertigte **Ständer** für je sechs Inneneinsätze (Abb. 35) zur Bestückung der Reaktionsbehälter mit den Metallindikatoren und Wasser
- Aus Aluminium gefertigte **Ständer** für je zwölf Reaktionsbehälter (Abb. 37), durch die das Präparieren der Behälter mit Testmaterial sowie das Einstellen in den Wärmeschrank erleichtert wird

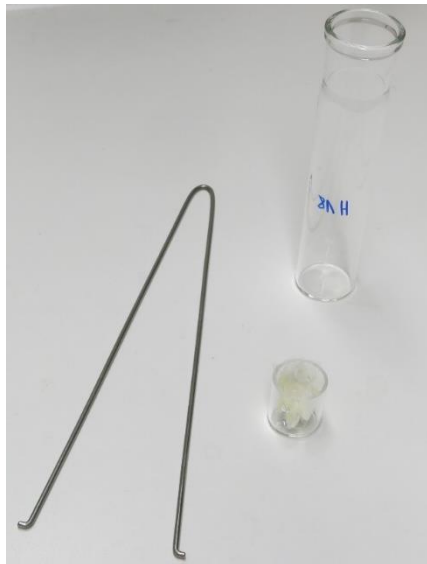


Abb. 34: Reaktionsbehälter, Glastiegel und Edelstahlzange



Abb. 35: Glaseinsatz des Reaktionsbehälters im Edelstahlständer

⁵⁸ Die Tabelle zur Errechnung der theoretisch für eine Reaktion erforderlichen Wassermengen wurde von Dr. Ing. S. Kusche, wissenschaftlicher Mitarbeiter der HTW Berlin, FB 1 Ingenieurwissenschaften - Energie und Information, erstellt.



Abb. 36: Einsetzen des Tiegels mit Testmaterial in den Reaktions- Behälter



Abb. 37: Aluminiumständer für Reaktionsbehälter

4.4.3 Auswertungsverfahren

Über mehrere Entwicklungsstufen entstand in Kooperation mit dem Studiengang Elektrotechnik der HTW Berlin zuerst eine kostengünstige Hardware, die aus einem kleinen, portablen Fotostation mit digitale Mikroskopkamera und LED-Beleuchtung besteht (Abb.38). Die Station ermöglicht es, die Oberflächen der standardisierten Indikatoren in immer derselben Position und unter den immer gleichen Lichtbedingungen zu fotografieren (Abb.39). Letzteres ist wichtig, weil Art und Einfallwinkel des Lichts die Erfassung der Oberfläche, insbesondere Farbe und Glanz, maßgeblich mitbestimmen. Nur gleichbleibende Aufnahmebedingungen garantieren daher, dass relevante Veränderungen objektiv erfasst werden können.



Abb. 38: Portable Fotostation mit Mikroskopkamera

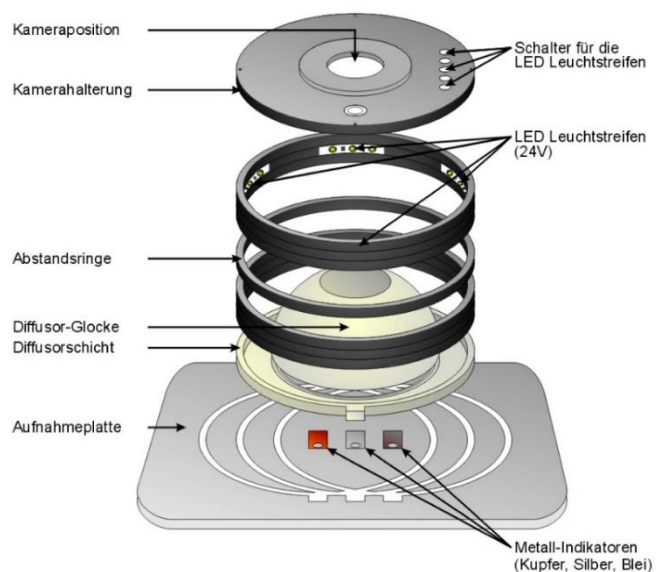


Abb. 39: Aufbau der portablen Fotostation (beide J.Netzel)

