"Anwendungen innovativer Restaurierungsmaterialien und -methoden zur Sicherung craquelierter Glasmalereien Modellhafte Anwendung an Glasfenstern des Kölner Domes (Weltkulturerbe)"

Förderprojekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück (AZ 24583-45)

Projektpartner:

Dombauhütte Köln, Glasrestaurierungswerkstatt

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg (ISC) Außenstelle Bronnbach Kompetenzfeld Kulturgüterschutz, Fachbereich Werkstoffchemie



Dr. Ulrike Brinkmann, Dombauhütte Köln Dipl.-Rest. Katrin Wittstadt, ISC-Außenstelle Bronnbach

in Zusammenarbeit mit

Peter Berkenkopf, Carola Mueller-Weinitschke, Sandra Williger (Dombauhütte Köln), Gabriele Maas-Diegeler (ISC-Außenstelle Bronnbach)

Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Das Pilotobjekt: Problemstellung und Zielsetzung	5
3.	Stand der Forschung bei Projektbeginn	10
4.	Modellgläser als Untersuchungs- und Probenmaterial	12
5.	Analysemethoden und Probenpräparation	16
	5.1 Analysemethoden	16
	5.2 Probenpräparation	17
6.	Charakterisierung des Schadensbildes "Craquelé" an Originalen	19
7.	Untersuchungen zu Schadensursachen und -verlauf an Modellgläsern	28
	7.1 Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Schadensverlaufes am Modellglas MDS8-H	28
	7.2 Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf die Schadensausprägung	31
8.	Konsolidierung craquelierter Gläser mit A18	39
	8.1 Laborversuche an Originalen	40
	8.2 Anwendung in der restauratorischen Praxis	47
9.	Hinterlegung craquelierter Gläser mit Glasfasergeweben und Glasfaservliesen	57
	9.1 Laborversuche	58
	9.2 Anwendung in der restauratorischen Praxis:	69
10.	Langzeitexposition von Proben	73
11.	Erfahrungsaustausch: Workshops mit Restauratoren	74
12.	Zusammenfassung der Ergebnisse	77
13.	Literaturverzeichnis	79
14.	Abbildungsnachweis	82
15.	Anhang	83

1. Einleitung

Von Glasmalereien geht eine Faszination aus, der sich kaum jemand entziehen kann. Seit Jahrhunderten werden Kirchen mit farbigen Fenstern ausgestattet, die den Betrachtern eine Fülle von Bildern vor Augen stellen, ob biblische Geschichten, Heiligenlegenden oder Viten von Ordensgründern. Über die Stifter dieser Fenster geben oftmals Bildnisse oder Inschriften Aufschluss. Farbverglasungen aller Epochen spiegeln daher nicht nur die künstlerischen Vorlieben ihrer Zeit wider, sie sind auch aufschlussreiche Zeugnisse kulturgeschichtlicher Zeitläufe.

Nur ein Bruchteil dessen, was im Mittelalter an gläsernen Kunstwerken entstand, hat die Zeiten überdauert. Von den Verglasungen repräsentativer profaner Bauten ist kaum etwas überliefert, und auch im sakralen Bereich haben Kriege, Verwahrlosung und wandelnder Zeitgeschmack zu ungeheuren Verlusten geführt. Das gilt ebenso für Werke aus der zweiten Blüte der Glasmalerei, dem 19. Jahrhundert. Bis in die 1980er Jahre wurden Fenster dieser Zeit – sofern sie nach zwei Weltkriegen überhaupt noch vorhanden waren – nicht geschätzt und häufig durch moderne Verglasungen ersetzt.

Umso wichtiger ist es heute, für die vorhandenen Glasmalereien Sorge zu tragen. Als erste und wichtigste Maßnahme hat sich der Einbau einer Schutzverglasung bewährt, mit der die historischen Fenster von ihrer Aufgabe befreit werden, Regen und Wind vom Innenraum fernzuhalten. Die Funktion als Raumabschluss hat entscheidend zum schlechten Erhaltungszustand alter Glasfenster beigetragen. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung reagieren sowohl alte Gläser als auch Glasmalfarben empfindlich auf schadstoffbelastete Feuchtigkeit. Korrosive Umweltbedingungen und klimatische Schwankungen können bei Glasmalereien zu irreparablen substanziellen Veränderungen führen, von der Bildung lichtabsorbierender Krusten bis hin zum völligen Ablösen der Bemalung. Auf diese Weise kann die künstlerische Gestaltung eines Fensters vollständig vernichtet werden – damit geht auch seine inhaltliche Bedeutung verloren.

Die systematische naturwissenschaftliche Untersuchung von Glasmalereien und ihren korrosiven Veränderungen ist eine vergleichsweise junge Disziplin. Vor allem die Bemühungen der letzten 20 Jahre haben zu einem besseren Verständnis von Schadensprozessen geführt. Darauf aufbauend konnten etliche wirkungsvolle Konservierungsmethoden und optimierte Sicherungsmaßnahmen für die Restaurierung umweltgeschädigter Glasmalereien entwickelt werden, nicht zuletzt im Rahmen von DBU-geförderten Projekten wie die Ammoniumcarbonat-Reinigung an Fenstern des Erfurter Doms [Erfurt 2004] oder die Optimierung von Außenschutzverglasungen [Berlin 1999].

Trotz des mittlerweile guten Forschungsstandes gibt es noch ungelöste Probleme. Eine der momentan dringlichsten konservatorischen Fragestellungen in Bezug auf Glasmalereien betrifft ein häufig als "Craquelé" bezeichnetes Schadensphänomen. Vor allem Gläser aus der Zeit des 19. Jahrhunderts, insbesondere bernsteinfarbene, sind davon betroffen. Einzelne Glassorten eines Bestandes zeigen hierbei verschiedene Rissmuster – in Form von oberflächlichen Risslagen mit Schollenbildung bis hin zu Tiefenrissen, die das Glas in der gesamten Stärke durchziehen (Abb. 1). Diese Phänomene können einzeln und gemeinsam auftreten. Je nach Ausprägung führen die Risssysteme zu deutlich verminderter Stabilität der Scheiben und zu veränderter Transparenz. Eine verbindliche Definition dessen, was unter "Craquelé" als Schadensbild zu verstehen ist, gibt es bislang nicht.



Abb.1: Ausschnitt aus dem Jesus Sirach-Fenster des Kölner Domes. Die bernsteinfarbenen Gläser sind kleinteilig gerissen.

Von Craquelé sind weltweit zahlreiche Glasmalereibestände betroffen. Stellvertretend für Objekte im deutschen Raum seien u. a. genannt: die mittelalterlichen Fenster der Marthakirche in Nürnberg [Kielmann 2003], der umfangreiche Bestand der Peterskirche in Leipzig, Fenster im Münster zu Konstanz, Scheiben in der Sammlung des Gotischen Hauses in Wörlitz und das große Westportalfenster von Carl Julius Milde im Kölner Dom.

Das Schadensbild Craquelé stellt für die Glasmalereirestaurierung ein großes ungelöstes Problem dar.

2. Das Pilotobjekt: Problemstellung und Zielsetzung

Hauptgegenstand der Untersuchungen war ein vierbahniges Fenster aus dem "Welter-Zyklus" des Kölner Domes, das Jesus Sirach-Fenster (Abb. 2). Dieser umfangreiche, ursprünglich 28 Fenster umfassende, Glasmalereizyklus entstand in den 1860/70er Jahren für die Obergadenfenster des Quer- und Langhauses. Das Bildprogramm zeigte Repräsentanten des Alten und Neuen Testamentes und der Kirchengeschichte.

Für 80 der 112 Figuren lieferte der Kölner Maler Michael Welter die Entwürfe. Mit der Ausführung in Glas wurden mehrere führende Glasmalereiwerkstätten der Zeit beauftragt. Im 2. Weltkrieg wurden von den 28 Fenstern 15 Fenster komplett zerstört, von den restlichen 13 Fenstern blieben jeweils nur die vier Standfiguren mit den Wappensockeln erhalten. Einige fanden nach dem Krieg wieder einen Platz im Dom, der größere Teil blieb über 60 Jahre lang deponiert. Seit 2004 werden die Figurenscheiben nach und nach restauriert und in die Obergadenfenster der Querhausarme eingesetzt. Zudem werden bei allen Fenstern die zerstörten Ornamentbahnen und Maßwerkverglasungen nach originalen Vorlagen ergänzt. Mit Wiederherstellung dieser Fenster wird nicht nur ein bedeutender der Glasmalereibestand des ausgehenden 19. Jahrhunderts für den Kölner Dom zurückgewonnen, der Zyklus legt auch Zeugnis ab von der reichen Stiftungstradition Kölns.

Zwei Fenster aus dem Welter-Zyklus zeigen massive Schädigungen durch Glascraquelé, darunter das Jesus Sirach-Fenster (Abb. 2). Betroffen sind die rahmenden Architekturteile der Standfiguren. Sie sind aus bernsteinfarbenem Glas gefertigt, das kleinteilig von Oberflächen- und Tiefenrissen durchzogen ist (Abb. 3 u. 4).



Abb. 2: Das Jesus Sirach-Fenster des Kölner Domes (Fotomontage).



Abb. 3: Wappenfeld aus Bahn a des Jesus Sirach-Fensters. Die bernsteinfarbenen Gläser sind kleinteilig von Rissen durchzogen.



Abb. 4: Detailvergrößerung: Oberflächen- und Tiefenrisse durchziehen das bernsteinfarbene Glas.

Ohne eine nachhaltige Stabilisierung der craquelierten Glaspartien können beide Fenster nicht wieder eingesetzt werden. Diese Stabilisierungsmaßnahmen müssen zwingend eine gewisse Dauerhaftigkeit gewährleisten. Denn anders als museal präsentierte Objekte haben die 17 m hohen und 5 m breiten Fenster in 27 Meter Höhe ihren Platz und sind der ständigen Beobachtung aus unmittelbarer Nähe entzogen. Ihr Aus- und Einbau ist mit großem organisatorischem und finanziellem Aufwand verbunden, daher können nur Behandlungsverfahren in Betracht kommen, die begründete Aussicht auf nennenswert anhaltende Wirksamkeit bieten.

Sind eingebaute Fenster von Craquelé betroffen, bleibt in der Praxis häufig nur die Wahl, sie entweder komplett auszubauen und auf unabsehbare Zeit zu deponieren, oder die betroffenen alten Gläser sämtlich durch moderne zu ersetzen und somit einen hohen Verlust von Originalsubstanz zu verursachen.

Beide Lösungen sind schlecht. Die Geschichte der Denkmalpflege belegt, dass alles Verwahrte durch missliche Umstände oder Unachtsamkeit leicht verloren gehen kann. Außerdem sind Kirchenfenster – und darum handelt es sich hier fast ausnahmslos – für einen bestimmten Platz in ihrer Kirche entworfen und gestiftet. Sie von dort zu entfernen, sie ihrer inhaltlichen und gestalterischen Aufgabe zu entheben, ist ein Akt der Willkür, den kein Denkmalpfleger gutheißen kann.

In der aktuellen Restaurierungspraxis gibt es bisher keine tragfähigen Konzepte für die Behandlung craquelierter Gläser, nicht zuletzt deshalb, weil keine geeigneten Materialien zur Verfügung stehen. Die äußerst schmalen, stark verzweigten Sprungsysteme craquelierter Gläser erfordern andere Materialien als solche, die üblicherweise zur Sprungklebung eingesetzt werden. Zudem spielt bei ausgeprägten Tiefenrissen der Aspekt der Stabilisierung eine entscheidende Rolle. Eine Doublierung craquelierter Gläser, wie sie gelegentlich vorgeschlagen wurde [Müller 2003], ist insofern keine Lösung, als dass sie mit problematischen Folgeerscheinungen wie schädigendem Mikroklima im Doublierungsverbund einhergeht.

Zurzeit werden – wenn überhaupt – bei craquelierten Gläsern vorwiegend Acrylate, Epoxide oder Hybridpolymere (Ormocer[®]e) eingesetzt [Nawroth 2005]. Versuchsweise wurde auch die Möglichkeit einer Acrylharz-Volltränkung mittels Unterdruck getestet [Sterzing 2002]. Die Ergebnisse all dieser Behandlungsmaßnahmen sind jedoch ausnahmslos unbefriedigend. Vor allem zur Stabilisierung äußerst enger und langer Spaltsysteme, wie sie die Tiefenrisse zeigen, steht derzeit kein geeignetes Mittel zur Verfügung.

Im Rahmen des Projektes sollte deshalb der Einsatz eines neuartigen hydroaktiven Gels getestet werden, das im Rahmen des EU-Projektes "Constglass" am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) entwickelt wurde.¹ Es galt, den Prototyp (Laborbezeichnung "A18") speziell an die Erfordernisse zur Sicherung craquelierter Gläser anzupassen. Das neue Festigungsmaterial, das aus einem anorganisch-

¹ EU-Forschungsprojekt "Conservation Materials for Stained Glass" (Acronym "CONSTGASS"), Laufzeit 2007-2010. Siehe: ""www.constglass.eu" und "www.constglass.fraunhofer.de".

organischen Aluminiumkomplex besteht, bot sich vor allem für die langen engen Risssysteme von Tiefenrissen an. Als mit Ethanol verdünnte Lösung infiltriert, wird das Sol-Gel mit der darin vorhandenen Feuchtigkeit zu einem anorganischen silicatischen Gerüst polymerisiert, das die Risse im Nanomaßstab von innen her materialschonend und unsichtbar stabilisiert.

Parallel zum Einsatz von A18 sollte auch die Verwendung von Glasfasergeweben bzw. Glasfaservliesen als quasi unsichtbare "Kaschierung" craquelierter Gläser geprüft und durch Auswahl geeigneter Materialien in Kombination mit möglichen Klebematerialien optimiert werden. Die beste Variante sollte dann an craquelierten Partien des Jesus Sirach-Fensters modellhaft angewendet werden.

Neben diesem Pilotobjekt konnten verschiedene craquelierte originale Proben in Form von einzelnen, d. h. aus dem Bleiverbund gelösten Glasstücken, die in unterschiedlichem Ausmaß Oberflächen- und / oder Tiefenrisse zeigen, für die Projektuntersuchungen herangezogen werden. Es handelte sich um craquelierte Glasstücke von fünf verschiedenen Glasmalereibeständen des späten 19. Jahrhunderts aus:

- der Peterskirche in Leipzig (Teilstücke eines Fensters, das aufgrund seiner Craqueléschäden ausgebaut und deponiert wurde),
- der St Peter's Church in Pembury, Kent (Gläser, die im Rahmen einer Restaurierungsmaßnahme entfernt wurden),
- der ehemaligen evangelischen Kirche in Oberehnheim, Elsass,
- der St. Petrikirche in Altentreptow, Vorpommern
- dem Westportalfenster (Mildefenster) des Kölner Domes.

Diese Gläser wurden zur Schadenscharakterisierung und Untersuchung des Schadensfortschrittes herangezogen. An weiteren Originalen – Glasstücken aus flämischen Kabinettscheiben des 17. Jahrhunderts ("Roundels"), sowie einem mittelalterlichen Glasstück aus dem Dom zu Stendal – konnten Konsolidierungs- und Tränkungsversuche durchgeführt werden.²



Abb. 5: Craqueliertes Glasstück in einem Fenster der St Peter's Church in Pembury (Kent).

² Ein herzlicher Dank für die zur Verfügung gestellten Gläser gilt: der Ev.-Luth. Kirchgemeinde St. Petri, Leipzig; Keith & Judy Hill, The Stained Glass Workshop, Rochester, Kent; Firma Rothkegel, Würzburg; der Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin; dem Artesis University College, Department for Conservation and Restoration, Antwerpen, und der Evangelischen Stadtgemeinde in Stendal.



Abb. 6: Geschädigtes Glas aus der ehem. Kirche Oberehnheim (Elsass) mit weit ausschwingenden Rissen.



Abb. 7: Geschädigtes Glas aus dem Mildefenster im Kölner Dom mit weitmaschigem Rissbild.

Begleitend zur Entwicklung von Konsolidierungsmöglichkeiten sollten anhand des Bestandes geschädigter Originale – den Glasstücken aus dem Jesus Sirach-Fenster und den Einzelproben – auch Untersuchungen zur den umweltbedingten Schadensursachen bzw. den Schadensmechanismen von Craquelé durchgeführt werden, um das Schadensbild weitergehend zu analysieren und zu charakterisieren. Eine Klärung dieser Fragen sollte die Voraussetzung dafür bieten, die klimatisch bestmögliche Umgebungssituation für craquelierte Gläser zu ermitteln und entsprechende Empfehlungen geben zu können.

Dass die Projektarbeiten in enger Zusammenarbeit zwischen Wissenschaftlern und Restauratoren durchgeführt werden sollte, stand von Beginn an fest.

3. Stand der Forschung bei Projektbeginn

Über das Problem von Craquelé an Glasmalereien wurde bislang kaum wissenschaftlich gearbeitet. Einige wenige Untersuchungen zur Ursachenanalyse sind vorwiegend in Deutschland erschienen. Federführend seien die Untersuchungen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, sowie des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München, genannt, die sich zu Beginn der 1990er Jahre im Rahmen eines Förderprojektes des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie mit diesem Schadensphänomen beschäftigten [Marschner 1993, Müller 1995, Torge 1997]. Auch konservatorisch relevante Fragen der Festigungs- bzw. Konservierungsmöglichkeiten wurden nur in wenigen Publikationen diskutiert [Marschner 1984, Sloan 1999, Sterzing 2002, Müller 2003, Nawroth 2005].

Zu den Ursachen des Craquelé an Glasmalereien gibt es verschiedene Theorien, deren konkreter Beweis aber bislang nicht geführt werden konnte. Für Tiefenrisse geht man unter anderem von thermisch induzierten Spannungen aus, die aufgrund ungenügenden Temperns der Glasmasse entstehen können [Sterzing 2002]. Dabei werden während des Herstellungsprozesses oder bei möglichen Nachbränden durch zu schnelles Abkühlen Spannungen eingefroren, die sich später beim Auftreten von Mikrorissen der Oberfläche als Tiefenrisse entladen. Andere Theorien sehen mögliche Ursachen von Craquelé allgemein in Inhomogenitäten der Glasmasse, z. B. aufgrund zu niedriger Schmelztemperaturen, oder auch in mikrokristallinen Entmischungen [Müller 1995, Jebsen 1980, Berlin 1997]. Beides führt zu Spannungen innerhalb der Glasmatrix, die sich durch die Bildung von Makrorissen entladen. Für keine dieser Vermutungen liegen bislang analytische Beweise vor.



Abb. 8: REM-Aufnahme eines Glases mit Oberflächen- und Tiefenrissen aus dem Jesus Sirach-Fenster des Kölner Domes; Querschliff.

Auch schadstoffbelastete Luft kommt als gewichtiger Faktor zur Auslösung von Craqueléschäden in Frage: Craquelierte Gläser haben fast ausschließlich hohe Konzentrationen an Alkalien (Summe aus Natrium und Kalium) von etwa 22 Gew.-%, bei vergleichsweise niedrigen Gehalten an Kalzium um die 5 Gew.-%, so dass ihre Glaszusammensetzung als wenig beständig einzustufen ist [Müller 2003, Nawroth 2005]. Luftschadstoffe in Kombination mit hohen relativen Luftfeuchten haben zweifellos einen bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung des Craquelé-Schadensbildes, denn innerhalb der Spaltsysteme können hydrolytische Prozesse das Glas ungehindert weiter chemisch verändern [Scholze 1988]. Zahlreiche rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Spaltquerschnitten machen die Entwicklung deutlich (Abb. 8). An Gläsern mit Tiefen- und Oberflächenrissen werden diese Umwelteinflüsse in verstärktem Ausmaß wirksam und tragen fraglos zur fortschreitenden korrosiven Veränderung craquelierter Gläser bei.

Einige von ihnen weisen unter oberflächlichen Schollen Korrosionsprodukte auf, bei denen kristalline Sulfat-Verbindungen analysiert wurden [Sterzing 2002]. Diese Korrosionsprodukte setzten sich in der Regel aus Verunreinigungen der Luft (Sulfate durch SO₂-Einfluss) in Kombination mit ausgelaugten Alkalien des Glases zusammen.

Der Nachweis von Schwefelverbindungen wirft ein eindeutiges Licht auf SO₂ als mögliche umweltbedingte Schadensursache für die Entstehung von Craquelé. In Köln beispielsweise hatte die zunehmende Industrialisierung seit der Mitte des 19. Jahrhunderts zu einer erheblichen Luftverschmutzung durch schwefelsaure Abgase geführt. Eine zusätzliche Belastung für den Dom waren die Rauchschwaden der Dampflokomotiven aus dem unmittelbar benachbarten Kölner Bahnhof. Bereits 1893 war der Dom Gegenstand einer chemischen Untersuchung über die schädigenden Einflüsse von Rauchgasen, insbesondere der schwefligen Säure, auf die Gesteinsverwitterung [Spelsberg 1984]. Wie immens die Luftverschmutzung noch in den 1930er Jahren war, macht der Bericht eines Trigonometers anschaulich, der für das Reichsamt für Landesaufnahme vom Dachreiter des Domes aus Vermessungen durchführte: "Über der Stadt lagert ein ständiger Dunst von den Rheindampfern, dem nahen Hauptbahnhof und der nahen Braunkohlenindustrie". Am 19. Juli 1933 musste sogar die örtliche Messung für 40 Minuten unterbrochen werden, "weil gelbliche Rauchschwaden vom Bahnhof aus die Türme, die Dachreiter-Türme und Lotstäbe vollkommen unsichtbar machten" [Günther 2000]. Dass nicht nur die Steine, sondern auch die Glasfenster des Domes, insbesondere die in 27 Meter Höhe gelegenen Fenster des Welterzyklus davon substanziell geschädigt wurden, steht außer Frage.