Des Weiteren wurde ein digitales Klassifikationstool entwickelt und umgesetzt, um die Korrosionsphänomene der Indikatoren objektiv miteinander vergleichen und evaluieren zu können (Abb. 40). Die Klassifikation erfolgt auf Basis von für die jeweilige Kategorie

repräsentativer Trainingsätze (Abb. 41), bestehend aus verschiedenen und unterschiedlich stark oxidierten oder korrodierten Testindikatoren aller drei Metalle (Ag, Cu, Pb) ⁵⁹.

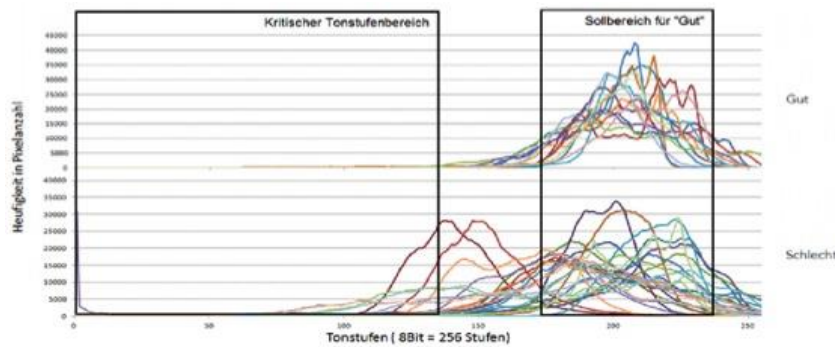


Abb. 40: Beispielhafte Analyse der Kupferindikatoren auf Basis des Trainingsdatensatzes für Kupfer (J. Netzel)

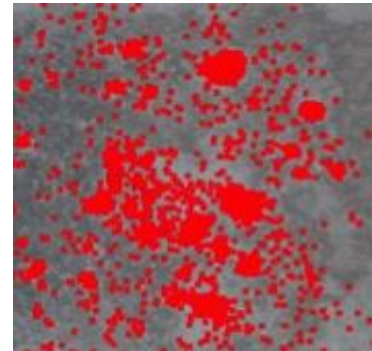


Abb. 41: Ermittlung der Anzahl und Größe von Korrosionsflecken

Die dem Klassifizierungstool zugrunde liegenden Kategorien wurden von erfahrenen Anwendern anhand von bestimmten, den Oberflächenzustand beschreibenden Kriterien (Farbe, Glanzgrad, Oxidations- und Korrosionsgrad) erstellt.

Anhand dieser Kategorien lassen sich die getesteten Materialien nach einem Ampelsystem ordnen.

- *grün* = keine Veränderung der Indikatoren feststellbar → ein dauerhafter Einsatz des Materials ist möglich
- *gelb* = leichte Veränderungen → ein temporärer Einsatz ist möglich (bis 6 Monate)
- *rot* = starke Veränderungen → der Einsatz an/ mit Objekten ist nicht zu empfehlen

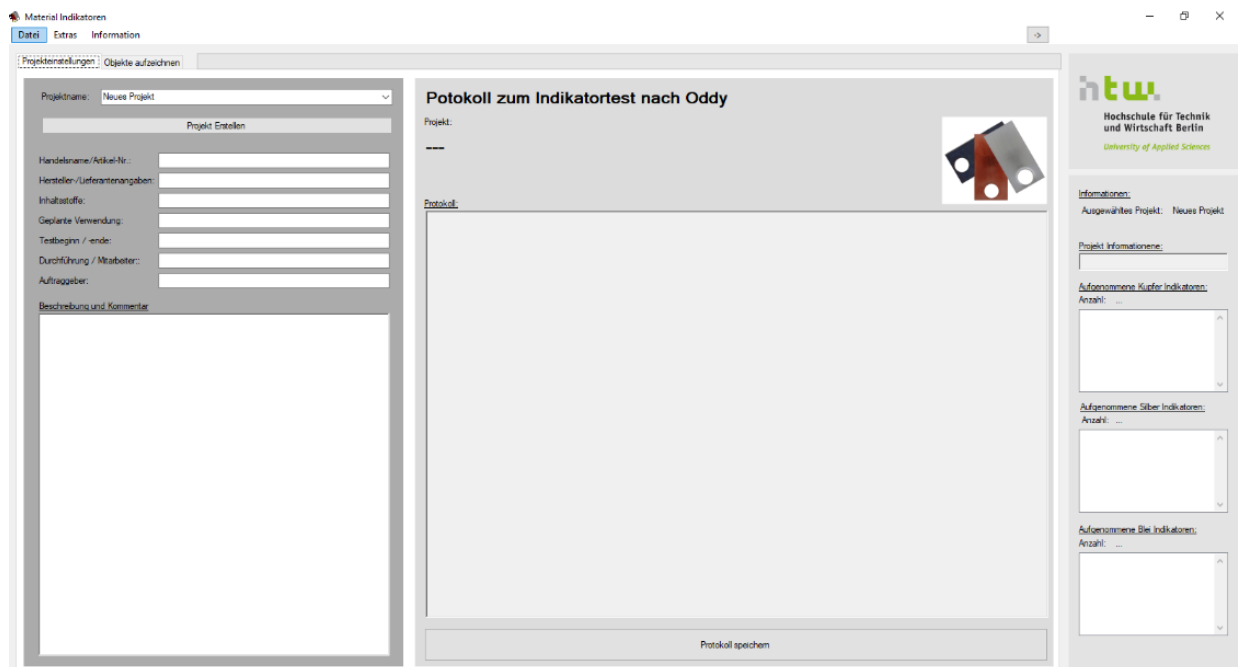


Abb. 42: Anwenderoberfläche Klassifikationstool (Protokollansicht)

⁵⁹ NETZEL J. 2018. S. 8-23

Auch wenn die vorliegende Klassifikationssoftware die Auswertung der Indikatoren wesentlich vereinheitlicht und vereinfacht (Abb. 42), wurde im Zuge erster Anwendungen deutlich, dass sie nur einen ersten Schritt zu einem wirklich objektiven Auswertungsverfahren darstellen kann.

Abschließendes Ziel ist daher eine selbstlernende Software (ANN = Artificial Neural Network) einzusetzen, die anhand einer Vielzahl unterschiedlicher Testindikatoren selbstständig lernt und diese in zuvor definierte Kategorien einordnet. Ergänzend könnten die der Klassifikation *gelb* zugeordneten Materialien entweder als *gelb+* oder *gelb-* eingestuft werden. Falls erwünscht könnte die Software im Verlauf des Lernprozesses die Einstufung dann weiter präzisieren, d.h. entsprechende Indikatoren entweder der Klassifikation *grün* (*gelb +*) oder *rot* (*gelb -*) zuordnen. Im Ergebnis würden irgendwann nur noch die Klassifikationen *grün* und *rot* vorliegen, was den Vorteil hätte, dass es keine ambivalenten Testergebnisse der mittleren Einstufung mehr gäbe. In Folge würde somit jedoch die Nutzung bestimmter Bau- und Konstruktionsmaterialien für den Anwender eingeschränkt. Vor- und Nachteile einer solchen Entscheidung müssten daher für die museale Praxis sorgfältig diskutiert werden.