4. Modellgläser als Untersuchungs- und Probenmaterial

Die originalen Glasproben aus dem Jesus Sirach-Fenster sowie die Einzelproben verschiedener Herkunft dienten vorwiegend zur Schadenscharakterisierung. Sie stellten allerdings kein "Verbrauchsmaterial" dar. Für die notwendigen aufwändigen Versuchsreihen im Labor waren daher künstlich craquelierte Modellgläser erforderlich.

Der Einsatz von Modellproben ist generell ein unverzichtbarer Bestandteil derartiger Versuchsreihen, da sie in ausreichender Anzahl ein stets ähnliches und somit quantifizierbares Vergleichsmaterial darstellen. Im Gegensatz zu Originalen haben Modellgläser eine bekannte Geschichte einschließlich einer definierten Vorbehandlung und können auch mit zerstörenden Analysemethoden untersucht werden. Ihre Exposition und Bewitterung findet unter kontrollierten und somit reproduzierbaren Bedingungen statt, wobei die Zusammensetzung der Modellgläser sowie Einflussparameter der Bewitterung in der Regel über das natürlich vorkommende Maß gesteigert werden, um zeitnahe Ergebnisse zu erhalten. Zur Herstellung der Modellgläser wird generell ein in erwünschter Rezeptur erschmolzener Glasblock von etwa 10 x 3 x 2 cm Kantenlänge mit einer Diamantsäge wasserfrei in Glasplättchen zersägt (Abb. 9), deren Materialstärke zwischen 0,3 mm und 6 mm beträgt. Bis zur Verwendung lagern die Glasplättchen dann im Exsikkator bei niedrigen Feuchten unter 30 % rF.



Abb. 9: gesägter Modellglasblock (links) und unbewitterte Modellglasplättchen des Typs MDS8 (oben rechts) und MK1 (unten rechts); Aufnahmen im Durchlicht.

Eine Simulation von craquelégeschädigten Gläsern wurde bislang nur ansatzweise im ISC-Würzburg im Rahmen des EU-Projektes "Constglass"³ versucht, zumindest gibt es keinerlei veröffentlichte Hinweise auf entsprechende Arbeiten andernorts.

³ Siehe Fußnote 1.

Entsprechend stand zu Beginn der Projektarbeiten auch kein Modellglas mit realitätsnaher Craqueléstruktur zur Verfügung. Daher mussten zunächst neue, für die Projektversuche geeignete Glastypen entwickelt, erschmolzen und präpariert werden. Dieser Bearbeitungsschritt erwies sich als unvorhersehbar zeitaufwändig und schwierig. Ziel war es, sowohl für die analytischen Untersuchungen als auch für die Festigungsversuche ein Modellglas mit einem realitätsnahen Rissbild, aber möglichst wenigen Oberflächeneffekten wie Ausmuschelungen und Oberflächenrauigkeit herzustellen.

Insgesamt wurden für die Untersuchungen drei unterschiedliche Modellgläser verwendet: MDS8, MDS8-H und – später – MK1 (Tabelle 1). Ihre Zusammensetzung orientiert sich an den Trends der Originalgläser mit zu hohen Alkalienwerten und vergleichsweise niedrigen Erdalkalienwerten (vergl. Kapitel 5, Tabelle 3).

Modellgläser	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	CuO	CoO	S	Σ
MDS8	71,6	0,9	0,7	18,5	2,9	0,8	3	0,7	0,9	100
MDS8-H	71,9	0,9	0,7	18,9	2,9	0,8	3		0,9	100
MK1	70,6	0,6	0,7	18,3	2,8	3,3	3		0,7	100

Tabelle 1: Zusammensetzung der Modellgläser (Gew.-%)

Der Einsatz von Modellgläsern des Typs MDS8 hatte sich bereits in anderen Projekten bewährt.⁴ Dieses Glas basiert auf der Zusammensetzung eines durch Risse geschädigten blauen Schmuckemails des 18. Jahrhunderts [Wagner 2005]. Für die geplanten Versuchsreihen wurde es zum Modellglas MDS8-H modifiziert, und zwar der besseren lichtoptischen Auswertung halber ohne die stark blau färbende Komponente Kobalt. Ansonsten entspricht seine Zusammensetzung dem Modellglas MDS8. Für bestimmte Fragestellungen erhielten die Oberflächen der Modellgläser MDS8 und MDS8-H eine zusätzliche Feuerpolitur durch kurzzeitiges Erwärmen mit einer Gasflamme um die 630 °C. Durch anschließende künstliche Bewitterung ließen sich an ihnen dann Craqueléschäden erzeugen, wie sie auch an Originalgläsern zu finden sind.

Für die Laboruntersuchungen wurden vorwiegend Modellgläser vom Typ MDS8-H verwendet (s. Kapitel 7). Durch gezielt gesteuerte Schädigung im Klimaschrank ließ sich an diesen Modellgläsern schlussendlich ein Schadensbild erzeugen, das den komplexen Rissnetzphänomenen von Originalen sehr nahekam. In ersten Vorversuchen für die anstehenden Festigungstests mit A18 allerdings erwies sich genau dieses Modellglas als ungeeignet, paradoxerweise gerade wegen der realistischen Rissnetzbildung. Schon zu Projektbeginn war klar, dass es schwierig bis unmöglich sein würde, den Tränkungserfolg mit A18 analytisch nachzuweisen, handelte es sich doch um ein Material, das nach der Applikation zu einem dem Glas verwandten anorganischen Material transformiert wird. Somit stellte die optische Kontrolle und Bewertung des Tränkungserfolges die vorhersehbar wichtigste Grundlage dar. Dafür allerdings war das am Modellglas MDS8-H erzielte Rissnetz zu kleinteilig, da Verän-

⁴ DBU-Projekt "Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Email-Pretiosen im Grünen Gewölbe Dresden", 1996-1999, Projekt-Nr. 09715 und DBU-Projekt "Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser national bedeutender Sammlungen", 2000-2004, AZ 15851.

derungen an der Oberfläche visuell nicht nachvollzogen werden konnten. Die Bewertung eines Festigungserfolges mit dem Auge ist nur dann zuverlässig, wenn sich nicht zu viele Informationen überlagern. Für Modellgläser, die bei Festigungstests mit A18 zum Einsatz kommen sollten, war deshalb ein Schadensbild mit nur wenigen, dafür eindeutigen Risssystemen erforderlich.

Daher wurde ein weiteres Modellglas (MK1) erschmolzen, von prinzipiell ähnlicher Zusammensetzung wie die beiden vorhergehenden, jedoch mit einem erhöhten Anteil an Kalziumoxid mit 3,3 Gew.-%, was eine bessere Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen bewirkte.

Das neue Modellglas MK1 reagierte erwartungsgemäß langsamer auf die künstliche Bewitterung als die Gläser MDS8 und MDS8-H und mit einem weniger kleinteiligen Rissnetz, das jedoch zunächst immer noch zu komplex war. Erst unter Einbeziehung der Erkenntnisse, die aus den Untersuchungen zu Schadensursachen und Schadensverlauf des Phänomens Craquelé gewonnen wurden (s. Kapitel 7), gelang es schrittweise, ein deutlich grobmaschigeres Rissbild zu erzeugen, das für die Tränkungstests geeignet war und eine visuelle Beurteilung der Rissverfüllung zuließ.

Folgende Parameter waren dafür erforderlich:

- Glasplättchen von 2 mm Dicke
- Feuerpolitur bei 600 °C beidseitig für je 2 min
- keine gezielte mechanische Oberflächenbearbeitung und -verletzung
- Bewitterung bei 98% rF und konstanten Temperaturen von 60 °C (bzw. 80 °C) bis zur Ausbildung erster sichtbarer Schäden

Zur "Qualitäts"- bzw. Eignungskontrolle wurden alle Modellgläser MK1 nach der Bewitterung unter Vakuum getrocknet und durch Betropfen mit Ethanol – dem Lösemittel für A18 – daraufhin geprüft, ob sie Spaltabschnitte hatten, in die Konservierungsmaterial einlaufen konnte. Gläser, bei denen der Ethanoltest negativ verlief, wurden nochmals, z. T. bei höheren Temperaturen (80 °C) bewittert. Anfangs wurden diese Gläser stattdessen einige Minuten oder bis zu 3 Stunden in warmem Wasser gelagert, um die bereits vorhandenen Gelschichtkanäle partiell aufzulösen und einen Spalt zu erzeugen. Es zeigte sich allerdings, dass diese Prozedur zu aggressiv und nicht gut steuerbar war. Die meisten Proben zerfielen dabei, selbst nach nur kurzer Wasserlagerung von wenigen Minuten.

Die folgende Übersicht zeigt die unterschiedlichen Schadensausprägungen an den verschiedenen Modellgläsern:



Abb. 10: Geschädigte Modellgläser mit unterschiedlich kleinteiligem Schadensbild; oben: links Modellglas MDS8, Mitte MDS8-H und rechts MK1; unten links MDS8-H und rechts MK1 mit grobmaschigerem Schadensbild.

5. Analysemethoden und Probenpräparation

Im Rahmen der Laboruntersuchungen kamen verschiedene, im Folgenden kurz vorgestellte Analyseverfahren zum Einsatz. Generell waren sowohl die historischen Gläser als auch die Modellproben aufgrund ihrer Fragilität schwer zu präparieren. Darüber hinaus erwiesen sich frisch präparierte Probenoberflächen als sehr stark hygroskopisch, was die Präparation und die Interpretation der Untersuchungsergebnisse erschwerte.

5.1 Analysemethoden

Lichtmikroskopie

Eine der wichtigsten analytischen Möglichkeiten ist die Lichtmikroskopie. Originale und Modellproben können zerstörungsfrei oder anhand von Quer- sowie ggf. Dünnschliffen unter Zuhilfenahme verschiedener Beleuchtungstechniken wie Polarisation, Hellfeld, Dunkelfeld, Auflicht und Durchlicht untersucht werden. Auf diese Weise lassen sich grundsätzliche Informationen über Gefügestrukturen gewinnen und qualitativ erfassen. Da Glas transparent ist, können neben Informationen über die Glasoberfläche auch Informationen aus dem Inneren des Glases gewonnen werden. Im Lichtmikroskop werden u. a. Strukturen (z. B. Risse, Korrosionsprodukte) visuell sichtbar, die einen anderen Brechungsindex als das Kernglas haben.

Verwendetes Mikroskop: Typ Leica DM RX/E, Vergrößerungen 25-fach bis 500-fach.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Verbindung mit energiedispersiver Elementanalyse (EDX)

Eine deutlich höhere Auflösung zur mikroanalytischen Charakterisierung von Materialoberflächen gewährleistet die Untersuchung im REM. Die verwendete Auflösung lag zwischen ca. 40-fach und ca. 25000-fach. Die Untersuchungsmethode beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit den Atomen bzw. Elektronen der zu untersuchenden Probe. Ein Aufladen der Probe lässt sich durch die Bedampfung mit einer leitfähigen Schicht (Kohlenstoff bzw. Gold) verhindern. Um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Atomen und Molekülen der Luft zu vermeiden, wird im (Hoch-)Vakuum gearbeitet. Letztlich findet eine softwaregestützte Umwandlung der erhaltenen Signale in Graustufenbilder statt.

Es können Fragen zur Topografie der Proben geklärt, sowie mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (EDX) gezielt die chemische Zusammensetzung relevanter Bereiche ermittelt werden. Dadurch lassen sich hinsichtlich der Probencharakterisierung chemisch-physikalische Prozesse, z. B. Auslaugungsvorgänge ableiten.

Für die Schadenscharakterisierung bietet die Betrachtung im Transmissions-Rasterelektronenmikroskop (TEM) eine nochmals erhöhte Auflösung, und über Elektronenbeugung lassen sich Fragen nach möglichen Kristallisationen innerhalb der Glasmatrix klären. Verwendete Geräte:

- REM Zeiss EVO LS 10, EDX-Einheit Swift-ED von Oxford Instruments
- REM Zeiss Ultra 55, EDX-Einheit Pegasus XM 4 der Firma Ametek GmbH
- TEM JEM 2011 der Firma JEOL, EDX-Detektor der Firma EDAX.

Spannungsoptische Messungen

Eigenspannungen im Glas beeinflussen die Polarisation des Lichtes über den Effekt der Spannungsdoppelbrechung. Im Polariskop wird linear polarisiertes Licht erzeugt, das bei der Durchstrahlung eines Prüfkörpers im Bereich der Spannungen in elliptisch polarisiertes Licht umgewandelt wird. Der Betrag der Doppelbrechung wurde als Polarisationswinkel in Grad erfasst und ist ein Maß für die Eigenspannung. Eine Unterscheidung in Druck- bzw. Zugspannungen ist nicht möglich.⁵ Die Messwerte werden farbcodiert als Falschfarbenbild⁶ dargestellt. Die Skalierung ist so gewählt, dass Spannungen im Glas gut erkennbar sind, Maximalwerte der Doppelbrechung können allerdings nicht abgelesen werden.

Aufgrund der Eigenfarbigkeit und der Oberflächenrauigkeit der untersuchten Modellgläser lag die Transmissionsrate des Messstrahles unter 10%. Dies hat zwar keinen Einfluss auf die Polarisierbarkeit, aber aus der geringen Restintensität ergab sich ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis.

Verwendetes Gerät: Ilis Strainmatic M2-050.

5.2 Probenpräparation

Die Probenuntersuchung erfolgte an unterschiedlich aufbereiteten Glasfragmenten. Einzelne Teilstücke konnten für die Betrachtung im Lichtmikroskop teilweise ohne weitere Präparation untersucht werden. Für bestimmte Fragestellungen war jedoch eine Aufbereitung des Probenmaterials notwendig. Die Betrachtung im REM erforderte zumindest eine Besputterung (mit Gold, Dauer 50 Sekunden), um die notwendige Leitfähigkeit der Probe herzustellen. Für eine Charakterisierung des Schadensbildes war häufig eine Querschliffpräparation der Gläser notwendig, die auf konventionellem Wege mittels Einbettung und Schleifprozessen erfolgte.

Der in sich geschwungene Rissverlauf erschwerte die Untersuchung der Risse anhand eines Querschliffes, da ein gezieltes Anschneiden der unterschiedlichen Bereiche kaum möglich ist. Die Querschliffpräparation der Proben lässt nur eine begrenzte Betrachtung der Spaltsysteme zu. Eine Verfolgung des Rissverlaufes in tiefere Ebenen ist mit diesem Präparationsverfahren nicht möglich. Da die Schadensbereiche äußerst fragil sind und zudem die Gefahr besteht, die feinen Spaltsysteme durch Präparationsreagenzien zu verschließen, mussten zur Probenpräparation auch neue Wege beschritten werden. Hochauflösende Untersuchungen

⁵ Die Unterscheidung in Druck- und Zugspannungen wäre mit einer undirektionalen Messung möglich gewesen. Auf diese Messung wurde verzichtet, da die Spannungsorientierung in den untersuchten Gläsern nicht bekannt war und die Messergebnisse somit nicht interpretiert werden konnten.

⁶ Von blau über grün und gelb zu rot nimmt der Polarisationswinkel zu und somit auch die Eigenspannung.

im REM sowie die Betrachtung im TEM sind methodenbedingt immer an eine teils sehr aufwändige Probenaufbereitung gebunden, die sich modernster technologischer Verfahren bedient. Erstmals wurde an craquelierten Gläsern auch eine sogenannte Ionenböschung (CSP) vorgenommen. Bei diesem berührungsfreien Verfahren erfolgt lokal ein Materialabtrag durch Argon-Ionenstrahlung (Abb. 11). Der präparierte Bereich beträgt etwa 2 μ m x 2 μ m und bildet eine Art Stufe in die Tiefe des Glases, so dass in diesem begrenzten Bereich die dreidimensionale Darstellung eines Rissverlaufes möglich ist.



Abb. 11: Schematische Darstellung der Präparationsmethode des Cross Section Polishings (CSP).

An den Originalen und Modellgläsern kamen folgende Präparationsverfahren zum Einsatz:

- Proben ohne weitere Präparation
- Querbruch
- Querschliff (Präparation mit konventioneller Poliersuspension oder wasserfrei)
- Elektronentransparente Lamelle (Focuss Ion Beam, FIB-Präparation), Dicke der Lamelle ≤ 100 nm (für Betrachtung im TEM)
- Ionenböschung (Cross Section Polishing CSP), berührungsfreie Präparation durch Materialabtrag mittels Argon-Ionenstrahlung.

Frisch präparierte Glasproben wurden aufgrund der starken Hygroskopizität⁷ entweder sofort untersucht oder im Exsikkator aufbewahrt.

⁷ D. h. Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft; dabei entstehen ein oberflächlicher Feuchtefilm bzw. Tröpfchen auf der Glasoberfläche, die mit der Glasoberfläche reagieren und somit die Probe chemisch verändern.

6. Charakterisierung des Schadensbildes "Craquelé" an Originalen*

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Schadensbildes Craquelé fanden vorrangig an ausgewählten Glasstücken des Jesus Sirach-Fensters und des Mildefensters statt, beide aus dem Dom zu Köln (Abb. 12 u. 13). Dafür erfolgten analytische Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie (LM) und Rasterelektronenmikrokopie mit kombinierter energiedispersiver Elementanalytik (REM-EDX). Von den Proben wurden jeweils Querschliffe angefertigt.

Die Untersuchungen hatten zum Ziel, die unterschiedlichen Schadensausprägungen zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen sowie durch genauere Analytik neue Erkenntnisse über mögliche Schadensursachen zu gewinnen.





Abb. 12: Probenmaterial des Jesus Sirach-Fensters.

Abb. 13: Probenmaterial des Mildefensters.

Die Gläser des Jesus Sirach-Fensters zeigen bereits bei visueller Betrachtung ohne optische Hilfsmittel deutlich mehr Risse als die Gläser des Mildefensters. Auch im REM sind eindeutige Unterschiede hinsichtlich der Ausprägung der Schadensausbildung erkennbar. Die Probe des Jesus Sirach-Fensters hat beidseitig eine Gelschicht ausgebildet, wobei die der Außenseite mit bis zu 85 µm deutlich stärker ist als die der Innenseite (Abb. 14). Im Gegensatz dazu lässt sich am Mildefenster lediglich auf der Außenseite eine vergleichsweise dünne Gelschicht nachweisen (Abb. 15). Vor allem beim Jesus Sirach-Fenster ist aufgrund der Anordnung der Risse deutlich sichtbar, dass diese vermehrt von der Außenseite ausgehen (vgl. Abb. 14).

^{*} Autorin dieses Kapitels ist Dipl.-Rest. (FH) Katrin Wittstadt, ISC-Außenstelle-Bronnbach.



Abb. 14: Jesus S.-Fenster / Übersichtsaufnahme: oben = Außenseite, Probe zeigt etliche Tiefenrisse; Gelschicht auf beiden Seiten, auf der Außenseite jedoch deutlich stärker ausgeprägt.



Abb. 15: Mildefenster / Übersichtsaufnahme: Oben = Außenseite, die Probe zeigt in diesem Bereich keine Tiefenrisse; die Außenseite hat eine dünne Gelschicht.

Bei höherer Vergrößerung lassen sich die Risse genauer charakterisieren. Es sind oberflächennahe Risse erkennbar, die sich unmittelbar auf die oberflächliche Auslaugzone beschränken, sowie Spaltsysteme, die sich ins Kernglas fortsetzen. Der Befund ist repräsentativ für das Schadensbild Craquelé (s. auch Abb. 8).

Risse der oberflächlichen Gelschicht

Die Risse in der oberflächlichen Gelschicht enden entweder in der Auslaugzone oder aber unmittelbar nach Erreichen des Kernglases. Diese Phänomene sind gut bekannt und werden auf Schrumpfungs- und Quellungsprozesse der oberflächlichen Gelschicht zurückgeführt [Scholze 1988].

Tiefenrisse / Spalte

Darüber hinaus verlaufen jedoch auch einzelne Risse ins Kernglas hinein (Abb. 16). Entlang dieser Spalte ist in der Regel eine Gelschicht ausgebildet, die auf Auslaugungsprozesse hinweist. Die Spaltbreiten innerhalb einer Probe variieren sehr stark, liegen aber immer im Bereich weniger Mikrometer. Besonders breite Spalte von beispielsweise 30 µm finden sich zumeist an Rissen, die über die gesamte Stärke des Glases verlaufen. Auch Einlagerungen bzw. Korrosionsprodukte sind vereinzelt in den Spalten erkennbar. Dass – wie im vorliegenden Fall – die Korrosionsprodukte im Spalt auch bleihaltig sein können, ist allerdings bislang nicht bekannt; zumindest liegen darüber keine Berichte vor. Es handelt sich dabei zum Teil um eingewanderte bleihaltige Produkte, die im Fall der Kölner Glasmalereien vom Bleidach, dem Bleinetz der Glasmalereien oder deren Bemalung stammen könnten (Tabelle 2). Laborversuche bestätigten diese These.