Leider konnte das Auswertungsverfahren mit Klassifizierungstool nicht bis zur praktischen Anwendbarkeit finalisiert werden, da die Projektlaufzeit nicht ausreichte, um ausreichend MAT-CH Durchläufe für eine relevante Anzahl an korrodierten Indikatoren zu produzieren. Idealerweise braucht es einige hundert bis tausender Lernvorgänge, respektive Testindikatoren, um das Klassifikationstool so zu erweitern bzw. das ANN zu trainieren, dass es in der Lage ist die Klassifikation eigenständig vorzunehmen.

5. Modellhafte Anwendung und Evaluation des MAT-CH Equipments durch Kooperationspartner

5.1 Vorgehen

Nach ersten erfolgreichen Tests des MAT-CH Reaktionsbehälters und der MAT-CH Indikatoren unter Laborbedingungen, erfolgte im nächsten Schritt die modellhafte Anwendung und Evaluierung des Equipments durch die drei Kooperationspartner *Museum für Naturkunde Berlin*, *Zentralmagazin Naturwissenschaftlicher Sammlungen Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* sowie *Zoologisches Institut und Museum der Ernst Moritz Arndt Universität Greifswald*.

Vorbereitend wurden je zwei VertreterInnen der Sammlungen in einem zweitägigen Seminar an der HTW Berlin in Theorie und praktischer Anwendung sowohl des MAT-CH Equipments als auch zur Durchführung des *Oddy*-Tests geschult. Im Anschluss erhielt jede Einrichtung eine Box mit allen notwendigen Equipments und Materialien um von Oktober 2017 bis Februar 2018 jeweils drei Durchgänge beider Testverfahren durchführen und die Ergebnisse schriftlich und fotografisch festhalten zu können. Um eine größtmögliche Praxisnähe zu gewährleisten, wählten die Sammlungen jeweils zehn relevante Bau- und Lagermaterialien für alle drei Testdurchgänge selbst aus. Die HTW Berlin führte parallel dazu jeweils Kontrolldurchläufe mit denselben Materialien durch. Die abschließende Gesamtevaluation durch die Partner erfolgte mittels eines speziell für diesen Zweck erstellten Online-Fragebogens.

Da die Arbeiten an dem neuen Auswertungsverfahren zu Beginn der modellhaften Anwendung noch nicht abgeschlossen waren (vgl. Kap. 4.4.3), konnten sowohl die MAT-CH Indikatoren, als auch die des *Oddy*-Tests von den musealen Anwendern nur visuell ausgewertet werden. Auch kamen für das MAT-CH Equipment nur ansatzweise automatisiert hergestellte Indikatoren zum Einsatz, da zu diesem Zeitpunkt der Laborstand zur komplett automatisierten sich noch in Konzeption befand.

5.2 Zielstellung

Hauptziele der modellhaften Anwendung durch die Kooperationspartner bestanden in:

- Überprüfung von Funktionalität und Praktikabilität des MAT-CH Equipments (Reaktionsbehälter, Indikatoren, Durchführungsprotokoll)
- Vergleich des allgemeinen wie zeitlichen Aufwands während der Durchführung von MAT-CH und *Oddy*-Test
- Vergleich der Ergebnisse beider Testverfahren

5.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der modellhaften Anwendung wurden schriftlich und fotografisch dokumentiert und flossen in eine umfassende Evaluation von MAT-CH mittels eines Online-Fragebogens ein. Die Auswertung der Fragebögen ergab folgende Kernaussagen:

- MAT-CH ist in der Durchführung weniger umständlich als der *Oddy*-Test
- MAT-CH benötigt zur Durchführung die Hälfte der Zeit
- Die Anwendung von MAT-CH wird im Vergleich zum *Oddy*-Test als gesundheitlich unbedenklicher betrachtet, da die Indikatoren nicht mehr manuell aufbereitet werden müssen
- MAT-CH erzielte häufiger identische Ergebnisse und weist eine geringere Tendenz zu deutlichen Abweichungen auf als der *Oddy*-Test
- Die Verpackung und Lagerung der MAT-CH Indikatoren funktioniert, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, über einen Zeitraum von mindesten drei Monaten
- Das für die Nutzung von MAT-CH entwickelte Zubehör wird überwiegend positiv bewertet. Lediglich das Design des Edelstahlständers für die Glaseinsätze des MAT-CH Reaktionsbehälters wird bemängelt.