Im REM sieht man, dass sich die Spalte häufig von der Oberfläche bis in das Kernglas hinein verjüngen. Allerdings lässt sich der Spaltverlauf nie in voller Länge bis in den tiefsten Bereich des Glases verfolgen, sondern nur innerhalb der Grenzen der im REM möglichen Betrachtungsebene. Darüber hinaus sieht man im Graustufenbild nur noch die weiterführende Gelschicht.





Abb. 16: Jesus Sirach-Fenster, Innenseite, REM-Querschliff: Zwei Ausläufer der Gelschicht setzen sich ins Kernglas fort, der Spalt (schwarz) im mittleren Gelschichtausläufer ist knapp 10 µm breit. Rechts im Bild endet ein von unten kommender Ausläufer, bevor er die Glasoberfläche erreicht.

Abb. 17: Jesus Sirach-Fenster, Außenseite, CSP Präparation: Die oberflächliche Gelschicht ist ca. 80 µm dick, kanalartige Ausläufer (dunkelgrau) verlaufen ins Kernglas (hellgrau), z. T. mit Einlagerungen und Korrosionsprodukten (weiß), s. Pfeil.

Tabelle. 2: Die Elementanalyse von Partikeln im Spalt an den Positionen P3 und P5 erweis	st
hohe Konzentrationen von Blei (Angabe in Gew%)	

Formel	Na ₂ O	AI_2O_3	SiO ₂	SO₃	K ₂ O	CaO	FeO	SnO ₂	PbO
Kernglas	6,4	0,4	67,6	0,0	18,1	3,9	0,1	3,3	0,3
P3	0,8	0,7	69,6	1,2	6,5	6,1	0,5	2,2	11,9
P5	0,9	0,6	67,9	1,5	5,2	6,2	0,3	1,9	15,1

Ausläufer aus der Gelschicht

Eine genauere Betrachtung einer Probe des Jesus Sirach-Fensters, die berührungsfrei mittels CSP präpariert wurde (Abb. 17), zeigt besonders deutlich, dass sich aus der oberflächlichen Gelschicht einzelne Ausläufer in das Kernglas fortsetzen. Durch die Einlagerung von Blei, das sich im REM besonders gut visualisieren lässt (weiß im Graustufenbild bei P3 und P5 in Abb. 16), sind eindeutig Diffusionswege für Wasser und gelöste Ionen erkennbar. Selbst bei sehr hoher Auflösung zeigt sich nicht immer, wie zunächst erwartet, ein Spalt. Demzufolge handelt es sich bei dem Schadensbild Craquelé nicht immer um Spaltsysteme, sondern auch um kanalartig ausgeprägte Ausläufer der Gelschicht. Die auch als "Gelschichtkanäle" bezeichneten Bereiche scheinen das Ergebnis lokaler Auslaugungsvorgänge zu sein.

Bei lichtoptischer Betrachtung ist das Schadensbild aufgrund der Lichtbrechung als Schatten bzw. Verdunkelung im Glas eindeutig wahrnehmbar. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, das Glas sei generell durch zahlreiche Risse bzw. Spalte geschädigt. Bei der hochauflösenden Untersuchung von Proben im REM und TEM lassen sich die vermuteten Spalte häufig aber <u>nicht</u> nachweisen. Stattdessen finden sich lediglich kanalartige Gelschichten bzw. Gelschichtkanäle (vgl. Abb. 18 - 19) die sich erst im weiteren Schadensverlauf zu einem Spalt ausbilden können (s. Kap. 7).

Die lichtmikroskopische Darstellung und die Wiedergabe des Schadensbildes im REM liefern unterschiedliche Aussagen. Bei ersterer spielt die Tiefeninformation aus anderen Ebenen eine Rolle sowie die Orientierung zwischen Strahlung und Schadensverlauf. Im REM hingegen werden Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche als unterschiedliche Graustufen wiedergegeben, denn ausgelaugtes Glas hat einen anderen Brechungsindex als nicht ausgelaugtes Glas.



Abb. 18: Jesus Sirach-Fenster; Lichtmikroskopie eines Querschliffes mit präparationsbedingtem Böschungskrater (ICP) als Gausskurve, deutlich erkennbarer Tiefenriss von rechter Bildecke ausgehend.



Abb. 19: Dasselbe Detail wie Abb. 18, REM-Aufnahme; mehr Tiefenrisse erkennbar und teils ein von der lichtmikroskopischen Aufnahme abweichender Verlauf.



Abb. 20: Weitere Vergrößerung aus der REM-Aufnahme Abb. 19, im rechten Randbereich des Böschungskraters: die kanalartige Gelschicht verläuft unverändert über die Böschungswand von ca. 100 µm Höhenprofil.



Abb. 21: Weitere Vergrößerung aus der REM-Aufnahme Abb. 20: kanalartig ausgebildete, zonierte Gelschicht, kein Spalt erkennbar.

Querrisse im Bereich der Gelschichtkanäle

Im Bereich der Gelschichtkanäle fallen bei präparierten Proben oftmals Querrisse auf. Sie beschränken sich auf den Bereich der Auslaugzone oder werden nach Erreichen des Kernglases umgelenkt (sog. Delamination, Abb. 22). Ausgehend von den Querrissen können im Kernglas allerdings auch neue Auslaugprozesse in Gang gesetzt werden (Abb. 23) und möglicherweise Ansatzpunkte für Verzweigungen darstellen.

Werden die Proben lange unter Hochvakuum betrachtet, kann das ebenfalls zu Rissen im Bereich der Gelschicht führen. Bei der Auswertung der REM-Aufnahmen wurde das berücksichtigt. Verursacht werden diese Risse sehr wahrscheinlich durch den Umstand, dass die Gelschicht eine geringere Dichte hat als das Kernglas.



Abb. 22: REM-Querschliff, Jesus Sirach-Fenster; ca. 20 µm breite Gelschichtkanäle verlaufen in das Kernglas hinein und weisen zahlreiche Querrisse auf, die im Übergang zum Kernglas umgelenkt werden.



Abb. 23: REM-Querschliff, Probe KJH-A; Vergrößerung des Randbereichs eines Gelschichtkanals; Risse im Gelschichtkanal lösen im Kernglas neue Auslaugprozesse aus, die sich im Bild als dunkelgraue Linien im Kernglas fortsetzen.

Untersuchungen im TEM

Untersuchungen mittels Röntgenbeugung im TEM deuten auf ein amorphes Gefüge hin. Es ließen sich Kristallisationen im Glas und in der unmittelbaren Umgebung der Gelschichtkanäle nachweisen.

Wie schon bei der REM-Untersuchung war auch im TEM bei der Betrachtung einer präparierten Lamelle aus dem Bereich eines Gelschichtkanals kein Spalt erkennbar. Es fanden sich lediglich kleine Querrisse (Abb. 24 u. 25).



Abb. 24: Jesus Sirach-Fenster, Übersicht einer FIB-Lamelle: Kernglas (1), Randzone des Gelschichtkanals (2), Zentrum des Gelschichtkanals (3), dunkle Flecken sind schwefelhaltige Kontaminationen.



Abb. 25: Vergrößerung aus Abb. 24 Poröser Querriss (1) und umgebende Gelschicht des Gelkanals (2).

Elementanalysen von Kernglas und Gelschicht

Um die Glaszusammensetzung der historischen Glasproben zu ermitteln, wurden an Querschliffen Elementanalysen mittels EDX durchgeführt (Tabelle 3). Alle Glasproben weisen hohe Alkaliengehalte von > 20 Gew.-% auf, bei einem Kalziumgehalt um die 5 Gew.-%. Das Verhältnis der Alkalien Natrium zu Kalium ist jeweils sehr unterschiedlich.

Insbesondere der Natriumgehalt in den Glasanalysen ist unter Vorbehalt zu betrachten, da dieser vom Elektronenstrahl stark beeinflusst wird.

Die oberflächliche Gelschicht sowie die Gelschichtkanäle wurden an einzelnen Proben untersucht. Sie weisen deutlich Verluste an Alkalien auf (Tabelle 4). Die Gehalte an Kalzium scheinen kaum verändert. Der absolute Anteil an Silizium bleibt in etwa unverändert. Er erhöht sich lediglich infolge des Summeneffektes⁸ durch die Verringerung der Alkalien.

Tabelle 3: EDX-Werte historischer Glasproben mit Craquelé (Angabe in Gew.-%), Mittelwert aus je 3 Messungen

Probenbezeichnung	SiO2	Al2O3	Na2O	K2O	MnO	MgO	CaO	PbO	SnO2	S	Σ
Jesus Sirach-Fenster, Köln (W1a)	67,6	0,4	6,4	18,1			3,9	0,3	3,3		100
Mildefenster, Köln (M2a)	66,8	0,5	13	10,5	0,4		5,7		2,6		99,5
St Peter's Church, Pembury (KJH-A)	75,2	0,6	0,4	17	2,2	0,4	0,3	1,6	2,3		100
Peterskirche, Leipzig (L)	72	0,1	21,2	0,1			6			0,3	99,7
Evangelische Kirche, Oberehnheim (TE)	69,2		8,3	15,2			7,2				99,9
St. Petrikirche, Altentreptow (V)	69,9		4,3	21,2			4,6				100

⁸ Alle für die Glasanalysen relevanten Elemente werden in ihrer Oxidform angegeben und automatisch auf 100% aufsummiert. Für Analysen des Kernglases liefert diese Methode gute Ergebnisse. In Auslaugungszonen jedoch sind Bestandteile des Glases durch Wasser (H₂O) ersetzt, wobei das Element Wasserstoff als solches mittels REM-EDX systembedingt nicht detektiert werden kann. Durch die Extrapolation aller relevanten detektierten Elemente bzw. deren Oxidform auf 100 % lassen sich insbesondere für Auslaugungszonen nur noch semiquantitative Aussagen machen.

Tabelle 4: EDX-Werte der Auslaugungszonen – oberflächliche Gelschicht und Gelschichtkanal an ausgewählten Proben (Angabe in Gew.-%), Mittelwert aus je 3 Einzelmessungen.

Probenbezeichnung	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	MgO	CaO	PbO	SnO ₂	CuO	Σ
Modellgläser												
MDS8-H: Gelschicht Oberfläche	89,4	0,5	0,7	3,2	1,4			1,2			3,3	99,7
MDS8-H: Gelschichtkanal	87,8	0,8	0,7	3,7	1,3			2,2			3,0	99,5
Fenstergläser												
W1a: Gelschicht Oberfläche	86,2	0,7		0,6	5,0			5,6		1,7		99,8
W1a: Gelschichtkanal	82,7	0,9	0,3	0,7	7,3			4,3	1,6	1,8		99,6
M2a: Gelschicht Oberfläche	84,2	0,6		0,9	3,2	0,3		7,6		1,6		98,4
M2a: Gelschichtkanal	82,9	0,7	0,5	1,7	4,3	0,5	0,6	4,8	2,0	1,7		99,7
KJH-A: Gelschicht Oberfläche	94,7	0,1		0,2	4,3		0,3					99,6
KJH-A: Gelschichtkanal	91,8	0,2		0,4	7,0		0,3					99,7
V: Gelschicht Oberfläche	90,5	0,6		0,5	2,7			5,8				100,1

Untersuchung des Schadensfortschrittes

Unklar ist, was die genauen Auslöser für die Rissphänome sind und wie das "Endstadium" des Schadensprozesses aussehen könnte. Um einen Eindruck zu bekommen, wie und ob sich der Schaden an bereits geschädigten historischen Gläsern weiter fortsetzen kann, wurden ausgewählte Originalgläser künstlich weiter bewittert. Neben Glasstücken des Jesus Sirach-Fensters und des Mildefensters wurden zwei weitere Originale – aus der St Peter's Church in Pembury, Kent und der Peterskirche in Leipzig – zum Vergleich einbezogen (Abb. 26 u. 27).



Abb. 26: Probenmaterial St Peter's ChurchAbb. 27: Probenmaterial Peterskirche Leipzig,Pembury, grüner Farbton.bernsteinfarben mit Bemalung.

Alle vier Originalproben stammen aus dem späten 19. Jh. und zeigten bereits vor der Weiterbewitterung deutliche Schäden, allerdings in unterschiedlicher Ausprägung. Beginnend mit dem kleinstteiligen Rissnetz ergibt sich diese Reihenfolge:

- St Peter's Church, Pembury (Abb. 26)
- Jesus Sirach-Fenster, Kölner Dom (Abb. 12)
- Peterskirche, Leipzig (Abb. 27)
- Mildefenster, Kölner Dom (Abb. 13)

Die künstliche Bewitterung der Originale erfolgte im Klimaschrank bei konstant 40 °C und 98 % relativer Feuchte. Während der künstlichen Bewitterung wurden die Proben regelmäßig lichtmikroskopisch im Durchlicht dokumentiert.

Bei allen Proben war innerhalb der ersten fünf Tage ein deutlich erkennbarer Schadensfortschritt zu verzeichnen. Nach weiteren fünf Tagen zeigten sich nur noch sehr leichte Veränderungen. Die weitere Exposition ergab nach 15 Tagen wie auch nach 30 Tagen keinen signifikanten Schadensfortschritt mehr, so dass der Versuch beendet wurde. Beispielhaft ist der Schadensfortschritt an der Probe aus der Peterskirche Leipzig dokumentiert (Abb. 28 – 32).



Abb. 28: Teilstück (mit Bemalung) vor der Bewitterung.



Abb. 29: Nach 5 Tagen Bewitterung deutlich sichtbare Zunahme der Schadensphänomene. male Veränderungen.



Abb. 30: Nach 10 Tagen Bewitterung mini-



Abb. 31: Nach 15 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung.



Abb. 32: Nach 30 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung.

Fazit:

Durch die künstliche Bewitterung hat sich der Zustand der Proben verschlechtert. Demzufolge befanden sich diese Gläser noch nicht im "Endstadium". Sie könnten auch in situ bei ungünstigen Bedingungen weitere Schädigung erfahren.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen an Originalgläsern ergaben gänzlich neue Einblicke in das Schadensphänomen Craquelé. Besonders aufschlussreich war die Beobachtung, dass es sich um feinste Risssysteme mit nur wenigen Mikrometern Spaltbreite handelt. Die Spaltbreiten können innerhalb eines Risses variieren und auch mit Korrosionsprodukten gefüllt sein. Für eine Festigung der Risse durch Infiltration ist daher ein Konservierungsmaterial erforderlich, das diesen geringen Dimensionen angepasst ist.

Neben den Risssystemen waren interessanterweise auch zahlreiche "Gelschichtkanäle" nachweisbar, d. h. Ausläufer aus der Gelschicht. Visuell sehen diese Gelschichtkanäle wie Risse aus, das Auge nimmt beides unterschiedslos als Schatten wahr. Aber diese Gelschichtausläufer sind <u>keine</u> Spalte und können demzufolge auch nicht durch eine Infiltration gefestigt werden! Wie die Risse, bewirken auch die Gelschichtkanäle eine deutliche Verminderung der mechanischen Stabilität.

Die künstliche Bewitterung geschädigter Originale erzeugte einen deutlichen Schadensfortschritt. Für craquelierte Glasmalereien in situ ist daher nicht nur eine Festigung, sondern auch die Vermeidung hoher relativer Luftfeuchten dringend angeraten.

7. Untersuchungen zu Schadensursachen und -verlauf an Modellgläsern*

Welche Einflussfaktoren der Entstehung von Craquelé zugrunde liegen und was den Schadensverlauf begünstigt, wurde an angepassten Modellgläsern genauer untersucht. Die systematische Untersuchung einzelner Parameter hatte unter anderem auch zum Ziel, die Schadensausprägung an den Modellgläsern bewusst beeinflussen zu können.

7.1 Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Schadensverlaufes am Modellglas MDS8-H

Zur Erzeugung eines Schadens wurden gesägte Modellglasplättchen des Typs MDS8-H (2 mm Dicke) künstlich bewittert (40 °C, 98 % rF) und der Schadensverlauf in regelmäßigen Abständen fotografisch dokumentiert. Darüber hinaus wurden auch Querschliffe zur genaueren Charakterisierung im REM angefertigt.

Nach drei Tagen Bewitterung waren bei visueller Betrachtung erste Schäden schwach erkennbar. Nach weiteren 24 h verstärkte sich das Schadensbild und wurde deutlich wahrnehmbar. Im Verlauf der weiteren Bewitterung nahm der Schädigungsgrad zu, wobei nach sechs Tagen ein Zustand erreicht war, der sich visuell nur noch sehr langsam veränderte. Nach 50 Tagen wurde der Versuch beendet, da die Gläser bei Berührung kleinteilig zerfielen. Den Schadensverlauf über die ersten sechs Tage dokumentiert Abb. 33.



Abb. 33: Entwicklung des Schadensbildes an Teilstücken des Modellglases MDS8-H nach unterschiedlich langer Bewitterungszeit; vor der Bewitterung (start), nach 3 Tagen (3d), 4 Tagen (4d), 6 Tagen (6d) Bewitterung bei 40 °C und 98 % rF.

* Autorin dieses Kapitels ist Dipl.-Rest. (FH) Katrin Wittstadt, ISC-Außenstelle-Bronnbach.

An den in Abb. 33 gezeigten Teilstücken sowie an einem noch länger bewitterten Teilstück des Modellglases wurden Querschliffe im REM untersucht. Es ließ sich eine schrittweise Bildung von Gelschichtkanälen und deren Weiterentwicklung zum Riss (Abb. 34) belegen. Erstmals gelang es damit, die Abfolge des Prozesses zur Ausbildung von Craquelé zu rekonstruieren.

Das am Modellglas erzeugte Schadensbild ist sowohl visuell als auch bei der Untersuchung im REM mit den an Originalproben vorgefundenen Schäden vergleichbar.



- Abb. 34: Repräsentative REM-Aufnahmen (Querschliff) zur Darstellung der Schadensbilder im Bewitterungsverlauf für MDS8-H bei 40 °C und 98 % rF:
 - a) Gelschichtkanal von ca. 250 nm Breite, drei Tage Bewitterung;
 - b) erste Risse in der Gelschicht, vier Tage Bewitterung;
 - c) lokale Ablösung der Gelschicht vom Kernglas, sechs Tage Bewitterung;
 - d) zunehmende Ablösung der Gelschicht und Spaltbildung, elf Tage Bewitterung.

Interessant ist, dass die Gelschichtkanäle während der künstlichen Bewitterung nur unwesentlich länger werden, sich jedoch im Verlauf der Zeit verbreitern. Die Gelschicht beginnt ab einem bestimmten Stadium zu reißen, löst sich im weiteren Prozess von den Spaltwänden ab und scheint sich aufzulösen. Schließlich verlieren die beiden Spaltwände die Haftung und es entsteht ein Spalt. Weitere Auslaugungsvorgänge führen zur Aufweitung des Spaltes.

Die nachfolgende Grafik verdeutlicht die stufenweise Entstehung des Schadensverlaufes an einem Modellglas, wie sie im REM zu beobachten war (Abb. 35).



Abb. 35: Etappen während des Korrosionsprozesses am Modellglas MDS8-H, bei 40 °C und 98 % relativer Feuchte.

Fazit:

Zum ersten Mal ließ sich die Entstehung und Entwicklung von Craquelé an einem Modellglas verfolgen. Zunächst bilden sich "Gelschichtkanäle", d. h. Ausläufer aus der Gelschicht, die sich verbreitern und erst im weiteren Verlauf einen Spalt bilden. Gelschichtkanäle und Risssysteme sind bei visueller Betrachtung nicht unterscheidbar. Beide Phänomene erzeugen eine Lichtbrechung, die vom Auge wahrgenommen und als Schaden interpretiert wird. Das an Modellgläsern erzeugte Schadensbild ist dem an Originalgläsern vorgefundenen Schadensbild vergleichbar.

7.2 Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf die Schadensausprägung

Anhand der Modellgläser wurden folgende Einflussfaktoren und deren Auswirkungen auf die Schadensausprägung während der künstlichen Bewitterung genauer untersucht (Tabelle 5).

Einflussfaktor	Beschaffenheit des Modellglases	Ziel
A) Oberflächen- beschaffenheit	 sägeraue Oberfläche Abschleifen der Oberfläche zur Glättung Feuerpolitur zur Passivierung der Oberfläche 	Einflussnahme auf Korrosionsempfindlich- keit
	 gezielte Verletzung der Oberfläche durch Ritzung 	Beeinflussung des Rissverlaufes
B) Umgebungs- bedingung	Exposition unter verschiedenen Bedingungen: - hohe rel. Luftfeuchte, Feucht-Trocken-Wechsel - Wasserlagerung - saures / basisches Milieu, Salzlösung	Abhängigkeit des Schadensbildes vom umgebenden Medium
C) Immanente Spannung	 Spannungsmessung an Modellglasplättchen <u>eines</u> Glasblockes 	Bestimmung des Ein- flusses von Spannun- gen auf das Schadens- bild

Taballa F.	I lb a wata bt	the are all a	Duänanuatian	a	day Madallaläaay
I ANAIIA h	Inersient	iner die	Pranaration	svarianten	ner Minneliniaser
			i iupuiuioii	Svananton	

Einflussfaktor A: Oberflächenbeschaffenheit des Glases

Mikroskopisch feine Oberflächenverletzungen historischer Gläser sind mit dem bloßen Auge nicht wahrnehmbar. Diese Bereiche können jedoch Angriffspunkte für einsetzende Auslaugungsvorgänge bzw. Korrosionsprozesse sein. Zur Abschätzung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit und -rauigkeit auf die Ausprägung des Schadensphänomens Craquelé wurden Modellgläser vor der Bewitterung unterschiedlich bearbeitet bzw. gezielt mechanisch geschädigt.

Folgende Vorbehandlungen wurden an den Modellgläsern vorgenommen; die Oberflächenrauigkeit nimmt mit der Reihenfolge der Aufzählung ab:

- Aufrauung der Oberfläche durch Sandpapier (Körnung 500)
- herstellungsbedingt sägeraue Oberfläche, ohne weitere Vorbehandlung
- mechanische Glättung der sägerauen Oberfläche mit Sandpapier (Körnung max. 2000)
- Feuerpolitur der Oberfläche.

Durch mechanisches Aufrauen der Modellglasplättchen bzw. durch das Zersägen der Glasblöcke mit einem Diamantsägeblatt wird eine raue Oberflächenstruktur erzeugt, die – bedingt durch eine große, raue Oberfläche – gegenüber Umwelteinflüssen sehr empfindlich ist. Eine mechanische Glättung bzw. eine Feuerpolitur ebnet die Unebenheiten der Sägespuren überwiegend ein. Zusätzlich wird durch die Feuerpolitur die Oberfläche teilweise chemisch verändert, da mit einem Abdampfen von Alkalien zu rechnen ist. Dadurch kann sich eine leichte Passivierungsschicht bilden.

Die unterschiedlich präparierten Gläser wurden bei 60 °C und 98 % rF über 24 h bewittert und während der Schadensentwicklung fotografisch dokumentiert. Die Schadensausprägung nach 24 Stunden zeigt Abb. 36. Es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen Oberflächenrauigkeit und Schädigungsgrad: je rauer die Oberfläche, umso mehr Risse wurden im Bewitterungszeitraum ausgebildet.



Abb. 36: Durchlichtaufnahmen von Schadensbildern unterschiedlich behandelter Modellglasplättchen nach Bewitterung:
a) Sandpapier Körnung 500, b) herstellungsbedingt sägeraue Oberfläche, c) Sandpapier, Körnung 2000, d) glatte Oberfläche durch Feuerpolitur über 6 Minuten.

An einer feuerpolierten Probe (MK1) wurde statt einer flächigen Aufrauung lediglich eine lokale mechanische Verletzung durch eine Kreuzritzung mit einem Diamantschneider vorgenommen. Während der Bewitterung (19 h, 80 °C, 98 % rF) zeigte sich, dass das Schadensbild von dieser Oberflächenverletzung beeinflusst wird und deren Formverlauf folgt (Abb. 37).



Abb. 37: Schadensbilder am Modellglas MK1 nach Bewitterung;
a) und b): Auf- und Durchlicht der Probe mit zentraler Kreuzritzung, Formverlauf der Ritzung wird aufgenommen;
c) und d): Auf- und Durchlicht der Probe ohne mechanische Vorbehandlung, verstärkte Schädigung im Bereich der mit einem Diamant eingeritzten Beschriftung.

An feuerpolierten Proben fiel das durch Bewitterung erzeugte Schadensbild im Vergleich zu nicht feuerpolierten Proben weitmaschiger aus, sowohl für MDS8-H als auch für MK1. In nachfolgenden Versuchen wurde der Schritt der Feuerpolitur für eine Probenserie variiert. Die Feuerpolitur erfolgte schrittweise im Bereich zwischen 2 bis 6 Minuten. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Dauer der Feuerpolitur und der Ausprägung des Schadensbildes nachgewiesen werden (Abb. 38).







Feuerpolitur: 6 min

Abb. 38: Schadensbilder nach Bewitterung (2 d / 60 °C / 98 % rF) von unterschiedlich lange feuerpolierten Modellgläsern MDS8-H. Jedes Bild setzt sich aus einem Abschnitt von je 3 bewitterten Modellgläser zusammen.

Bei genauer Betrachtung der feuerpolierten Proben fällt zudem auf, dass oberflächennahe "Ausmuschelungen", wie sie auch an Originalen zu finden sind, während der Bewitterung fast ausschließlich auf der Seite entstanden, die während des Feuerpoliturprozesses auf der Bodenplatte lag, nicht unmittelbar der Flamme ausgesetzt war und daher etwas rauer blieb (Abb. 39). Das Schadensbild der Ausmuschelungen könnte demnach in Oberflächendefekten seine Ursache haben. Sägeraue Glasplättchen ohne Feuerpolitur zeigen die Ausmuschelungen auf beiden Seiten.



Abb. 39: Modellglas MK1 zeigt Ausmuschelung im Bereich des Risses.

Durch die Dauer der Feuerpolitur lässt sich die Anzahl der Risse während der Bewitterung beeinflussen. Durch eine beidseitige Feuerpolitur lassen sich auch oberflächliche Ausmuschelungen vermeiden. Sie würden die optische Auswertung der Festigungsmaßnahme stören.

Fazit:

Oberflächenverletzungen beeinflussen die Schadensausprägung. Das gezielte Vorgeben des Rissverlaufes durch eine Ritzung mit dem Diamantschreiber ist möglich, führte jedoch auch zu optisch störenden Oberflächendefekten im unmittelbaren Umfeld.

Einflussfaktor B: Umgebungsbedingungen

Einfluss der Zwischentrocknung (Feucht-Trocken-Wechsel)

Der Schadensverlauf an einem Modellglase vom Typ MDS8-H bei 40 °C und konstant hoher relativer Luftfeuchte bis 98 % wurde im Abschnitt 7.1 beschrieben. Vergleichend dazu sollte untersucht werden, welchen Einfluss ein zyklischer Wechsel von feuchten und trockenen Bedingungen auf die Rissbildung der Modellgläser hat.

Im Klimaschrank wurden sägeraue Proben des Typs MDS8-H ebenfalls bei 40 °C und konstant hoher relativer Luftfeuchte bis 98 % gelagert. Nach jeweils 6 Stunden Feuchtelagerung erfolgte jedoch eine Trockenphase von 6 Stunden bei 20 °C und 30 % relativer Feuchte. Sämtliche Proben wurden insgesamt 96 Stunden hoher relativer Luftfeuchte von 98 % ausgesetzt, entweder in kontinuierlicher Feuchtelagerung oder in Feuchtelagerung mit Zwischentrocknung. Für die Testreihe mit Zwischentrocknung ergab sich also eine doppelt so lange Gesamttestdauer.

Nach Beendigung des Bewitterungstests wiesen die Proben mit Zwischentrocknung ein weniger stark ausgeprägtes Schadensbild auf als die Proben, die kontinuierlich feucht gelagert wurden (Abb. 40).



Abb. 40: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen von Modellglas MDS8-H; a) unbewittert, b) Zustand nach 96 h Dauerlagerung bei 40 °C, 98 % rF, c) nach Lagerung unter Feucht-Trocken Wechseln, davon in Summe 96 h bei 40 °C und 98 % rF.

Fazit:

Trockenzeiten hatten im Experiment keinen schadensfördernden Einfluss, z. B. durch das Entstehen von Spannungen während der Trocknung. Auch die Geschwindigkeit des Schadensprozesses wurde durch eine Zwischentrocknung offenbar nicht beschleunigt. Unter Umständen entwickelt sich das Schadensbild sogar etwas langsamer, da Diffusionsprozesse (Wasser, Ionen) zu Beginn der Feuchtephasen erst wieder "angestoßen" werden müssen.

Modellproben mit sehr starker Schädigung zerfielen während der Trockenphasen; wahrscheinlich schrumpften die Gelschichten in den Rissen und vorhandene Kontaktstellen lösten sich.

Einfluss verschiedener Luftfeuchtigkeiten

Im Laborversuch ist die Exposition von Modellgläsern bei hoher relativer Luftfeuchte in der Regel von Vorteil, um zeitnahe Schadensergebnisse zu erhalten. Im folgenden Versuch wurden die Modellgläser jedoch über 20 Wochen bei verschiedenen niedrigeren Luftfeuchten gelagert, um deren Einfluss auf die Schadensentwicklung zu beurteilen. In regelmäßigen Abständen erfolgten lichtmikroskopische Zwischendokumentationen.

Expositionsprogramm:

- Modellglas Typ MDS8-H
- Dicke des Glasplättchens: 0,3 mm
- Exposition bei 30 °C
- Exposition bei konstant relativer Feuchte von 20 %, 40 %, 60 %, 80 % und 98 %
- Dauer von 20 Wochen.

Im Untersuchungszeitraum reagierten die Modellgläser unterschiedlich auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen. Der Zustand nach 61 Tagen ist in Abb. 41 dargestellt. Trockene Bedingungen bei 20 % rF führten im gesamten Untersuchungszeitraum zu keinerlei visuell erkennbaren Veränderungen. Kristallisationen auf der Glasoberfläche waren bei Proben zu beobachten, die bei 40 %, 60 % und 80 % rF gelagert wurden. Bei 98 % rF wurden die Korrosionsprodukte vermutlich über den Feuchtefilm abtransportiert. Risse zeigten allerdings ausschließlich Gläser, die bei 80 % rF und 98 % rF exponiert worden waren. Im Vergleich zu Proben, die bei 98 % rF gelagert wurden, trat der Schadensbeginn bei 80 % rF mit deutlicher Verzögerung ein und verlief sehr viel langsamer.



Abb. 41: Lichtmikroskopie unter polarisiertem Licht der Glasoberflächen des Typs MDS8-H nach 61 Tagen Lagerung bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten: beginnende Ausbildung von Tiefenrissen bei 80 % und deutlich fortgeschrittene bei 98 % rF; Kristallisation auf der Oberfläche bei 40 %, 60 % und 80 % rF deutlich erkennbar.

Fazit:

Mit zunehmender Umgebungsfeuchte steigt die Neigung zur Rissbildung. Bei 80 % rF ist bereits eine Zunahme des Schadenprozesses gegenüber 60 % rF zu verzeichnen. Eine noch deutlichere Verstärkung ist bei sehr hohen relativen Feuchten von 98 % zu beobachten. Für craquelierte Originale gilt daher: Je effektiver die Umgebungsfeuchte in situ reduziert werden kann, umso langsamer wird sich der Schadensprozess fortsetzen.

Einfluss von wässrigen Lösungen

Zur Untersuchung des Einflusses wässriger Lösungen auf das Schadensbild wurden Probenserien von Gläsern des Typs MDS8-H (2 mm Dicke) bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) in je 20 ml der folgenden Lösungen gelagert:

- wässrige Lösungen unterschiedlicher pH-Werte
- gesättigte Kochsalzlösung
- zum Vergleich: Lagerung bei hoher relativer Luftfeuchte.

Nach einer Dauer von maximal 50 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Die Bewertung des Schädigungsgrades erfolgte anhand der visuell erkennbaren Menge an Verschattungen. Eine Zwischenbewertung nach 21 Tagen ist in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Expositionsbedingungen von Modellglasplättchen MDS8-H und Bewertung des Schädigungsgrades nach 21 Tagen Lagerung bei den entsprechenden Bedingungen.

Expo	Stärke der Schädigung	
Luftfeuchte	98 % relative Feuchte (Raumtemp., Exsikkator)	+
	pH 3 Salzsäure (HCI)	++
Saule Losung	pH 5 Salzsäure (HCI)	++
	dest. Wasser, täglicher Wechsel	++
noutrolo Läoung	dest. Wasser ohne Wechsel	++
neutrale Losung	Leitungswasser	++
	gesättigte Kochsalzlösung (NaCl)	-
	pH 9 Natronlauge (NaOH)	++
basische Lösung	pH 11 Natronlauge (NaOH)	++
	pH 13 Natronlauge (NaOH)	++

Nomenklatur: "-" keine Schädigung, "+" schwache Schädigung, "++" starke Schädigung

Bewertung:

Lediglich die Probenserie, die in gesättigter Kochsalzlösung gelagert wurde, blieb im Versuchszeitraum unverändert. Keine der Proben zeigte Anzeichen einer Schädigung. Vermutlich hat der hohe Anteil an Natrium-Ionen in der Lösung dem Prozess der Auslaugung der im Modellglas enthaltenen Natrium-Ionen entgegengewirkt. Demnach war kein Konzentrationsgefälle vorhanden, das einen Diffusionsprozess der Natrium-Ionen aus dem Glas in das umgebende Medium erlaubt hätte.

Erste Anzeichen einer Schädigung zeigte die Probenserie, die im Exsikkator bei einer hohen relativen Luftfeuchte gelagert wurde. Auf der Probe hatte sich ein Feuchtefilm gebildet, der Ionenaustauschprozesse ermöglichte und somit zu einer sichtbaren Schädigung führte.
Alle Modellgläser, die in wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte gelagert wurden, zeigten nach 21 Tagen bereits ein deutlich ausgeprägtes Schadensbild. Visuell ergaben sich keine Hinweise auf eine unterschiedlich starke Schädigung. Lediglich beim unmittelbaren Schadensbeginn, zeigten sich leichte Unterschiede. Als erstes wurde der Schadensbeginn nach 14 Tagen an Gläsern beobachtet, die permanent in destilliertem Wasser bzw. in Leitungswasser gelagert worden waren. Etwa zwei Tage später folgten alle übrigen Gläser. Dieser leichte Unterschied glich sich jedoch sehr schnell aus und erlaubte keine weitere Differenzierung mehr.

Eine Abhängigkeit des Schadensbildes vom umgebenden pH-Wert war nicht zu beobachten. Modellglasversuche an Gläsern anderer Zusammensetzungen belegen eine solche Abhängigkeit vom umgebenden pH-Wert allerdings sehr wohl. [Römich 2004, Bellendorf 2010].

Fazit:

Das Schadensphänomen Craquelé lässt sich auch im Experiment eindeutig mit Auslaugprozessen in Zusammenhang bringen. Der umgebende pH-Wert zeigte sich ohne nennenswerten Einfluss auf die Form des Schadensbildes, was als Besonderheit betrachtet werden muss. Sind allerdings in einer umgebenden wässrigen Lösung Natrium-Ionen vorhanden, vermindert dies den Schädigungsprozess oder verhindert ihn sogar.

Einflussfaktor C: Spannungen

Um den Einfluss von herstellungsbedingten Eigenspannungen im Glas auf die Ausbildung des Schadenbildes zu untersuchen, wurde an Glasplättchen, die fortlaufend aus einem einzigen Modellglasblock (Typ MDS8-H, Dicke 1,9 mm) herausgesägt waren, die Doppelbrechung bestimmt.

Es wurden mehrfach Messungen durchgeführt:

- nach dem Sägen
- nach der Oberflächenbehandlung (Feuerpolitur 2 min, 4 min, 6 min) bzw. nach der mechanischen Aufrauung mit Sandpapier, Körnung 500)
- nach einer Bewitterung über 24 Stunden bei 60 °C und 98 % relativer Feuchte.

Nach der Herstellung wiesen die sägerauen Modellglasplättchen, je nach Lage im Glasblock, lokal Spannungen auf, die sich auf unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten zurückführen lassen. Durch eine anschließende Feuerpolitur der Glasplättchen verlagerte sich die Eigenspannung auf die Randbereiche der Proben. Eine mechanische Glättung der sägerauen Oberfläche mit Sandpapier führte zu einer deutlichen Verringerung der lokalen Spannungszentren.

Nachdem sich durch die künstliche Bewitterung Craquelé herausgebildet hatte, wurden alle Proben nochmals spannungsoptisch untersucht. Der entstandene Schaden bewirkte eine Umverteilung der Eigenspannung, wobei sich ursprüngliche Spannungszentren entspannten und neue entstanden (exemplarisch Abb. 42). Ein unmittelbarer Zusammenhang von Bereichen mit hoher Eigenspannung und der auslaugungsbedingten Rissbildung ist nicht ersichtlich.



Abb. 42: Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen (Modellglasplättchen 17).
 a) sägeraues Plättchen mit Doppelbrechung im Randbereich (rot); b) nach einer Feuerpolitur von 6 min zeigt sich Umverteilung der Spannung in den Randbereich (grün); c) nach der Bewitterung verlagern sich die Spannungen vom Randbereich weg (grün); lokale Spannungsmaxima (rot).

Fazit:

Mit spannungsoptischen Messungen ließ sich kein Zusammenhang zwischen der Eigenspannung des Modellglases und dem bewitterungsinduzierten Schadensbild herstellen.

8. Konsolidierung craquelierter Gläser mit A18

Das neuartige Festigungsmaterial "A18" (Laborbezeichnung) ist ein hydroaktives Gel, das im ISC-Kompetenzfeld "Anorganische Materialien aus flüssigen Vorstufen" im Sol-Gel-Verfahren entwickelt wurde. Es besteht aus einem nanomolekularen anorganisch-organischen Aluminiumkomplex und weist prinzipiell gute Eigenschaften für die Festigung feinster Spaltsysteme im Mikrometer- und Submikrometerbereich auf. Als mit reinem Ethanol verdünnte niedrigviskose Lösung infiltriert, polymerisiert das Sol-Gel in den Spalten zu einem anorganischen silicatischen Gerüst und stabilisiert sie unsichtbar im Nanomaßstab von innen her. Dieses rein anorganische, an die Zusammensetzung historischer Gläser angelehnte Material bietet sich als Festigungsmittel für die langen engen Risssysteme craquelierter Gläser geradezu an.

Materialeigenschaften von A18:

- anorganisch-organischer Aluminiumkomplex, gelöst in Ethanol
- niedrigviskose, wasserklare Lösung; Brechungsindex ähnlich dem von Glas
- Haftfestigkeit bei hohen Feststoffgehalten vergleichbar mit Paraloid[®] B72
- nach Applikation erst physikalische Haftung, während einer mehrmonatigen Transformationsphase Aufbau einer chemischen Bindung zum umgebenden Glas
- physikalische Haftung abhängig von Umgebungsfeuchte; Idealbereich liegt bei ca. 30 % bis 70 % relative Feuchte.

Um die Parameter für eine optimale Anwendung von A18 auszuloten, wurden ausführliche Versuchsreihen an craquelierten Modellgläsern durchgeführt. Parallel dazu gab es vergleichende Versuche mit zwei etablierten Festigungsmaterialien: zum einen Paraloid[®] B72, das seit langem auch in der Glasrestaurierung verwendet wird, zum anderen Ormocer[®]-G, entwickelt als Beschichtungs- und Festigungsmaterial für historische Gläser und deren Bemalung [Römich 1993, Müller 2000, Jägers 2000].⁹ Neben den Modellgläsern wurden auch einzelne Originalgläser in die Versuche einbezogen.

⁹ Im Rahmen des EU-Projektes "Constglass" (s. Fußnote 1) wurde der Einsatz beider Materialien in der Glasmalereirestaurierung bewertet, anschaulich dazu die "Product Performance Picture Gallery" unter: "www.constglass.eu".

8.1 Laborversuche an Originalen

Eine erste Testreihe zur Applikation von A18 erfolgte zunächst an originalen Einzelglasstücken, da die Erschmelzung geeigneter Modellgläser noch nicht abgeschlossen war (s. Kapitel 6). Neben A18 wurde zum Vergleich Paraloid[®] B72 eingesetzt.

Probenbeschreibung

Bei den Proben "K2" und "K3" handelt es sich um nicht zuzuordnende Fragmente flämischer Kabinettscheiben des 17. Jahrhunderts, deren Emailfarben sich als feine Schollen abheben (Abb. 43). Anders als bei craquelierten Gläsern liegt die Schadensursache hier in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Email. Das Schadensbild ist jedoch ähnlich: feine Risse im µm-Maßstab durchziehen die glasartige Substanz der Emailfarben. Beide Proben wurden für die drei Festigungsvarianten jeweils in drei Stücke zerteilt.

Probe "Stendal" ist ein mittelalterliches Glasstück aus Fenster N IV, Scheibe 12c im Dom zu Stendal (Abb. 44). Das Schadensbild mit kleinen Oberflächenrissen (< 1µm) und einzelnen geradlinigen Tiefenrissen entspricht dem des Mildefensters im Kölner Dom. Das Glas wurde für die Applikation und eine lichtmikroskopische Untersuchung zur Verfügung gestellt und wird nun wieder an seinen Platz zurückkehren.



Abb. 43: Übersichtsaufnahme Probe K3: Der blauer Emailauftrag der Innenseite weist ein feines Rissnetz auf (ähnliches Schadensbild bei Probe K2).



Abb. 44: Übersichtsaufnahme Probe "Stendal": Das feine Oberflächenrissnetz (Außenseite) wird erst bei Vergrößerung sichtbar.