6. Zusammenfassung der Projektergebnisse

Mit der Entwicklung von MAT-CH wurde ein wichtiger Schritt in Richtung Standardisierung und Vereinfachung des beschleunigten Indikatortests getätigt. Die im Zuge des Projekts entwickelten Reaktionsbehälter und Indikatoren, haben sich in der modellhaften Anwendung bewährt, womit eine wichtige Basis für ein zu erwerbendes Test-Set geschaffen werden konnte. Das MAT-CH Equipment unterstützende Zubehör wurden mit Hilfe der Kooperationspartner, respektive ersten Anwender optimiert, insbesondere wurde der Edelstahlständer für die Glaseinsätze nach den Feedbacks adaptiert und erneut umgesetzt.

Weiterhin konnte ein Prototyp für eine automatisierte Herstellung sowie eine effiziente Verpackungsmethode zur mittelfristigen Lagerung der Metallindikatoren entwickelt und umgesetzt werden. Mit einer digitalen Fotostation und dem Klassifikationstool das zukünftig durch neuronale Netzwerke erweiterbar ist, entstand zudem die Basis für ein objektives Auswertungsverfahren der korrodierten Indikatoren.

7. Diskussion und Ausblick

Um das Test-Set zur Marktreife zu bringen sollten geeignete industrielle Partner gefunden werden. Unter anderen ist eine Firma notwendig, die das Klassifikationstool um eine ANN-Auswertungssoftware und eine Datenbank zur Speicherung der Testergebnisse ergänzt. In

diesem Zuge bzw. im Vorfeld müsste eine größere Anzahl von MATCH-Tests durchgeführt werden, um die für den Lernprozess der Software notwendige Anzahl an Testindikatoren zu erhalten.

Die Anlage zur automatisierten Herstellung und Verpackung der Testindikatoren ist insoweit konzipiert und umgesetzt, dass sie von einer Werkzeug-/ Maschinenbaufirma zu einer Anlage mit drei Strecken erweitert werden könnte, damit Silber-, Kupfer- und Bleiindikatoren parallel hergestellt und gebrauchsfertig verpackt werden können.

Es ist auch denkbar, die Möglichkeit von Dünnschichtindikatoren noch mal intensiver zu erforschen. Das Verfahren könnte sich langfristig gesehen als deutlich nachhaltiger und ressourcenschonender als die zum Projektabschluss vorliegende Methode erweisen. Zum Zeitpunkt der Berichterstellung wurden diesbezüglich Gespräche mit der TU Berlin aufgenommen.

Die empirisch ermittelte Lösung für die langfristige Verpackung und Lagerung der Indikatoren scheint sehr effizient. Die Ergebnisse sollten jedoch ebenfalls noch wissenschaftlich überprüft werden, z.B. im Rahmen einer Bachelorarbeit, da die Effizienz der Verpackung im Langzeitversuch bzw. in verschiedenen klimatischen Verhältnissen noch zu prüfen ist.

Letztlich sollte im Anschluss an diese Arbeiten eine weitere angewandte Überprüfung (Ringversuch) mit einer Gruppe von mindestens 10 musealen Partnern stehen, um das Test-Set insgesamt zu evaluieren.

8. Dissemination der Forschungsergebnisse

Die Ergebnisse des MAT-CH-Forschungsprojektes wurden der Fachwelt in Form eines Experten-Workshops vorgestellt. An diesem Workshop, der im Juni 2018 an der HTW stattfand, nahmen 16 ExpertInnen aus verschiedenen Einrichtungen in Deutschland und Österreich teil. Zudem waren die Kooperationspartner vertreten um ihre Beobachtungen, Erfahrungen und Erkenntnisse aus der modellhaften Anwendung vorzustellen. Das Konzept zur Standardisierung des beschleunigten Indikatortests mittels eines Test-Sets stieß bei den Teilnehmern des Workshops auf große Resonanz. Diese konnten das MAT-CH Equipment während des Workshops selbst testen und waren gebeten, die Aspekte der Kosten und Nutzen kritisch zu hinterfragen. Auch das neu entwickelte Klassifikationstool für die objektive Auswertung der Metallindikatoren sowie die Anlage zur Herstellung standardisierter Indikatoren wurden vorgeführt und intensiv diskutiert.

Über den Expertenworkshop hinaus, wurden die Projektergebnisse im September 2018 auf der IIC Konferenz in Turin „Preventive Conservation – The State of the Art“ sowie im Dezember 2018 auf der internationalen Konferenz „Art and Archaeology“ in Jerusalem vorgestellt. Im Nachgang zu Turin erfolgte die Publikation in den *Studies for Conservation*⁶⁰. Teilbereiche, die aus der internen Kooperation mit den HTW Ingenieurwissenschaften hervorgingen, wurden zudem in einem gemeinsamen Beitrag in *Kreativität + X = Innovation* veröffentlicht⁶¹.

MAT-CH wurde zwischenzeitlich von der HTW beim Europäischen Patentamt als Erfindung angemeldet⁶².

⁶⁰ HEINE & Jeberien 2018

⁶¹ DAHLMANN et al 2018

⁶² Europäisches Patentamt, München, Patent-Nr. 18193328.4 - 1101, Anmeldetag 10.9.2018

9. Literaturverzeichnis

BAMBERGER et al 1999

Bamberger J.A., Howe E.G, Wheeler G., A Variant Oddy Test Procedure for Evaluation Materials Used in Storage and Display Cases, in: *Studies in Conservation* 44, 1999, S. 86-90.

BEINER et al 2015

Beiner G.G., Lavi M., Seri H., Rossin A., Lev O., Gun J., Rabinovich R., Oddy Test: Adding The Analytical Dimension, in: *Collection Forum Vol. 29, 2015 (1-2)*, S. 22-36

BLACKSHAW & DANIELS 1986

Blackshaw S.M., Daniels V.D., the Testing of Display Materials, in: *Museum Ethnographers Group Occasional Paper, Nr. 1, 1986*, S. 40-45

CHEN et al 2008

Chen R., Moussa H.R., Whitmore P.M., Silver Nanoparticle Films as Sulfide Gas Sensors in Oddy Tests

DAHLMANN et al 2018

Dahlmann R., Jäckel M., Heine H., Bailleu A., Jeberien A., Automatisierung trifft Restaurierung - Entwicklung einer Anlage zur standardisierten Herstellung von Testindikatoren für das Materialprüfungsverfahren ‚Material Checker‘ (MAT-CH), in: *HTW Berlin, Matthias Knaut (Hrsg.), Kreativität + X = Innovation, Berlin 2018*, S. 272-279.

GRAEDEL & MCGILL 1986

Graedel T.E., Mc Gill R., Degradation of Materials in the Atmosphere, in: *Environmental Science Technology* 20 (11), 1986, S. 1099-1100

GREEN & THICKETT 1993

Green L.R., Thickett D., Modern Materials in Museum Collections, in: *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials, Proceedings of a Conference Symposium 1991, Ottawa, Canada, Ed. Grattan D.W., Canadian Conservation Institute (CCI), 1993*, S. 261-272

GREEN & THICKETT 1995

Green L.R., Thickett D., Testing Materials for Use in Storage and Display of Antiquities – A Revised Methodology, in: *Studies in Conservation* 40, 1995, S. 145-152.