Applikation

A18 wurde in unterschiedlichen Gemischen eingesetzt, als 5-%ige und als 25-%ige Lösung, um die Auswirkung unterschiedlicher Viskosität und Feststoffgehalte (FG) zu testen. Im Vergleich dazu wurde Paraloid[®] B72 als 7,5-%ige Lösung in Methylethylketon (MEK) verwendet (Tabelle 7). Die Festigungsmaterialien wurden mit dem Pinsel auf die Probenoberfläche aufgetragen. Zwischen den insgesamt je 10 Applikationsschritten lagen Trockenzeiten von mindestens 1 Stunde.

Tabelle 7: Probenmaterial und Angaben der Applikationsvarianten

Probe	A18 (FG 5 %)	A18 (FG 25 %)	PB72 (FG 7,5 %)	
Originalglas "K2" (in 3 Stücke zerteilt)	10 x appliziert	10 x appliziert	10 x appliziert	
Originalglas "K3" (in 3 Stücke zerteilt)	10 x appliziert	10 x appliziert	10 x appliziert	
Originalglas "Stendal "	5 x appliziert			
Modellglas MDS8	10 x appliziert	10 x appliziert		

Die Glasstücke wurden vor, während und nach der Applikation lichtmikroskopisch dokumentiert. In einigen Fällen wurden zusätzliche REM-Untersuchungen durchgeführt.

Für die Proben "K2" und "K3" wurden während der Applikationsschritte zusätzlich Gewichtsmessungen vorgenommen, um eine mögliche Gewichtszunahme zu erfassen bzw. den Zeitpunkt des vollständigen Abdampfens des Lösemittelanteils zu ermitteln. Letztlich veränderten sich die Messwerte jedoch nicht signifikant, so dass eine sinnvolle Auswertung nicht möglich war.

Bewertung der Festigung

Das Eindringverhalten der Konservierungsmaterialien ließ sich an den Originalen K2 und K3 mit dem Auge nicht nachvollziehen und lichtmikroskopisch im Bereich der Referenzstellen auch nicht nachweisen. Bei der REM-Betrachtung des Querbruchs der Probe K3 zeigte sich jedoch, dass A18 als 25-%ige Lösung sehr wohl in einzelne Spaltabschnitte eingedrungen war (Abb. 45 u. 46). EDX-Messungen ergaben in diesen Bereichen deutlich erhöhte Werte für Aluminium (Bestandteil von A18). Bei der Festi-gung mit Paraloid[®] B72 hingegen ließ sich weder in den Referenzbereichen noch im Querbruch ein Eindringen des Materials in die Spalte nachweisen. Der oberflächlich aufliegende Film härtete im Vergleich zum A18 elastischer und mit höherer Schichtdicke (Abb. 47 u. 48).



Abb. 45: Probe K3; A18 - 25 % – Querbruch: A18 (dunkelgrau) ist noch nicht vollständig ausgehärtet und läuft über die Bruchkante.



Abb. 46: Probe K3; A18 - 25 % – Querbruch: während der Probenpräparation ausgebrochene Scholle; in der Ausbruchstelle ist A18 nachweisbar.



Abb. 47: Probe K3; A18 - 5 % – Querbruch: A18 härtete als oberflächlicher Film spröde unter Rissbildung in Bereichen, die dicker sind als 2 μ m.



Abb. 48: Probe K3; PB72 - 7,5 % – Querbruch: Paraloid[®] B72 bildet einen elastischen oberflächlich aufliegenden Film, Schichtdicke ca. 5 μ m.

Für die Probe "Stendal" zeigten sich lichtmikroskopisch in einigen kleinen Teilbereichen der oberflächlichen Risse Festigungserfolge. A18 drang als 5-%ige Lösung ebenso gut in die Spaltabschnitte ein wie reines Ethanol (Bildserie 49 – 52). Letztlich ließen sich jedoch nur wenige Spaltabschnitte festigen.

Die Benetzung der Glasoberfläche mit Ethanol wurde deshalb durchgeführt, um abschätzen zu können, ob und wohin A18 in die Spalten eindringen kann. Die Bereiche, in die das Lösemittel eindrang, erscheinen – mit bloßem Auge gut erkennbar – optisch transparenter und heller. Dieser Effekt hält nur wenige Minuten an, bis das Ethanol vollständig abgedampft ist. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch an den Modellgläsern gemacht (siehe Kapitel 8.2).



Abb. 49: Probe "Stendal"; Lichtmikroskopie der Oberfläche, Vorzustand: sehr feine Oberflächenrisse.



Abb. 50: Aufnahme sofort nach der Applikation von Ethanol: Spaltbereiche im Zentrum des Bildes füllen sich und erscheinen heller.



Abb. 51: Aufnahme sofort nach dem Auftrag von A18 (5%): Es füllen sich alle Rissbereiche, in die vorher auch Ethanol einwanderte.



Abb. 52: Zustand nach dem 5. Auftrag von A18 (5%) und 1h Trockenzeit: nach Verdunsten des Lösemittels erscheinen einige Rissbereiche im Zentrum des Bildes wieder dunkler; es können weitere Applikationen erfolgen.

Fazit:

Insgesamt scheint A18 als 5-%ige und auch als 25-%ige Lösung besser für die Infiltration geeignet als Paraloid[®] B72 in 7,5-%iger Lösung. Einige kurze Spaltabschnitte ließen sich bei den behandelten Proben der Versuchsserie mit A18 festigen, wobei sich bereits nach 5 der 10 Applikationsschritte keine Veränderungen mehr ergaben. Ein Großteil der visuell erkennbaren Spaltsysteme konnte mit der Tränkung nicht erreicht werden. Allerdings ist unklar, ob es sich dabei tatsächlich um Spalte handelt, oder aber um Gelschichtkanäle, die nicht zu festigen sind. Möglich ist auch, dass Korrosionsprodukte die Spaltsysteme verstopfen und das Eindringen des Festigungsmaterials verhindern.

Kombination von A18 mit Paraloid[®] B72 bzw. Ormocer[®]-G

Für eine Hinterlegung craquelierter Gläser mit Glasfasergewebe (siehe Kapitel 9) wurden Paraloid[®] B72 bzw. Ormocer[®]-G als Festigungsmittel in Betracht gezogen. In diesem Zusammenhang war die Kompatibilität beider Materialien mit A18 zu prüfen. Zur Klärung der Fragestellung wurden Objektträger mit A18 beschichtet, wobei A18 zur besseren Bewertung zusätzlich violett eingefärbt wurde (Farbstoff Rhodamin B). Die Objektträger wurden sieben Tage getrocknet. Anschließend wurde Paraloid[®] B72 bzw. ORMOCER[®]-G als Lösemittelgemisch auf die Objektträger aufgetropft. Visuell ergaben sich keine Auffälligkeiten, die auf ein Anlösen hindeuten (Abb. 53).



Abb. 53: Objektträger mit flächigem A18-Auftrag (oben) und anschließend aufgetropftem Ethanol als Lösemittel für A18 bzw. Konservierungsmaterialien mit Lösemitteln (unten).

In einer weiterführenden Versuchsanordnung wurden die Einzelmaterialien sowie die Materialkombinationen aus A18 und Paraloid[®] B72 (PB72) bzw. Ormocer[®]-G (ORG) künstlich bewittert.

Hierfür erfolgten Beschichtungen von Objektträgern mit A18, ORG (gelöst in 2-Butoxyethanol) oder PB72 (gelöst in 2-Butoxyethanol) sowie mit einer Kombination aus A18 und ORG bzw. A18 und PB72. Alle Objektträger wurden nach 2 Wochen Trockenzeit über 6 Wochen künstlich bewittert (Klimaschrankprogramm: "Standard K", 40 °C, 98 % rF, bis -20 °C, ca. 30 % rF im Wechselzyklus von 12 Stunden). Die Bewertung der beschichteten Objektträger erfolgte visuell.

Während der Bewitterung zeigte sich zunehmend eine leichte Trübung aller Beschichtungen auf den Objektträgern, sowohl bei den Applikationen als reine A18-Schichten, als auch bei den Kombinationen aus A18 mit ORG bzw. PB72. Da die kombinierte Verwendung der Materialien das gleiche Verhalten zeigte wie die Einzelaufträge, scheint eine Kombinierbarkeit möglich.

Fazit:

Eine Kombination von A18 mit Paraloid[®] B72 und Ormocer[®]-G scheint unproblematisch zu sein.

Verhalten von A18 auf originaler Glasoberfläche mit Bemalung

Zur Klärung der Frage, wie sich A18 auf originalen Glasoberflächen mit Bemalung verhält, wurden zwei bemalte Originalglasstücke (Bruchstücke unbekannter Herkunft aus dem Bestand des ISC) zunächst mit Wasser gereinigt und anschließend mit einem Pinsel jeweils halbseitig mit A18 (FG 1 %) beschichtet (exemplarisch: Abb. 54 links). Es erfolgten sechs Aufträge, auch über die "saugende" Bemalung. Nach zwei Wochen Trockenzeit wurden die Proben zur künstlichen Bewitterung im Klimaschrank (Klimaschrankprogramm: "Standard K", 40 °C, 98 % rF, bis -20 °C, ca. 30 % rF im Wechselzyklus von 12 Stunden) gelagert. Der Bewitterungszeitraum umfasste sechs Wochen – üblicherweise zeigen Konservierungsmaterialien innerhalb dieses Zeitraums erste Veränderungen. In regelmäßigen Abständen erfolgten Sichtkontrollen.

Die Proben wiesen im Versuchszeitraum weder in den behandelten noch den unbehandelten Bereichen visuell erkennbare Veränderungen auf. Auch die mikroskopischen Referenzaufnahmen ergaben keinen Hinweis auf eine Ablösung der A18-Schicht bzw. auf sonstige Schädigungen und Veränderungen der bemalten Originalglasstücke.

Fazit:

Eine dünne Schicht A18 erwies sich im Laborversuch unter künstlicher Bewitterung als unproblematisch für die bemalten Glasoberflächen.



Abb. 54: Historisches Glasstück (unbekannter Herkunft; Bestand des ISC) mit halbseitiger, flächiger Beschichtung mit A18, Übersicht (links) vor Bewitterung, Detail (rechts) nach der Bewitterung.

Eine vollständig rückstandsfreie Reinigung der Glasoberfläche nach der Festigung mit A18 ist nicht realistisch. Rückstände von Festigungsmitteln lassen sich insbesondere im Bereich von Malschichten niemals vermeiden, da das Material in die Bemalung eindringt.

8.2 Anwendung in der restauratorischen Praxis

Das neue entwickelte Festigungsmaterial A18 sollte an dem Pilotobjekt des Projektes, dem Jesus Sirach-Fenster zum Einsatz kommen. Von Craquelé betroffen sind hier großflächig alle bernsteinfarbenen Gläser in den Wappenfeldern und in den rahmenden Architekturen der Standfiguren (s. Abb. 55).



Abb. 55: Kartierung der craquelierten Bereiche im Jesus Sirach-Fenster.

Mit der A18-Konsolidierung der geschädigten, von Oberflächen- und Tiefenrissen durchzogenen Gläser (Abb. 56) verband sich die Erwartung, eine so nachhaltige Festigung der craquelierten Partien zu bewirken, dass das Fenster damit in absehbarer Zeit wieder in den Dom würde eingebaut werden können. "Nachhaltig" allerdings bedeutet in diesem Fall einen hohen Anspruch: das Fenster hat in 20 m Höhe seinen Platz. Die Tränkung mit A18 sollte daher eine ausreichende Stabilität der Gläser für die nächsten Jahrzehnte gewährleisten. Ein neuerlicher Ausbau des Fensters nach kurzer Zeit wäre praktisch ausgeschlossen; zu groß wäre der organisatorische Aufwand, unvertretbar groß auch eine kurzfristige Wiederholung des Risikos, das mit einem Ausbau historischer Glasmalereien, zumal in dieser Höhe, stets verbunden ist.



Abb. 56: Craqueliertes bernsteinfarbenes Glas aus dem Jesus Sirach-Fenster: kleinteiliges Rissnetz mit Oberflächen- und Tiefenrissen, Ausmuschelungen, Ausbrüchen und breiten Rissen.

Schon vor Projektbeginn waren in kleineren Versuchen unterschiedliche Sicherungsmaßnahmen an craquelierten Glasstücken erprobt worden, mit eingeführten Restaurierungsmaterialien wie Paraloid[®] B72 bzw. Araldit[®] 2020 oder mit zusätzlich montierten Deckgläsern. Keine dieser Maßnahmen fiel so überzeugend aus, dass ein Restaurierungskonzept darauf aufgebaut werden konnte. Ein Austausch der craquelierten Gläser zu Gunsten angepasster Ergänzungen kam andererseits auch nicht in Frage, da der Verlust an Originalsubstanz erheblich und unvertretbar gewesen wäre. Die mit A18 verknüpften Hoffnungen waren dementsprechend groß.

Vor dem Einsatz auf Originalgläsern sollte das Material zunächst an Modellgläsern getestet werden. Nach der Phase ausführlicher Laborversuche musste das Material sich nun unter den realistischen Bedingungen einer Restaurierungswerkstatt bewähren. Damit verbanden sich Fragen zur praktischen Handhabung wie Applikationstechnik, Auftragshäufigkeit und Trocknungszeit, zum Eindringverhalten und zu unterschiedlichen Eigenschaften bei variierendem Feststoffgehalt.

Diese Versuche wurden an den craquelierten Modellgläsern des ISC durchgeführt. Erste Tests fanden an Modellgläsern des Typs MDS8-H mit sehr kleinteiligem Rissnetz statt, doch zeigte sich, dass eine optische Betrachtung und Bewertung der Tränkung an diesen Oberflächen nicht möglich war. Fragen wie nach dem Eindringverhalten, der Auftragshäufigkeit oder die Auswirkung unterschiedlicher Feststoffgehalte hätten sich an diesem Modellglastyp nicht beantworten lassen. Auf Wunsch der Restauratoren wurde daraufhin vom ISC das Modellglas MK1 erschmolzen. Dass es erst schrittweise gelang, daran ein vereinfachtes Rissnetz zu erzeugen, das hinreichend realitätsnah, aber nicht zu komplex für die visuelle Beurteilung ausfiel und die von den Restauratoren formulierten Anforderungen erfüllte, wurde bereits beschrieben (s. Kapitel 4).

Bei den systematisch angelegten Versuchsreihen mit Modellglas MK1 wurde zunächst eine Variante mit großmaschigem Rissnetz von 1-3 Rissen behandelt, mit zunehmender Erfahrung in der Beobachtung von Rissverfüllungen kamen auch MK1-Gläser mit etwas kleinteiligerem Rissnetz zum Einsatz (Abb. 57).



Abb. 57: Modellgläser mit unterschiedlichem Rissnetz:
a: MDS8-H, sehr (zu!) kleinteiliges Rissbild,
b: MK1, großmaschiges Rissbild (Modellglas mit Einfassung aus Dentalwachs)
c: MK, komplexeres Rissbild (Modellglas mit Einfassung aus Dentalwachs).

Die Kontrolle und Bewertung des Tränkungserfolges mit A18 orientierte sich an der veränderten Lichtbrechung im Rissnetz während und nach der Infiltration. Das menschliche Auge stößt hier allerdings an seine Grenzen. Nicht nur zur Dokumentation, sondern auch zur objektiveren Auswertung der Veränderungen mussten versuchsbegleitende Durchlichtaufnahmen mit digitaler Kamera gemacht werden. Das setzte jeweils gleichbleibende Objektpositionen und definierte Aufnahmebedingungen voraus, die in Fotoprotokollen festgelegt wurden. Die Festlegung eines verbindlichen Fotostandards war auch deshalb unumgänglich, damit eine vergleichbare Auswertung der oftmals parallel von mehreren Restauratoren durchgeführten Tränkungstests gewährleistet werden konnte.

Notwendig waren Aufnahmen im Durchlicht. Dafür wurde in einer "Tisch-Fotokammer" aus schwarzen Kartonwänden eine mit dünnen Nägeln versehene Plexiglasscheibe aufgebockt; darunter war eine Ringleuchte installiert, die eine gleichmäßige Ausleuchtung von unten ermöglichte. Die Nägel in der Plexiglasscheibe dienten als Auflage für die Modellgläser, die so im Durchlicht von oben fotografiert werden konnten. Unter diesen exakt eingehaltenen identischen Aufnahmebedingungen wurden die Modellgläser vor, während und nach der Infiltration von A18 fotografiert (Abb. 59).



Abb. 58: Fotoeinrichtung in der Werkstatt.





Abb. 59: Identischer Rissnetzausschnitt eines Modellglases MK1 vor (links) und <u>nach</u> (rechts) der Infiltration von A18.

Nicht jeder der mehrfachen Tränkungsdurchgänge wurde fotografisch dokumentiert, denn die optischen Veränderungen in den Rissen zwischen den einzelnen Aufträgen waren in der Regel dafür viel zu geringfügig. Daher wurden die Proben "zeitraffend" dokumentiert, d. h. unter Auslassung von Zwischenschritten.

Generell erfolgte die Infiltration von A18 bei "schwebender" Lagerung der Modellgläser auf dünnen Nägeln. Das war auch deshalb notwendig, weil die dünnflüssige A18-Lösung bei durchgehenden Rissen nach unten laufen konnte. Auf fester Unterlage hätte sich das A18 gestaut, saugende Unterlagen hätten den Materialüberschuss absorbiert und auch dem getränkten Glasgefüge Material entzogen (Abb. 60).



Abb. 60: Tränkung von Modellgläsern bei "schwebender" Lagerung.

Die craquelierten Modellgläser waren äußerst fragil. Damit – was leicht passierte – Risse nicht schon bei der Handhabung brachen, erhielt jedes Modellglas zuerst eine schmale Einfassung aus Dentalwachs (Abb. 57b u. 57c), um die Probe zu stabilisieren. Zugleich simulierte das quasi auch die Bleirahmung, die jedes Originalglasstück in einer Bleiverglasung umgibt. Um zu beurteilen, in welchem Ausmaß A18 überhaupt in die Risse einzudringen vermochte, und wo die "Sättigungsgrenze" lag, wurden die Modellgläser vor der Festigung mit A18 einmal satt mit reinem Ethanol, also dem Lösungsmittel von A18 ohne Feststoffgehalt, benetzt. Es verteilte sich sekundenschnell in den Rissen. Damit konnte der maximal mögliche Eindringeffekt ausgelotet werden. Beurteilungskriterium war die veränderte Lichtbrechung. Das begleitende Dokumentationsfoto wurde unmittelbar nach der Benetzung aufgenommen (Abb. 61).





Abb. 61: Modellglasoberfläche vor (links) und nach (rechts) der Tränkung mit Ethanol

Die Bilder des unbehandelten Vorzustandes und der Ethanoltränkung stellten den optischen Referenzzustand für die anschließende Infiltration mit A18 dar. Zuvor trocknete das Ethanol einen Tag lang ab. Die Erfahrung zeigte, dass der "Ethanoltest" in der Tat deutlich machte, wo die Grenze für den Materialeintrag lag. Die Eindringgrenze war erreicht, wenn neuerliche Infiltrationen zu keinen weiteren optischen Veränderungen führten. In der Regel übertraf der Tränkungseffekt von Ethanol den von A18 nicht. Gelegentlich wurde aber auch beobachtet, dass umgekehrt die Tränkungswirkung von A18 größer zu sein schien; zumindest ließ sich das aus der veränderten Lichtbrechung schließen.

Craquelierte Originalgläser aus dem Jesus Sirach-Fenster wurden in die Tränkungstests zunächst nicht einbezogen, denn solange die Festigungswirkung von A18 nicht abschließend untersucht und positiv bewertet war, konnten Tränkungen dieser geschädigten Originale nicht verantwortet werden.

Nur an einem einzigen Original wurde die A18-Behandlung versuchsweise ausprobiert, einem gelbes Glasstück im Johann Baptist-Fenster, das, wie das Jesus Sirach-Fenster, zum Welterzyklus im Kölner Dom gehört. Das Glasstück ist nicht craqueliert, weist aber mehrere feine Risse auf, die vermutlich unter Hitzeeinwirkung entstanden. Ansonsten ist das Glas stabil. An einem Riss sollte wenigstens einmal das Eindringverhalten von A18 an einem Original im Bleiverbund getestet werden. In den Riss wurde A18 in den Konzentrationen von 10 % und 5 % appliziert. Die Applikation führte zu einem visuell deutlich wahrnehmbaren Rückgang der Verschattung im Riss. Die veränderte Lichtbrechung bewies, dass sich A18 in den Riss eingelagert hatte (Abb. 62). Hierfür waren 18 Aufträge notwendig. Sie erfolgten größtenteils an der Innenseite, einige Aufträge wurden aber auch an der Außenseite vorgenommen. Der Versuch zeigte, dass es sinnvoll zu sein scheint, die Behandlung mit A18 beidseitig, also auf der Vorder- und Rückseite eines Glases durchzuführen, da man nicht weiß, auf welcher Seite eines Glasstückes die Eintrittspforten zu den Rissen liegen.





Abb. 62: Gelbes Glas im Johann Baptist-Fenster mit Riss (dunkle Verschattung); links: Vorzustand, rechts Zustand nach 15 x innenseitiger und 3 x außenseitiger A18-Tränkung; die veränderte Lichtbrechung nach der Tränkung beweist Materialeinlagerung von A18 im Riss.