HEINE & JEBERIEN 2018

Heine H., Jeberien A., Oddy Test Reloaded: Standardized Test Equipment and Evaluation Methods for Accelerated Corrosion Testing, in: *Studies in Conservation* 63, S. 362-365.

LEE & THICKETT 1996

Lee L.R., Thickett D., Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects, *Occasional Paper Nr. 111, Department of Conservation, British Museum, London, UK, 1996*

LEE & THICKETT 2004

Lee L.R., Thickett D., Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects, *Occasional Paper Nr. 111, revised, Department of Conservation, British Museum, London, 2004*

ODDY 1973

Oddy A.W., An Unsuspected Danger in Display, *Museums Journal* 73 (1973), Nr. 1, S. 27-28

HATCHFIELD 2002

Hatchfield P.B., Pollutants in the Museum Environment, Hrs. Archetype Publicaions Ltd., London 2002, S.43-54

NETZEL 2018

Netzel J., Klassifizierung von Material-Indikatoren- Auswertungs-/softwarelösung, unpubl. Masterarbeit der HTW Berlin, Studiengang Elektrotechnik

ROBINET & THICKETT 2003

Robinet L., Thickett D., A New Methodology for Accelerated Corrosion Testing, in: Studies in Conservation 48, 2003, S. 263-268

SCHIEWECK 2011

Schieweck A., Materialemissionen und Luftqualität in Museumsvitrinen – Schadstoffprävention im musealen Umfeld, in: Restauro 5/2011, S. 21-29

SCHIEWECK & SALTHAMMER 2006

Schieweck A., Salthammer T., Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven, Hrsg. Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, 2006, S. 60-73

SHENG WANG et al 2011

Sheng Wang, Lingdong Kong, Zhisheng An, Jiamnin Chen, Laimin Wu, Xinguang Zhou, An Improved Oddy Test Using Metal Films, in: Studies in Conservation 56 (2011), S. 138-153,

STRLIC ET AL 2010

Strlic M., Kralj Cigi I., Mozir D., Thickett D., De Bruin G., Kolar J., Cassar M., Test For Compatibility with Organic Heritage Materials – A Proposed Procedure, in: E-Preservation Science, 7, S. 78-86

TÉTREAUULT et al 2003

Tétreault J., Camo E., Van Bommel M., Scott D., Megan M., Barthés-Labrousse M.G., Minel L., Robbioloa L., Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours, in: Studies in Conservation 48, 2003, S. 237-250

THICKETT et al 1998

Thickett D., Bradley S., Lee L., Assessment of the Risks to Metal Artifacts Posed by Volatile Carbonyl Pollutants, in: Metals 98 - Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, France, 27th-29th of May 1998, S. 260-264

THICKETT 2016

Thickett D., An Unexpected Danger with ISO16000 Emission Tests, Präsentation, Indoor Air Quality Conference, Birmingham, 3-4. März 2016

TSUKADA et al 2012

Tsukada M., Rizzo A., Granzotto C., A New Strategy for Assessing Off-Gassing from Museum Materials: Air Sampling in Oddy Test Vessels, in: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (AIC)-News, Vol. 37, Nr. 1 (January 2012), S. 1-7

WIEGNER et al 2011

Wiegner K., Nohr M., Farke M., Horn W., Kalus S., Jann O., Hahn O., Frische Luft für Museumsvitrinen, in: Restauro 5/2011, S. 30-35

10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tab. 1: Bewertungsbeispiele Metallindikatoren: Ag (Abb.1-3), Cu (Abb. 4-6), Pb (Abb. 7-9)