Die Ergebnisse der umfangreichen Tränkungstests wurden in dafür entworfene Formblätter eingetragen (s. Anhang), deren Auswertung der abschließenden Bewertung diente. Dass die Versuche parallel von verschiedenen Restauratoren durchgeführt wurden, fand bereits Erwähnung. Damit sollte eine möglichst objektive Bewertung von A18 gewährleistet sein.

- Welche Applikationstechnik bzw. welches Werkzeug ist geeignet?
- Welche Konzentrationen eignen sich?
- Wie viele Aufträge sind nötig, um das Modellglas maximal zu tränken?
- Sollte zwischen den Aufträgen eine Trocknungszeit liegen?
- Sollte zwischen den Aufträgen eine Zwischenreinigung erfolgen?
- Wann sollten Sprungklebungen erfolgen vor oder nach der Tränkung?
- Wie stabil wird A18 nach dem Abbinden?
- Wie verhält sich A18 bei hohen Luftfeuchten?

Welche Applikationstechnik bzw. welches Werkzeug ist geeignet?

Für die Applikation wurden gängige Werkzeuge wie Pipette, Skalpellspitze und feiner Pinsel eingesetzt. Darüber hinaus wurde auch die Tränkung in einem A18-Bad in die Versuche einbezogen – obwohl das für Glasmalereien, deren craquelierte Gläser nicht aus dem Bleiverbund herausgelöst werden sollten, nicht in Frage kommt.

Das beste Tränkungsergebnis wurde mit der Pipette erreicht. Der Pinsel lässt zwar einen gezielteren Auftrag zu, hinterließ jedoch den Eindruck, dass ein Anteil des Feststoffes im A18-Gemisch in den Pinselhaaren hängenbleibt und nicht vollständig auf das Modellglas appliziert wird. Mit der Spitze eines Skalpells lassen sich einzelne Risse ganz gezielt behandeln, doch dieses Werkzeug bringt nur sehr wenig A18 in die Risse, sodass viel mehr Aufträge nötig werden. Das Einlegen der Modellgläser in ein Bad bewirkt eine außerordentlich gute Tränkung – für singuläre Stücke wie beispielsweise archäologische Gläser scheint dieses Verfahren am besten geeignet zu sein.

Welche Konzentrationen eignen sich?

Zur Verfügung stand A18 mit unterschiedlichen Feststoffgehalten: 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %, 25 % und 50 %. Die sehr niedrigprozentigen Varianten von 0,5 % und 1 % erscheinen zu dünnflüssig. Man braucht mehr als 30 Aufträge, um annähernd die Risse füllen zu können. Das bedeutet einen hohen zeitlichen Aufwand, der nicht für das erzielte Ergebnis steht. Ergänzend wurde getestet, ob diese dünnflüssigen Varianten eventuell als Vorbereitung für weitere Behandlungen mit dickflüssigerem Material sinnvoll einzusetzen sind, quasi als "Primer". Auch hier ließ das Ergebnis zu wünschen übrig. Mit den Feststoffvarianten 5 % und 10 % hingegen wurde nach mehrfachen Aufträgen der Tränkungszustand erreicht, wie er auch mit Ethanol zu erzielen war – im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten sozusagen ein Maximalerfolg. Dabei scheint es ratsam, die Risse zunächst mit der 10-%igen Variante aufzufüllen und dann mit der 5-%igen Variante die noch verbliebenen Bereiche nachzubehandeln. A18-Varianten mit Feststoffgehalten von 25 % und 50 % scheinen eher für Sprünge als für Risse geeignet zu sein.

Wie viele Aufträge sind nötig, um das Modellglas maximal zu tränken?

Die Zahl der Aufträge für die Rissnetzfüllung ist natürlich sowohl von dem Schadensbild abhängig als auch von der Feststoffkonzentration im A18. Mit den niedrigprozentigen Varianten wird auch nach 30 Aufträgen nicht der Tränkungszustand erreicht, der mit Ethanol möglich ist. Mit 10-%igem Feststoffgehalt ist das bereits nach ca. 8 Aufträgen der Fall.

Sollte zwischen den Aufträgen eine Trocknungszeit liegen?

Getestet wurden sowohl nass-in-nass Applikationen als auch Aufträge mit zwischenzeitlichen Trocknungsphasen. Empfehlenswert scheint, zwischen den Aufträgen 2–3 Stunden Trocknungszeit verstreichen zu lassen. A18 sollte hinreichend Zeit zum Abbinden haben, damit der neue Auftrag nicht den vorherigen aus dem Rissnetz herausschwemmt. Die Trocknungsphase sollte sich aber nicht über mehrere Tage erstrecken, da sich sonst das A18 verfestigt und ein neuerlicher Materialeintrag kaum noch Erfolg hat. Bedenklich stimmt die an mehreren Modellgläsern gemachte Beobachtung, dass das Rissnetz nach einigen Wochen Trocknungszeit in manchen Bereichen wieder neue Verschattungen aufwies. Was vorher optisch transparent aussah, war wieder dunkler geworden. Die Ursache hierfür ist unklar. Entweder handelt es sich um Materialschwund durch Verdunstung des Lösungsmittels, oder A18 hatte sich möglicherweise in diesen Bereichen einseitig von Risswandungen abgelöst. Die Frage konnte in Laborversuchen nicht geklärt werden.

Sollte zwischen den Aufträgen eine Zwischenreinigung erfolgen?

Die Versuche zeigten, dass zwischen den einzelnen Aufträgen, idealerweise nach jedem 3. oder 4. Auftrag, die behandelte Oberfläche gereinigt werden sollte. Denn überschüssiges A18, das nicht in das Rissnetz eingedrungen ist, addiert sich auf der Glasoberfläche und verhindert damit das Eindringen weiteren frischen Materials.

Das überschüssige A18 sollte, sofern es der Oberflächenzustand erlaubt, mechanisch entfernt werden. Bei einer chemischen Reinigung mit Wattestäbchen und Lösungsmittel besteht die Gefahr, dass man nicht nur die Oberfläche reinigt, sondern auch das im Rissnetz befindliche A18 wieder an- oder gar herauslöst. Zu dieser Frage wurde ein gesonderter Versuch gemacht: Ein Objektträgerglas wurde bis an die Glaskanten ganzflächig mit A18 beschichtet und mit einem zweiten Objektträgerglas abgedeckt. Nach einer Trocknungszeit wurde an einer Glasverbundkante ein ethanolgetränktes Wattestäbchen abgerollt. Eindeutig löste das Materialbewegungen in der A18-Schicht aus, die über mehrere Stunden anhielten. Ob der Ethanolkontakt auch zur Herauslösung von A18 führte, konnte nicht geklärt werden.

Wann sollten Sprungklebungen erfolgen – vor oder nach der Tränkung?

Das Craquelé von Originalen weist – wie beim Jesus Sirach-Fenster – nicht nur in sich stabile Rissnetze auf, sondern auch durchgehende Risse, die bereits zum Bruch geführt haben. Diese Risse können mit A18 nicht stabilisiert, sondern müssen traditionell geklebt werden, d. h. sie sind wie normale Sprünge zu behandeln. Die Frage war, wie in diesen Fällen am besten zu verfahren sei: erst Kleben, dann Tränken oder umgekehrt?

Beide Varianten wurden getestet. Für die Sprungklebung wurden die zurzeit in der Restaurierung gebräuchlichen Klebstoffe Paraloid[®] B72 (Acrylharz), Araldit[®] 2020 (Epoxidharz) und CAF 3 (Silikon) verwendet.

Es erwies sich als empfehlenswert, erst die Sprünge zu kleben und dann das craquelierte Rissnetz mit A18 zu behandeln. Zwar hat das den Nachteil, dass Rissöffnungen, die bis in den Sprung hinein verlaufen, mit dem Klebematerial geschlossen und deshalb nicht mehr mit A18 zu füllen sind. Beginnt man aber mit der Tränkung, verhindert das A18 an der zu klebenden Sprungkante den direkten Kontakt zwischen Glas und Kleber. Der Kleber kann dann nicht mehr am Glas anbinden, und die anschließende Sprungklebung wäre nicht stabil. Bei den Versuchen gab es keinerlei Hinweise auf Unverträglichkeiten zwischen A18 und den verwendeten Klebstoffen.

Wie stabil wird A18 nach dem Abbinden?

Die Frage, welche physikalische Stabilität A18 nach der Abbindung entwickelt, tauchte während der Tränkungstests immer wieder auf. Dazu wurde folgender Versuch gemacht: 3 Modellgläser wurden feinst zermahlen und anschließend fein gesiebt. Das Glasmehl wurde in der Feuchtkammer einen Tag lang hoher relativer Luftfeuchte von ca. 80 % ausgesetzt, um eine beginnende Korrosion der Glasoberfläche zu erreichen.

Anschließend wurden 5 kleine Behälter mit einer jeweils gleichen Menge Glasmehl gefüllt (Abb. 63). Jeder Probekörper wurde mehrfach mit 10-%igem A18 bis zur Sättigungsgrenze getränkt. Das Eintragsvolumen wurde zwischen Probe 1 bis 5 gesteigert. Probe 1 wurde zweimal bis zur Sättigungsgrenze getränkt, die anderen Proben bis zu neunmal. Zwischen den einzelnen Tränkungen lag immer eine Trocknungsphase, in der das Lösemittel verdampfte.

Nach mehreren Wochen Trocknungszeit konnte die Festigkeit der Probekörper mit einem Metallstab durch leichtes Kratzen oder Bohren geprüft werden. Wider Erwarten zeigte sich, dass Probe 1, die mit der geringsten Menge A18 getränkt worden war, größere Stabilität hatte als die Proben mit höherer Tränkungsrate. Möglicherweise ändert sich dieser Befund mit zunehmender Langzeitexposition, während der auch in den Proben 2 - 5 das Lösungsmittel noch weiter verdampfen wird.



Abb. 63: Probekörper aus Glasmehl, getränkt mit A18.

Wie verhält sich A18 bei hohen Luftfeuchten?

Während der Tränkungstests, die in mehreren Blöcken über ca. 1 Jahr hinweg stattfanden, zeigte sich, dass A18 auf die schwankende Luftfeuchtigkeit in der Glaswerkstatt reagierte. Je höher die Luftfeuchtigkeit war, desto klebriger blieb das Material. Daraufhin wurden gezielt weitere Versuche angestellt. In einer Feuchtkammer – einer Plexiglasvitrine mit einem mit Wasser und Silica-Gel gefüllten perforierten Boden – wurde ein mit A18 behandeltes Modellglas für einen Tag bei ca. 70 % relativer Luftfeuchte ausgelegt. Das Glas hatte nach der A18-Applikation eine Trocknungszeit von 18 Tagen hinter sich, seine Oberfläche wurde zwischenzeitlich nicht gereinigt.

Nach 24-stündiger Lagerung in der Feuchtkammer war das A18 auf der Oberfläche wieder erweicht und klebrig. Bei der anschließenden Trocknung in der Werkstatt mit einer relativen Luftfeuchte von ca. 40 % bildeten sich Risse in der A18-Beschichtung (Abb. 64). Nach weiteren 24 Stunden Lagerung in der Feuchtkammer und erneuter Trocknung in der Werkstatt verstärkte sich das Rissnetz. Zudem blieb A18 klebriger als es zu Versuchsbeginn war. Offensichtlich reagiert A18 auf hohe relative Luftfeuchten. Es wird klebrig.





Abb. 64: links: mit A18 beschichtetes Modellglas (1x5 %, 7x10 %) nach 18-tägiger Trocknung; rechts: dasselbe Glas nach eintägiger Lagerung bei 70 % rF.

Fazit zum Einsatz von A18 in der Praxis:

A18 ist ein Material, das sich sehr gut handhaben und verarbeiten lässt. Je nach Schadensbild lassen sich unterschiedliche Konzentrationen zur Tränkung craquelierter Gläser einsetzen. Es verträgt sich mit den Klebstoffen, die derzeit in der Glasrestaurierung gängig sind. Empfindlich reagiert A18 auf hohe Luftfeuchtigkeit (≥ 70 %). Es wird instabil.

Nicht nur im Kölner Dom, auch in vielen anderen Kirchen sind hohe relative Luftfeuchten keine Seltenheit – im Dom gibt es Spitzenwerte bis zu 90 % rF. Für den Einsatz von A18 bedeutet das: In der vorliegenden Form ist es für die Stabilisierung craquelierter Glasmalereien in Kirchenräumen <u>nicht</u> geeignet. Anders verhält es sich mit museal aufbewahrten Objekten, bei deren Lagerung eine konstante Luftfeuchte unter 60 % garantiert werden kann. Dazu gehören auch archäologische Glasfunde. Hier bietet sich sogar eine Volltränkung durch ein A18-Bad an, was offenbar eine wirkungsvolle Rissnetzstabilisierung bewirkt.

9. Hinterlegung craquelierter Gläser mit Glasfasergeweben und Glasfaservliesen

Von Projektbeginn an war vorgesehen, dass parallel zum Einsatz von A18 auch geprüft werden sollte, ob sich Glasfasergewebe bzw. Glasfaservliesen zur quasi unsichtbaren "Kaschierung" craquelierter Gläser eignen. Im Verlauf der Schadensuntersuchungen an Originalgläsern gewann diese Stabilisierungsalternative zunehmend an Bedeutung. Wie die Untersuchungen zeigten, weisen die vom Craquelé betroffenen Gläser neben feinen Mikrorissen vor allem auch Gelschichtkanäle auf. Sie können mit einer Infiltration nicht gefestigt werden. Darüber hinaus belegen die Untersuchungen an craquelierten Modellgläsern, dass eine Weiterentwicklung des Schadens vor allem mit einer Aufweitung der Gelschichtkanäle zu Spalten verbunden ist. Diese nicht zu infiltrierenden Gelschichtkanäle stellen also generelle Schwachstellen dar. Um craquelierte Gläser dennoch langfristig stabilisieren zu können, wird in vielen Fällen eine flächige Hinterlegung erforderlich sein.

In anderen Bereichen der Restaurierung, beispielsweise auch bei der Sicherung fragiler archäologischer Objekte aus Metall und Holz, wird seit langem mit Hinterlegungen gearbeitet, seien es Gewebe oder Kaschierungen z. B. mit Japanpapier. Die Übertragung dieser Methode auf craquelierte Gläser lag also nahe.

Als Materialien zur Hinterlegung bieten sich flächige textile Gebilde aus Glasfasern an, die in Form von Geweben oder Vliesen zur Verfügung stehen. Sie werden auch in der Industrie zur Verstärkung verschiedener Produkte eingesetzt, z. B. bei Wandbespannungen, Innenverkleidung von Fahrzeugen und im Schiffsbau. Für die Herstellung von Geweben werden die Glasfasern zunächst zu Filamenten gestreckt und, wie in der Textiltechnik, in verschiedenen Bindungsarten verwebt. Für bessere Herstellungs- und Verarbeitungseigenschaften erfolgt ein oberflächliches "finish" mit unterschiedlichen Harzen. Anders ist es bei Glasfaservliesen. Ihre Fasern haben keine strukturelle Ordnung, sondern werden in unterschiedlichen technischen Verfahren u. a. mit Bindemitteln wie z. B. organische Harze, zusammengefügt.



Abb. 65: Glasfasergewebe (die beiden oberen) und Glasfaservlies (unten).

Für die Laborversuche wurde aus der Vielzahl der verfügbaren Glasfasergewebe und Glasfaservliese zunächst eine Vorauswahl getroffen, um überhaupt Kriterien für eine generelle Eignung zu entwickeln. Dabei gab Firma Johns Manville Sales, Wertheim, fachlichen Rat.¹⁰ Neben den Glasfaserprodukten wurde auch ein Polyestergewebe in die Labortests einbezogen.

Als geeignete Festigungs- und Beschichtungsmaterial für die Hinterlegung waren – nicht zuletzt unter dem Aspekt der "Reversibilität" – Paraloid[®] B72 und Ormocer[®]-G vorgesehen.¹¹

9.1 Laborversuche

Vorauswahl testgeeigneter Glasfasergewebe und -vliese

Als Glasfasergewebe wurden kommerziell erhältliche, in der Restaurierung eingesetzte Produkte der Firma Lange+Ritter, Gerlingen, sowie der R&G Faserverbundwerkstoffe, Waldenbuch, ausgewählt. Die Auswahl der Glasfaservliese erfolgte in Zusammenarbeit mit der Firma Johns Manville Sales, Wertheim, die potentiell geeignete Produkte zur Verfügung stellte.

Die Glasfasergewebe und Glasfaservliese unterschieden sich jeweils im Glastyp, der Faserdicke, der Fasermenge sowie der Bindemittelart und -menge (Tabelle 8). Prinzipiell haben die Gewebe eine wesentlich feinere und dünnere Struktur als die Vliese, laden sich allerdings bei der Handhabung elektrostatisch auf.

Тур	Bezeichnung	Fasern			Binder	Flächen-	Binder-	Hersteller/
		Glasart	μm	Ver- arbeitung		gewicht g/m²	anteil %	Vertrieb
А	keine	k. A.	> 50	Gewebe	k. A.	k. A.	k. A.	Johns Manville
В	S4030	С	10	Vlies	Thermoplast	40	5	Johns Manville
С	SH35/1	С	13	Vlies	Duroplast	33	18	Johns Manville
D	FF25/2	E	10	Vlies	Duroplast	25	21	Johns Manville
1	S4030	С	10	Vlies	Thermoplast	40	5	Johns Manville
2	S5030	С	10	Vlies	Thermoplast	50	6	Johns Manville
3	SAB 0,30	С	13	Vlies	Thermoplast	38	24	Johns Manville
4	SAC 50/2	С	13	Vlies	Thermoplast	50	21	Johns Manville
5	SAM 50/4	С	13	Vlies	Duroplast	50	21	Johns Manville
6	SAM 0,45/1	E	10	Vlies	Duroplast	48	24	Johns Manville
7	Finish Z 6224	k. A.	k. A.	Gewebe	k. A.	25	k. A.	Lange+Ritter
8	Finish FE 800	E	5-15	Gewebe	k. A.	49	k. A.	R&G
9	Finish FK 800	E	5-15	Gewebe	k. A.	25	k. A.	R&G

Tabelle 8: Zusammenstellung der verwendeten Glasfaservliese und -gewebe mit Angaben zu Materialeigenschaften.

¹⁰ Der Firma Johns Manville Sales GmbH, Wertheim, sei an dieser Stelle herzlich für ihre fachliche Unterstützung gedankt.

¹¹ Siehe dazu Kapitel 8 und Fußnote 9.

Test auf Lösungsmittelbeständigkeit

Laut Herstellerangaben sind die Materialien, die bei der Herstellung von Glasfasergeweben und Glasfaservliesen als Binder und zur Oberflächenveredelung eingesetzt werden, chemisch beständig, auch gegenüber unterschiedlichen Lösemitteln. Dennoch sollte ein Test auf diejenigen Lösungsmittel erfolgen, die in Verbindung mit den Konservierungsmaterialien Paraloid[®] B72 und Ormocer[®]-G eingesetzt werden.

Hierfür wurden die Glasfasergewebe und Glasfaservliese (Typ 1–9) 20 Minuten in folgenden Lösungsmitteln gelagert:

- Ethanol
- Aceton
- Toluol
- 2-Butoxyethanol (BE)
- Essigester (EE)
- Methylethylketon (MEK).

Bei der anschließenden lichtmikroskopischen Untersuchung wurden an keinem Produkt Veränderungen durch diese Lösungsmittel festgestellt.

Fazit:

Alle ausgewählten Gewebe und Vliese zeigten sich beständig gegenüber gängigen Lösemitteln aus der restauratorischen Praxis.

Erste Vorversuche zur Applikation mit Paraloid[®] B72

In Vorversuchen wurden die Glasfasergewebe und Glasfaservliese (Typ A–D) sowie das Polyestergewebe zunächst mit Paraloid[®] B72 in unterschiedlichen Verdünnungen (gelöst in Essigester bzw. Toluol) auf Objektträger appliziert, um einen ersten Eindruck über die damit verbundenen Vor- und Nachteile zu erhalten.

Die Ergebnisse wurden nach folgenden Kriterien beurteilt:

- Applikationsfähigkeit auf Glas
- Sichtbarkeit der Gewebe- bzw. der Vliesstruktur
- Transparenzgrad der Applikation
- Blasenbildung des Beschichtungsmaterials.

Das PVC-Gewebe und alle Glasfaservliese ließen sich gut auf die Objektträger applizieren. Das Polyestergewebe schied aufgrund der starken Sichtbarkeit seiner Struktur bereits bei den ersten Versuchen als optisch störend aus (s. Abb. 66, links oben). Die Glasfaservliese erschienen optisch weniger störend, da ihre Brechungsindices dem des Glases und des Beschichtungsmaterials ähnlich sind. Trotzdem ergaben sich Unterschiede hinsichtlich der Transparenz, die u. a. vom Durchmesser der Einzelfasern, der Fasermenge pro Fläche und dem Anteil des Bindemittels abhängen.



Abb. 66: Applikation von einem PVC-Gewebe und drei Glasfaservliesen auf Objektträgern unter Verwendung von Paraloid[®] B 72 mit Toluol (FG 33 %).

Für die Applikation mit Paraloid[®] B72 erwies sich das Lösungsmittel Toluol gut geeignet, denn es bewirkt eine gute Fließfähigkeit. Darüber hinaus hing die Transparenz der Beschichtung vor allem auch vom Feststoffgehalt der Paraloidlösung ab. Applikationen mit hohem Feststoffgehalt wiesen eine geringere Blasenbildung auf und hinterließen deshalb auch einen gleichmäßigeren Gesamteindruck.

Fazit:

Sowohl Glasfasergewebe als auch Vliese lassen sich prinzipiell gut applizieren. Das optische Erscheinungsbild wird sowohl durch die Struktur des Hinterlegungsmaterials als auch durch den Feststoffgehalt der Applikationslösung bestimmt. Blasen und unvollständig eingebettete Fasern beeinträchtigen die Transparenz.

Testreihen zur Vortränkung von Glasfaservliesen

Um die Applikation der Glasfasergewebe bzw. Glasfaservliese zu erleichtern, wurde eine Vortränkung erwogen. Die Vortränkung sollte die Fasern bereits vor der Applikation gleichmäßig einkleiden, um eine Blasenbildung zwischen den Einzelfasern während des späteren Auftrages zu minimieren. Als Tränkungsmaterial kamen nur dieselben Festigungsmittel in Frage, mit denen auch die Applikation auf Glas erfolgten sollte, d. h. Paraloid[®] B72 oder Ormocer[®]-G. Für die Tränkungsversuche stand eine kleine Beschichtungseinrichtung der Firma Johns Manville zur Verfügung (Abb. 67).



Abb. 67: Beschichtungseinrichtung, Fa. Johns Manville.

Die Vortränkung von sechs vielversprechenden Glasfaservliesen erfolgte mit Ormocer[®]-G (ORG). Eine Vortränkung der drei ausgewählten Glasfasergewebe konnte nicht vorgenommen werden; diese Gewebe sind so fein, dass sie bei der Prozedur zerrissen wären.

Die Glasfaservliese wurden in Teststreifen geschnitten (200 mm x 100 mm) und in der Beschichtungseinrichtung mit ORG in folgenden Konzentrationen vorgetränkt:

- ORG:Toluol (1:0)
- ORG:Toluol (1:1)
- ORG:Toluol (1:2)
- ORG:Toluol (1:4).

Die Vliese wurden in einer Wanne getränkt und durch zwei gegenläufige Walzen gezogen, deren Abstand zueinander variiert werden konnte. Der Einsatz des Walzensystems gewährleistete eine gleichmäßige Verteilung des Beschichtungsmaterials.

Applikation der vorgetränkten Glasfaservliese

Die mit unterschiedlich konzentrierten ORG-Lösungen vorgetränkten Vliese wurden in kleine Teststreifen (12 mm x 2,5 mm) geschnitten und mit ORG:Toluol (1:4) auf Objektträger appliziert. Hierbei wurde mit drei satten Pinselaufträgen unmittelbar hintereinander das jeweilige Vlies durchtränkt und auf dem Objektträger fixiert.

Nach der Trocknung erfolgte eine visuelle Bewertung des Erscheinungsbildes. Die aufgebrachten Vliese unterschieden sich hinsichtlich ihrer Transparenz bzw. der Blasenbildung deutlich: der Transparenzgrad nahm mit steigender Konzentration der Vortränkung zu. In Abb. 68 sind die jeweiligen Applikationsvarianten dargestellt. Das Vlies "Typ 3" mit einer Vortränkung aus reinem ORG (1:0) ergab bei der Applikation das beste Ergebnis, wurde aber letztlich als optisch unbefriedigend eingestuft, da noch nicht alle Fasern eingebettet und Blasen vorhanden waren.



Abb. 68: Applikation von sechs Glasfaservliesen mit unterschiedlichen Vortränkungskonzentrationen auf Objektträgern; Applikation mit ORG:Toluol (1:4).

In einer darauf aufbauenden Testreihe wurden die bestbewerteten Glasfaservliese Typ 2 und Typ 3, die zuvor in verschiedenen Konzentrationen von Ormocer[®]-G vorgetränkt worden waren (ORG:Toluol 1:0 bis 1:4), wieder auf Objektträger mit Ormocergemischen unterschiedlicher Feststoffgehalte (FG 33 %, 40 %, 50 %) appliziert. Der einmalige Auftrag erfolgte mit dem Pinsel.

Die beste Transparenz zeigte der Teststreifen, der sowohl bei der Vortränkung als auch bei der Applikation den höchsten Feststoffanteil erhalten hatte. Typ 3 mit der Bezeichnung SAB 0,30 wies auch die geringste Blasenbildung auf (Abb. 69, rot umrandet).

Das visuelle Erscheinungsbild hängt allerdings auch vom Lichteinfall ab. Nicht vollständig eingebettete Fasern bewirken eine Lichtbrechung und führen optisch zu einer leichten Trübung.



Abb. 69: Glasfaservliese Typ 2 und Typ 3 mit unterschiedlichen Vortränkungskonzentrationen und drei Varianten von Feststoffgehalt in der Applikationslösung.

Fazit:

Eine Vortränkung von Glasfaservliesen vermindert die Blasenbildung bei der Applikation. Für bestmögliche Transparenz war sowohl die Vornetzung als auch die Applikation hoch konzentrierter Lösungen vorteilhaft.

Applikation von Glasfasergeweben ohne Vornetzung

Die drei ausgewählten Glasfasergewebe waren, wie bereits erwähnt, für eine Vortränkung in der Beschichtungseinrichtung zu dünn. Sie wurden deshalb ungetränkt mit einem Gemisch ORG:2-Butoxyethanol mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (FG 33 %, 40 %, 50 %). auf Objektträger appliziert Das beste visuelle Ergebnis zeigte das Glasfasergewebe ("Finish Z6224", Firma Lange+Ritter), welches mit der höchstkonzentrierten Lösung appliziert worden war (Abb. 70).



Abb. 70: Applikation von drei Glasgeweben mit drei FG-Variationen unter Verwendung von ORG und 2-Butoxyethanol.

Fazit:

Die Applikation von Glasfasergeweben ohne Vornetzung ist prinzipiell möglich. Wichtig ist auch hier die möglichst vollständige Einbettung der Fasern mit dem Beschichtungsmaterial.

Lösungsmittelvarianten

In der restauratorischen Praxis eignet sich das Lösemittel Toluol gut für Beschichtungsmaterialien wie z. B. Paraloid[®] B72. Auch im Rahmen des Projektes wurde für etliche Versuche Toluol eingesetzt. Allerdings ist Toluol toxisch. Daher sollte geprüft werden, ob mit einem weniger giftigen Lösungsmittel ähnlich gute Applikationsergebnisse erzielt werden können.

Das in den bisherigen Versuchen verwendete ORG-Gemisch wurde statt mit Toluol mit dem Lösungsmittel 2-Butoxyethanol verdünnt. Der Feststoffgehalt betrug wie in dem oben beschriebenen Versuch 33 %, 40 % und 50 %.

Im Hinblick auf Transparenz und Blasenbildung gibt es keinen Unterschied zu den Versuchen, bei denen Toluol verwendet wurde.

Fazit: Toluol könnte hier durch 2-Butoxyethanol ersetzt werden.

Handhabung bei der Applikation

I. Glasfaservliese

Die Restauratoren fanden die Handhabung der mit Ormocer[®]-G (ORG) getränkten Glasfaservliese schwierig. Die Steifheit des vorgetränkten Materials war für die Applikation auf das Glas hinderlich. Auch passten sich die Vliese nicht ausreichend der Glasoberfläche an, ihnen fehlte die nötige Geschmeidigkeit.

Um die Applikation zu erleichtern wurde das vorgetränkte Glasfaservlies zugeschnitten auf dem Glas platziert, zunächst jedoch nicht mit ORG, sondern mit Methylethylketon (MEK) betropft. Die ORG-Vortränkung wurde damit sofort angelöst und das Vlies legte sich auf die Glasoberfläche. Anschließende Aufträge von ORG waren unmittelbar im Anschluss möglich, führten jedoch zu vermehrter Blasenbildung. Letztlich ließen sich Unebenheiten der Glasoberflächen mit den Glasfaservliesen nicht ausgleichen. Die Vliese sind dafür einfach zu steif.

II. Glasfasergewebe

Glasfasergewebe sind sehr geschmeidig und können sich gut an unebene Oberflächen anpassen. Allerdings ist ihre Handhabung nicht ganz einfach, denn sie laden sich statisch stark auf und fransen beim Zuschnitt aus.

Bei den Laborversuchen bewährte sich folgendes Vorgehen (Abb. 71):

- 1. Gewebe grob zuschneiden
- 2. Umriss des Originalglases auf Karton zeichnen
- 3. Umriss des Originalglases mit ORG auf das Gewebe übertragen
- 4. Trocknung von ORG auf dem Gewebe
- 5. Fusselfreier Zuschnitt des Gewebestückes entlang der mit ORG gefestigten Umrisskante
- 6. Applikation des zugeschnittenen Gewebes auf das Originalglas.



Abb. 71: Arbeitschritte zur Applikation von Glasfasergeweben.

Fazit:

Gewebe lassen sich besser handhaben als Vliese, da sie geschmeidiger sind und sich Unebenheiten des Untergrundes besser anpassen.

Künstliche Bewitterung der applizierten Glasfaservliese und Glasfasergewebe

Das bestbewertete Vlies Typ 3 (SAB 0,30) und das bestbewertete Gewebe Typ 7 (Z6224) wurden mit Paraloid[®] B72 bzw. Omocer[®]-G (je 50-%ig, gelöst in 2-Butoxyethanol) auf Objektträger appliziert und künstlich bewittert (Klimaschrankprogramm: "Standard K", 40 °C, 98 % rF, bis -20 °C, ca. 30 % rF im Wechselzyklus von 12 Stunden). In regelmäßigen Abständen erfolgten visuelle Zwischenkontrollen, bis die Bewitterung nach 32 Tagen beendet wurde. Vor und nach der Bewitterung wurden zusätzlich UV-Vis Messungen durchgeführt, um den Transparenzgrad bzw. farbliche Veränderungen zu bestimmen.

Beide Testserien blieben im Expositionszeitraum weitgehend unverändert. Es traten keine Haftungsverluste oder Defekte in der Beschichtung auf. Der oberflächliche Glanzeffekt derjenigen Hinterlegung, die mit Paraloid[®] B72 ausgeführt wurde, blieb nach der Bewitterung erhalten. Der Ormocer[®]-G-Auftrag wurde hingegen etwas matter, was sich im UV-Vis Spektrum durch eine abnehmende Transmissionsrate äußert (vgl. Abb. 72 u. 73). Die lichtmikroskopische Untersuchung der Fasern ergab keine Veränderungen.

Gewebte Materialien wirken grundsätzlich deutlich homogener als die ungewebten Vliese. Dies bestätige sich auch in den UV-Vis Messungen: der Transmissionsgrad ist beim gewebten Typ 7 aufgrund geringerer Lichtreflexionen an den Fasern für mehrere Proben konstant und etwas höher als bei Typ 3 (vgl. Abb. 72 u. 73).

Abb. 72: UV-Vis Spektren für 3 Proben mit Vlies-Typ 3 (ungewebt) und ORG-Auftrag: vor (obere 3 Spektren) und nach (untere 3 Spektren) der Bewitterung; der Transmissionsgrad der 3 Proben streut stark und hat nach der Bewitterung abgenommen (Lichtstreuung durch mattere Oberfläche).

Abb. 73: UV-Vis Spektren für 3 Proben mit Gewebe Typ 7 (gewebt) und ORG-Auftrag: vor (obere Spektren) und nach (untere Spektren) der Bewitterung; der Transmissionsgrad der 3 Proben ist identisch und hat nach der Bewitterung abgenommen (Lichtstreuung durch mattere Oberfläche).



Fazit:

Die Struktur des Hinterlegungsmaterials hat wesentlichen Einfluss auf das optische Ergebnis. Das verwendete Glasfasergewebe wirkte unauffälliger als das Glasfaservlies. Als Festigungsmaterial eignen sich Paraloid[®] B72 und Ormocer[®]-G gleichermaßen. Die Aufträge mit Paraloid[®] B72 glänzen mehr.

Verdunstungsraten des Lösungsmittels 2-Butoxyethanol (BE)

Um auf craquelierten Gläsern stabilisierende Glasfasergewebe befestigen und vollständig einbetten zu können, sind Schichtdicken z. T. bis zu 1,5 mm nötig. Diese hohen Schichtdicken verzögern das Abdampfen des Lösungsmittels 2-Butoxyethanol (BE), das durch seinen niedrigen Dampfdruck ohnehin sehr lange Verdunstungszeiten hat. Es sollte daher untersucht werden, wie hoch die Verdunstungsraten sind und wie lange sie dauern. Diese Fragen betreffen die Arbeitssicherheit in einer Werkstatt, deren Mitarbeiter den abdampfenden Lösungsmitteln ausgesetzt sind.

Für den Versuch wurde eine Serie Objektträger mit Paraloid[®] B72 (FG 50 %, gelöst in BE) und Ormocer[®]-G (FG 50 %, gelöst in BE) in gleicher Weise beschichtet. Bei einer zweiten Serie wurden mit diesen Festigungsmitteln Glasfasergewebe auf die Objektträger appliziert. Danach lagerten die präparierten Objektträger bei Raumbedingungen, analog zu der Lagerung in einer Werkstatt.

Um das Lösungsmittel in den Schichten zu erfassen, wurden die Objektträger mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die erste Messung erfolgte direkt nach der Herstellung, anschließend wurde wöchentlich gemessen. Bei der Bewertung der Spektren lag das Augenmerk auf den für 2-Butoxyethanol relevanten Peaks. Eine Verkleinerung der Peaks signalisiert eine Abgabe von Lösungsmitteln aus der Schicht.

Die Beschichtungen ohne Gewebe hatten schnellere Verdunstungsraten als Beschichtungen mit Gewebe. Das galt für den Auftrag von Paraloid[®] B72 wie auch für Ormocer[®]-G, wobei das Lösemittel im Ormocer[®]-G etwas schneller verdunstete.

Die Spektren für reine Ormocer[®]-G-Schichten ohne Glasfasergewebe zeigten bereits nach 1 Woche kaum noch Veränderungen. Mit appliziertem Gewebe schien dieser Zustand nach 2 Wochen erreicht. Innerhalb der ersten 2 Wochen verdampfte vergleichsweise viel Lösungsmittel aus der Schicht, im weiteren zeitlichen Verlauf sanken die Verdunstungsraten deutlich.

Bei den Beschichtungen mit Paraloid[®] B72 sind Veränderungen im Spektrum über einen längeren Zeitraum sichtbar. Mit integriertem Glasfasergewebe scheint das Lösungsmittel bei niedrigeren Verdunstungsraten über mehrere Wochen abgegeben zu werden. Anschließend sinkt auch hier die Verdunstungsrate, so dass in den Spektren nur noch minimale Veränderungen erkennbar sind. Ohne Glasfasergewebe zeigt sich bereits nach 1 Woche eine deutliche Abnahme des Lösungsmittelanteils, der anschließend nur noch sukzessive leicht abnahm.

Fazit:

Mit welcher Geschwindigkeit das Lösungsmittel verdampft, ist abhängig vom Lacksystem. Die Applikation eines Glasfasergewebes verzögert den Verdunstungsprozess. Bei dicken Schichten mit Ormocer[®]-G ist innerhalb von 2 Wochen ein Großteil des 2-Butoxyethanols freigesetzt; für Paraloid[®] B72 dauert dieser Vorgang etwa doppelt so lange.

9.2 Anwendung in der restauratorischen Praxis

An craquelierten Stücken aus dem Wappenfeld aus Bahn a des Jesus Sirach-Fensters (Abb. 74) wurde ausprobiert, ob sich flächig textile Gebilde aus Glasfasern zur Hinterlegung instabiler Gläser eignen. Nach den ausführlichen Anwendungstests, die zuvor im Labor des ISC in Zusammenarbeit mit den Restauratoren stattgefunden hatten, waren Glasfaservliese bereits als ungeeignet ausgeschieden. Daher wurde für die modellhafte Kaschierung in der Glaswerkstatt ausschließlich dasjenige Glasfasergewebe eingesetzt, das in den Laborversuchen am besten abgeschnitten hatte. Dass es eine Nasskaschierung mit Festigungsmitteln sein musste, stand von vornherein fest. Auch hierzu bildeten die vorhergehenden Versuche im ISC die Grundlage.



Abb. 74: Craquelierte Glasflächen in Bahn a des Jesus Sirach-Fensters.

Verwendet wurde das Glasfasergewebe 27L (25g/qm) der Firma Schlösser & Cramer, produktidentisch mit dem Material der der Firma Lange+Ritter, das sich in den Labortests als bestgeeignet erwies. Als Festigungsmaterial wurden Ormocer[®]-G und Paraloid[®] B72 eingesetzt. Durch ihre Geschmeidigkeit sind Glasfasergewebe für den Einsatz auf unebenmäßigen Flächen besonders geeignet, doch erschwert diese Eigenschaft ihre Handhabung. Um eine elektrostatische Aufladung des Glasgewebes sowie eine Ausfransung beim Zuschnitt zu minimieren, empfahl sich eine Vortränkung des Gewebes mit dem für die Kaschierung vorgesehenen Festigungsmaterial, wie Versuche im ISC-Labor zeigten. Bei der praktischen Umsetzung in der Werkstatt wurde die Vorbehandlung etwas rationeller gehandhabt. Mit einem Pinsel wurde das Gewebe großflächig mit Ormocer[®]-G bzw. Paraloid[®] B72 bestrichen. Nach dem Trocknen war es ein wenig versteift, konnte besser zugeschnitten werden und ließ sich präziser, ohne Verschiebung applizieren.

Vor der Anwendung auf craquelierten Glasstücken aus dem Jesus Sirach-Fenster wurde die Kaschierung zunächst an Modellgläsern erprobt (Abb. 75), testweise sowohl mit 10-%igem Ormocer[®]-G als auch mit Paraloid[®] (10 % in Toluol) als Festigungsmittel. Beide Materialien erwiesen sich als gleichermaßen geeignet. Zur vollständigen Tränkung sollte ein mehrfacher Auftrag erfolgen.



Abb. 75: Modellglas MK1 mit appliziertem Glasfasergewebe (Paraloid 10%, einmaliger Auftrag).

Es zeigte sich übrigens, dass für den Zuschnitt des Glasgewebes nicht unbedingt eine Vortränkung mit Festigungsmitteln erforderlich ist. Zusammen mit einer festen Papierunterlage können auch ohne Tränkung präzise Schnitte durchgeführt werden, ohne dass sich die Gewebestruktur verzieht.

Anschließend erfolgte die Hinterlegung von zwei Originalgläsern, ebenfalls mit Ormocer[®]-G bzw. mit Paraloid[®] B72 als Beschichtungsmaterial. Die nachfolgenden Bilder (Abb. 76 u. 77) zeigen die Außenseite des Originals, das mit Ormocer[®]-G (ORG) behandelt wurde. Zunächst wurde das Glasstück halbseitig mit ORG 5% (dreifacher Auftrag) vorbehandelt. Es sollte getestet werden, ob eine Vorbehandlung der offenporigen Oberfläche den weiteren Auftrag des Glasfasergewebes erleichtern würde. Im zweiten Schritt wurde das mit ORG vorgetränkte Glasfasergewebe ebenfalls mit ORG (fünffacher Auftrag) aufgebracht. Beim Trocknen der zunächst gesättigt wirkenden Gewebestruktur bildeten sich jedoch aufgrund der offenporigen Oberfläche des Originalglases immer wieder Hohlräume zwischen Glas und Gewebe, die optisch als weißliche Flecken wahrnehmbar waren. Die Auftragstechnik muss demnach noch modifiziert werden. In der Durchsicht zeigte sich der Gewebeauftrag we-

niger störend. Nur die innenseitige Bemalung wirkt durch die veränderte Lichtbrechung optisch etwas unschärfer. Die durch die Hinterlegung erzeugte Stabilität der craquelierten Gläser scheint aber hervorragend zu sein.





Abb. 76:

- Links: Auflichtaufnahme des Originalglases, Außenseite: linke Hälfte mit Ormocer[®]-G getränkt, rechte Hälfte unbehandelt.
- Rechts: Auflichtaufnahme des Originalglases, Außenseite: auf die vorbehandelte und die unbehandelte Fläche wurde Glasfasergewebe appliziert.



Abb. 77: Durchlichtaufnahme: Originalglas vor (links) und nach (rechts) der außenseitigen Hinterlegung mit Glasgewebe.

Bei den Applikationstests mit dem Glasfasergewebe gab es einen "Beifang": Während der Versuche in der Glaswerkstatt wurde gerade ein großes mittelalterliches Fenster im Obergaden des Domchores ausgebaut. Glasstücke, die durch Brüche gefährdet waren, mussten vor Ausbau und Transport temporär gesichert werden. Bisher wurden dafür handelsübliche Klebestreifen verwendet, die sich häufig nur schwer und nicht immer rückstandsfrei von den Oberflächen entfernen lassen. Diesmal wurde stattdessen Glasfasergewebe eingesetzt. Schmale, mit Paraloid vorgetränkte Streifen wurden über die gefährdeten Sprungbereiche gelegt und mit 20-%igem Paraloid[®] B72 punktuell an der Glasoberfläche fixiert. Diese "Notsicherung" war unkompliziert zu handhaben und bewährte sich gut. Eine spätere Abnahme wird unproblematisch und vor allem rückstandfrei möglich sein.