Abb.1: Ag-Indikator, Bewertung grün

Abb.2: Ag-Indikator, Bewertung gelb

Abb.3: Ag-Indikator, Bewertung rot

Abb.4: Cu-Indikator, Bewertung grün

Abb.5: Cu-Indikator, Bewertung gelb

Abb.6: Cu-Indikator, Bewertung rot

Abb.7: Pb-Indikator, Bewertung grün

Abb.8: Pb-Indikator, Bewertung gelb

Abb.9: Pb-Indikator, Bewertung rot

Abb.10: Übersicht und Vergleich der zur Detektion im musealen Zusammenhang aktuell verwendeten Analyse- und Testverfahren (Quelle: James Crawford, University of Warwick)

Abb.11: MAT-CH Reaktionsbehälter, Einsatz mit Dichtungen (li), geschlitzten Haken (mi) und Glasreservoirs (re)

Abb.12: Detail Einsatz, eingehängte Indikatoren

Abb.13: PP-Schraubverschluss (zweiteilig), EPDM-Pufferring (1x) und Dichtungsringe aus FEP-ummanteltem Fluorkautschuk (2x)

Abb.14: Bestückter MAT-CH Reaktionsbehälter, offen

Abb.15: Bestückter MAT-CH Reaktionsbehälter, verschlossen

Abb.16: Format der Cu-Indikator Oddy-Test (li) und Cu-Indikator MAT-CH (re)

Abb.17: Wasserstrahlzuschnitt

Abb.18: Geschnittenes Kupfer-Indikatorgitter

Abb.19: Bürstenwalze RBM 300

Abb.20: Blei-Indikatorgitter während der Reinigung

Abb.21: Blei-Indikator nach der Reinigung mit Korund 280 und Glasperlen 0-50µm: rechts im Bild ein Korund-Partikel, der sich in die Oberfläche gebohrt hat. Bei den aufliegenden, sehr kleinen runden Partikeln handelt es sich um Glasperlen. (Die Aufnahme erfolgte durch Nico Roloff, HV1000)

Abb.22: Im EDS ermittelte Quantitäten für Blei, Aluminium (Korund) und Natrium (Glas)

Abb.23: EDS-Spektrum mit Peaks für Blei, Aluminium (Korund) und Natrium (Glas)

Abb.24: Gelaserter Blei-Indikator im REM, HV200

Abb.25: Gelaserter Silberindikator (im mikroskopischen Auflicht, 16-fache Vergrößerung)

Abb.26: Indikatorengitter (Cu) in der Niederdruckplasmakammer

Abb.27: Stark oxidiertes Cu-Indikator nach der Reinigung im Niederdruckplasma mit einem Argon/ Wasserstoff-Gemisch bei 150Watt und 0,3 Bar

Abb.28: Pb-Indikatorengitter, mittels Glasfaserscheibe halbautomatisch gereinigt

Abb.29: Detail Pb-Indikator

Abb.30: Cu-, Pb-, und Ag-Indikatoren mit Trockenmittel in Aluverbundbeutel verpackt

Abb.31: Anlage für die automatisierte Indikatorherstellung und -verpackung in fünf Schritten (nach M. Jäckel und R. Dahlmann)

Abb.32: Vorführung der Anlage während des Expertenworkshop Juni 2018

Abb.33: Anlagendetail (Schritt 4 und 5) Vereinzlung und Verpackung

Abb.34: Reaktionsbehälter, Glastiegel und Edelstahlzange

Abb.35: Glaseinsatz des Reaktionsbehälters im Edelstahlständer

Abb.36: Einsetzen des Tiegels mit Testmaterial in den Reaktionsbehälter

Abb.37: Aluminiumständer für Reaktionsbehälter

Abb.38: Portable Fotostation mit Mikroskopkamera

Abb.39: Aufbau der portablen Fotostation (beide J.Netzel)

Abb.40: Beispielhafte Analyse der Kupferindikatoren auf Basis des Trainingsdatensatzes für Kupfer (J. Netzel)

Abb.41: Ermittlung der Anzahl und Größe von Korrosionsflecken

Abb.42: Anwenderoberfläche Klassifikationstool (Protokollansicht)