Abb. 78: Sprungsicherung in situ durch appliziertes Glasfasergewebe.

Fazit:

Das ausgewählte Glasfasergewebe 27L (25g/qm) der Firma Schlösser & Cramer hat sich im praktischen Einsatz bewährt. Die Vortränkung war unkompliziert, ein einmaliger Pinselauftrag von Ormocer[®]-G bzw. Paraloid[®] B72 genügte. Das Gewebe war danach gut handhabbar und gut zu applizieren. Für die Beschichtung erwies sich sowohl für ORG als auch für PB72 eine Konzentration von 10% als gut geeignet. Die Transparenzminderung durch die Hinterlegung ist minimal, der Stabilisierungseffekt auf craqueliertes Glas ist groß.
10. Langzeitexposition von Proben

Im Rahmen der zeitlich begrenzten Projektarbeiten konnten keine Langzeiterfahrungen mit dem Konsolidierungsmaterial A18 gewonnen werden. Auch wenn die Empfindlichkeit von A18 gegenüber hohen Luftfeuchten einen Einsatz von A18 an craquelierten Glasmalereien in Kirchenräumen – und damit auch an dem Jesus Sirach-Fenster im Kölner Dom – offenkundig nicht erlaubt, so sind für eine abschließende Bewertung der Materialeigenschaften längerfristige Beobachtungen unumgänglich. Allein die Frage, ob die zunächst rein physikalische Bindung, die bei der Tränkung mit A18 im Rissnetz craquelierter Gläser aufgebaut wird, sich im Laufe der Zeit tatsächlich in eine feste chemische Verbindung umwandelt, kann nur durch eine Langzeitstudie beantwortet werden. Dasselbe gilt für das langfristige Verhalten von A18 bei schwankenden Luftfeuchten, also konkret, ob sich infiltriertes A18, durch hohe Luftfeuchten einmal instabil geworden, wieder regeneriert bzw. stabilisiert und bis zu welchem Grade.

Es wurden deshalb zwei vergleichbare Serien von mit A18 getränkten Modellgläsern zusammengestellt und an exemplarisch unterschiedlichen Orten langfristig exponiert. Ein Expositionsständer befindet sich in der Maternuskapelle des Domes (Abb. 79) und ist den Umgebungsbedingungen des Dominneren mit schwankenden, teilweise hohen relativen Luftfeuchten ausgesetzt. Der zweite Expositionsständer wurde in der Glasrestaurierungswerkstatt der Dombauhütte platziert (Abb. 80), wo ein vergleichsweise stabiles Raumklima mit niedrigen relativen Luftfeuchten herrscht.





Abb. 79: Langzeitversuch in situ.

Abb. 80: Langzeitversuch in der Glaswerkstatt.

Neben den Modellgläsern wurden in jedem Ständer auch zwei craquelierte, mit Glasfasergewebe hinterlegte Originalgläser des Jesus Sirach-Fensters exponiert. Die Hinterlegungen erfolgten jeweils alternativ mit Ormocer[®]-G bzw. mit Paraloid[®] B72 (10% in Toluol). Auch wurden an beiden Standorten Behälter mit A18-getränktem Glasmehl von Modellgläsern (s. S. 54) dazugestellt.

Der Zustand der langfristig exponierten Proben wird in regelmäßigen längeren Zeitabständen kontrolliert und dokumentiert.

11. Erfahrungsaustausch: Workshops mit Restauratoren

Die Beurteilung, wie sich das innovative Konsolidierungsmaterial A18 in der restauratorischen Praxis bewährt, sollte sich nicht allein auf den Einsatz an Glasmalereien beschränken. Noch im laufenden Projekt wurde deshalb ein kleiner Kreis von Fachkollegen aus zwei rheinischen Museen mit bedeutenden, vorwiegend archäologischen Glassammlungen, dem Römisch-Germanischen Museum Köln und dem Rheinischen Landesmuseum Bonn, in die Glaswerkstatt der Dombauhütte eingeladen. A18 wurde theoretisch erläutert und sein Einsatz an craquelierten Modellgläsern praktisch vorgestellt. Es fügte sich glücklich, dass auch die Untersuchungsergebnisse einer - mittlerweile abgeschlossenen - Magisterarbeit einbezogen werden konnten, die sich mit dem Einsatz von A18 für die Festigung stark korrodierter archäologischer Glasfunde befasste [Rahrig 2012]. Einige der im Rahmen dieser Arbeit mit A18 behandelten stark korrodierten Gläser standen den Teilnehmern als Anschauungsmaterial zur lichtmikroskopischen und haptischen Prüfung zur Verfügung, und die erzielten Festigungserfolge wurden positiv bestätigt. Die Festigungsversuche der Glaswerkstatt an den craquelierten Modellgläsern wurden ebenfalls kritisch wertend diskutiert.

Die konstruktive Diskussion bestärkte Überlegungen, in erweiterter Form einen zweiten Workshop zum Abschluss des Projektes durchzuführen. Diese Veranstaltung fand am 4. Dezember 2012 wiederum in der Glaswerkstatt der Dombauhütte Köln statt. Eingeladen waren museale Restauratoren für archäologische Gläser und Hohlgläser sowie Glasmalereirestauratoren aus dem In- und Ausland.



Abb. 81: Teilnehmer des Expertenworkshops im Dezember 2012.

Dem internationalen Expertenkreis wurden nicht nur die Projektergebnisse ausführlich vorgestellt, sie konnten auch das neue Konsolidierungsmaterial A18 durch eigene Tests kennenlernen. Dafür stand jedem Teilnehmer ein Materialkasten mit craquelierten Modellgläsern, A18 und Ormocer[®]-G als Festigungsmaterialien sowie verschie-

denen Applikationswerkzeugen zur Verfügung, so dass die Handhabung und das Verhalten von A18 vergleichend erprobt werden konnte. Darüber hinaus konnte auch der Einsatz von Glasfasergeweben zur stabilisierenden Hinterlegung craquelierter Gläser kritisch begutachtet und an Modellgläsern selbst durchgeführt werden.

Der Inhalt der "Probierboxen" war nach den Erfahrungen mit den Tränkungstests in der Glaswerkstatt wie folgt zusammengestellt:

Konsolidierungsmaterialien:	A 18 10% (in Ethanol) A 18 50% (in Ethanol) Ormocer 10% (in EE/BE) Ormocer 50% (in EE/BE) Glasfasergewebe (27L) Fa. Schlösser & Cramer, Lieferzustand Glasfasergewebe (27L) Fa. Schlösser & Cramer, vorbehandelt mit Ormocer (10% in BE/EE)
Werkzeuge:	Skalpell Pinsel (2" und 6") Pipetten Spritze mit Kanüle Glasbehälter für ein Bad
Testflächen:	Löschpapier Objektträger (glatt und mattiert) 4 Modellgläser (unterschiedlich stark craqueliert) Echt-Antikgläser
Sonstiges:	Zellstoffpads



Abb. 82: Praktische Tests: "Probierboxen" mit Modellgläsern und Werkzeugen (links) für individuelle Tränkungsversuche (rechts).

Um den Teilnehmern innerhalb des begrenzten Zeitrahmens eine Beurteilung des Tränkungserfolges zu ermöglichen, waren die craquelierten Testgläser bereits im Vorzustand und nach anschließendem "Ethanoltest" (s. S. 51) fotografisch dokumentiert worden. Anhand von Fotoausdrucken konnten die Teilnehmer ihre Tränkungsversuche mit Vergrößerungslupen, Mikroskopen und eigenen Aufnahmen im Durchund Auflicht vergleichend auswerten. Eindrücke, Beurteilungen und Hinweise gingen in einen Fragebogen ein (s. Anhang), der von allen Teilnehmern ausgefüllt wurde.

Die Auswertung der Fragebögen ergab folgendes Bild, das die bisherigen Erfahrungen der Domwerkstatt weitgehend bestätigte:

- Bei der Wahl des Werkzeuges dominierte die Pipette, da sie eine breit angelegte, gleichmäßige Benetzung der Glasoberfläche ermöglicht. Ein entscheidender Aspekt war, dass damit genügend A18 aufgebracht werden konnte, um das Einwandern des Materials in die Risse zu begünstigen. Alternativ zur Applikation mit der Pipette wurde, insbesondere von Seiten der archäologischen Restauratoren, die Volltränkung eines craquelierten Glasstückes in einem A18-Bad bevorzugt.
- Im Handhabungsvergleich zwischen A18 und Ormocer[®]-G wurde keines der Materialien favorisiert. Bei A18 wurde das gute und schnelle Eindringverhalten in die Risse als vorteilhaft gewertet. Es verteilt sich allerdings schnell auf der gesamten Oberfläche und ist deshalb kaum dosierbar.
- Die Möglichkeiten für eine Nachreinigung der Glasoberflächen wurden kontrovers beurteilt. Eindeutige Aussagen sind ohnehin nicht möglich, da die Voraussetzungen dafür bei jedem Objekt – je nach Beschaffenheit der Oberflächen, dem Vorhandensein von Bemalung etc. – unterschiedlich sind.
- Die Stabilisierung craquelierter Gläser durch Hinterlegung mit Glasfasergewebe wurde positiv beurteilt.
- Zur Vorbehandlung der Glasfasergewebe gab es unterschiedliche Einschätzungen. Einerseits befanden die Teilnehmer die Handhabung mit vorgetränktem Gewebe für gut. Andererseits wurde darauf hingewiesen, dass sich nicht vorbehandeltes Gewebe besser an unebene Bereiche der Oberflächen anlegt und somit besser applizieren lässt.

Die beiden interdisziplinären Treffen mit Restauratoren unterschiedlicher Fachrichtungen und den Naturwissenschaftlern des ISC führten zu einem regen Gedankenaustausch über A18, bei dem sowohl neue Einsatzmöglichkeiten als auch Grenzen des neuen Konsolidierungsmaterials deutlich wurden. Vor allem die musealen Restauratoren brachten zukunftsweisende Anregungen in die Diskussion um A18 ein. Großes Potential wurde in der Erstfundbehandlung und Konsolidierung von feuchten Bodenfunden gesehen. A18 könnte eine Konservierungsmethode für solche Objekte sein, für es bisher keine Lösung gibt, z. B. Objekte mit hohen Restfeuchtegehalten. Neben craquelierten Gläsern könnte A18 auch bei stark fragmentierten Glasperlen, irisierenden Schichten oder anderen craqueléähnlichen Schadensphänomenen zum Einsatz kommen. Das betrifft auch weitere Anwendungsbereiche wie Mosaike, Keramiken und Glasuren. Generell kritisch gesehen wurde die nachlassende Haftfestigkeit von A18 bei sehr niedrigen und sehr hohen relativen Luftfeuchten in der Phase der rein physikalischen Haftung. Diese Eigenschaft ist nicht nur für Glasmalereien in Kirchenräumen, sondern auch für museal ausgestellte oder gelagerte Objekte problematisch.

Dass A18 nach dem Einsetzen der chemischen Bindung voraussichtlich nicht mehr reversibel ist, wurde unter konservierungsethischen Gesichtspunkten kritisch diskutiert. "Reversibilität" ist in der Tat eine Grundforderung der modernen Restaurierung. Und es ist eine trügerische Wunschvorstellung. Das zu erörtern ist hier nicht der Ort. Um mit Theodor Fontane Ritterschaftsrat von Briest zu zitieren: "Ach, Luise, lass … das ist ein zu weites Feld."

12. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die analytischen Untersuchungen des Schadensbildes "Craquelé" förderten neue und überraschende Erkenntnisse zutage: Es handelt sich nicht – wie bislang gedacht – nur um Mikrorisse, die als feinste Spaltsysteme das Glas durchziehen. Daneben gibt es auch "Gelschichtkanäle". Es sind kanalartig ausgeprägte Ausläufer aus der oberflächlichen Gelschicht, die sich in das tiefer gelegene Kernglas fortsetzen. Sie scheinen das Ergebnis lokaler Auslaugprozesse zu sein. Erst im weiteren Verlauf erweitern sich diese Kanäle zu Spalten.

Weil es sich bei diesen Gelschichtausläufern <u>nicht</u> um Spalte handelt, sind sie mit keinem Tränkungsmaterial zu füllen. Auch die tatsächlichen Spalte können sich einer Tränkung widersetzen. Sind sie mit Korrosionsprodukten oder anderen Materialien verstopft, kann kein Material eindringen, auch kein nanomolekular strukturierter Komplex wie A18. Diese nicht infiltrierbaren Gelschichtausläufer und Mikrorisse bleiben dauerhaft nicht zu konsolidierende Schwachstellen.

Die künstliche Schädigung von Modellgläsern zeigte, dass die Neigung zur Rissbildung bei craquelierten Gläsern mit zunehmender Umgebungsfeuchte steigt. Auch der Zustand der originalen Proben verschlechterte sich unter künstlicher Bewitterung. Damit ist klar, dass craquelierte Gläser stabile, nicht zu feuchte Umgebungsbedingungen brauchen. Für Glasmalereien kann das nur mit einer Schutzverglasung erreicht werden.

Das innovative Konsolidierungsmaterial A18 bewirkt an craquelierten Modellgläsern – die weitaus fragiler sind als craquelegeschädigte Originalgläser – eine deutliche Festigung. Mit der Infiltration von A18 baut sich im Rissnetz tatsächlich eine physikalische Bindung auf, die zu einer spürbaren Stabilisierung führt. Inwieweit sich diese Stabilisierung durch die prognostizierte Umwandlung in eine chemische Bindung verstärkt, werden die Langzeitstudien mit Modellgläsern und getränkten Originalgläsern zeigen.

Für craquelierte Glasfenster in Kirchenräumen bietet A18 allerdings keine konservatorische Lösung. Die Empfindlichkeit des Materials gegenüber hohen Luftfeuchten erlaubt keine Anwendung unter Umgebungsbedingungen, in denen eine relative Luftfeuchte unter 60% nicht gewährleistet ist. Der Einsatz von A18 fokussiert sich somit auf craquelierte Gläser aus dem musealen Bereich sowie auf die Konsolidierung von archäologischen Glasfunden. An einer Erhöhung der Feuchteresistenz von A18 arbeitet das ISC derzeit im Rahmen des EU-Projektes "Nanomatch".¹²

Die modellhafte Konservierung der craquelégeschädigten Partien des Jesus Sirachfensters wird nicht mit A18 erfolgen. Stattdessen werden die betroffenen Glasstücke durch Hinterlegung mit einem Glasfasergewebe gesichert, das mit dem Festigungsmaterial Ormocer[®]-G flächig appliziert wird. Der Stabilisierungseffekt ist groß. Zugleich lassen die bisherigen positiven Erfahrungen mit dem Einsatz von Ormocer[®]-G eine Dauerhaftigkeit dieser Maßnahme von mehreren Jahrzehnten erwarten. Die Nach-

¹² Das EU-Projekt "Nanomatch" wird im November 2014 abgeschlossen. Informationen sind unter "www.nanomatch-project.eu" zu finden. Dort werden auch die Projektergebnisse veröffentlicht.

haltigkeit der Stabilisierung wird nach dem Wiedereinbau des Jesus Sirach-Fensters durch regelmäßige Kontrollen beobachtet und dokumentiert.

Modellhaft ist bei diesem von der Deutschen Bundesstiftung geförderten Projektes aber nicht nur die erarbeitete Lösung für ein bislang ungelöstes konservatorisches Problem. Modellhaft war auch die enge Zusammenarbeit zwischen Naturwissenschaftlern und Restauratoren, die von Projektbeginn an stattfand. Sie war mehr als nur ein gegenseitiger fachlicher Austausch. Die Bereitschaft, sich in Fragestellungen der jeweils anderen Disziplin hineinzudenken, Möglichkeiten auszuloten und Grenzen zu akzeptieren, Verständnisschwierigkeiten beharrlich entgegenzuwirken und dazuzulernen, war auf beiden Seiten groß. Es erforderte viel Zeit und noch mehr Geduld. Ohne diesen persönlichen Einsatz, der für alle Beteiligten einen nachhaltigen Erfahrungsgewinn bedeutet, wäre die restauratorische Behandlung craquelierter Gläser ein ungelöstes Problem geblieben, und das Jesus Sirach-Fenster hätte nicht in den Kölner Dom zurückkehren können.

13. Literaturverzeichnis

Bellendorf 2010

Bellendorf, P.; Römich, H.; Gerlach, S.; Mottner, P.; Lopez; E.; Wittstadt, K.: Archaeological glass. The surface and beyond. In: Römich, H. (Hrsg.): Glass and ceramics conservation 2010. Conference proceedings. Corning : ICOM-CC, 2010, S. 137-144.

Berlin 1997

Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften (Hrsg.) (1997): Glasmalereien aus acht Jahrhunderten. Meisterwerke in Deutschland, Österreich und der Schweiz – ihre Gefährdung und Erhaltung. In Zusammenarbeit mit Österreichischen Bundesdenkmalamt Wien und dem Schweizerischen Zentrum für Forschung und Information zur Glasmalerei in Romont, Leipzig.

Berlin 1999

Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften (Hrsg.) (1999): Historische Glasmalerei. Schutzverglasung, Bestandssicherung. Arbeitsstelle für Glasmalereiforschung des Corpus Vitrearum Medii Aevi, Potsdam.

Günter 2000

Günter, G. (2000): Der Kölner Dom. Vermessungspunkt der Landesaufnahme seit 1803. In: Kölner Domblatt. Jahrbuch des Zentral-Dombau-Vereins 65, S. 227-241.

Jägers 2000

Jägers, E.; Römich, H.; Mueller-Weinitschke, C. (2000): Konservierungsmaterialien und Methoden. In: Wolff, A. (Hrsg.): Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien: Ein Förderprojekt des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Mainz, S. 129-166.

Jebsen-Marwedel 1980

Jebsen-Marwedel, H.; Brückner, R. (1980): Glastechnische Fabrikationsfehler, 3. völlig neu bearbeitete Auflage, Berlin, Heidelberg, New York.

Kielmann 2003

Kielmann, D. (2003): Bildung von Krakeleerissen im Glas. Formen und Ursachen. Am Beispiel der Chorfenster von St. Lorenz in Nürnberg. Praxissemesterarbeit an der FH-Erfurt / Fachbereich Konservierung und Restaurierung (unveröffentlicht).

Marschner 1984

Marschner, H. (1984): Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung mittelalterlicher Glasmalerei. In: Glaskonservierung. Historische Glasfenster und ihre Erhaltung. Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Heft 32, S. 44-55.

Marschner 1993

Marschner, H. (1993): Untersuchungen zu Verwitterungsprozessen historischer Glasfenster und zur Verbesserung von Konservierungsverfahren. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Teilprojekt im Rahmen des BMFT-Verbundprojektes zur Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien, Förderkennzeichen: BAU 5025A9.

Erfurt 2004

Mittelalterliche Glasmalerei im Dom zu Erfurt. Restaurierung und Konservierung. (2004) Publikation zum Projekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt zur Bearbeitung des Tiefengrubenfensters (süd VI) und des Jakobfensters (süd IV), Leipzig.

Meinung 2003

Meinung, S.; Möhrle, G.; Sterzing, N. (2003): Modellhafte Schadensanalyse und Entwicklung eines Restaurierungskonzeptes zur Beseitigung der Umweltschäden an den mittelalterlichen Glasfenstern der St. Marienkirche in Frankfurt (Oder); Abschlussbericht des Forschungsvorhabens AZ 2079N, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.

Müller 1995

Müller, W.; Torge, M.; Kruschke D. (1995): Korrosion und Konservierung historischer Glasmalereien, Unterlagen zum Teilnehmertreffen am 30.11.1995 in Würzburg, Teilprojekt im Rahmen eines BMFT-Verbundprojektes.

Müller 2000

Müller, W.; Kruschke, D.; Köcher, C.; Pilz, M; Römich, H.; Troll, C. (2000): Welches Festigungsmittel eignet sich? In: Restauro 6, S. 442-446.

Müller 2003

Müller, W. (2003): Neues zur Konservierung von Glasmalereien um 1900. Teil 2: Fallbeispiele für Schadensbilder und Restaurierungsvorschläge. Restauro 2, S. 100-109.

Nawroth 2003

Nawroth, K. (2003): Neue Konservierungsmaterialien für Glasmalereien. Ormocere / SZA. Bewertung der Pilotstudien "Erfurt I" und "Crodel II". Praxissemesterarbeit am Fraunhofer ISC, Bronnbach und der FH-Erfurt, Fachbereich Konservierung und Restaurierung (unveröffentlicht).

Nawroth 2005

Nawroth, K. (2005): Craquelé an Glasmalereien. Charakteristik, Ursachenanalyse, Konservierung. Diplomarbeit, FH-Erfurt / Fachbereich Konservierung und Restaurierung / Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Außenstelle Bronnbach.

Rahrig 2012

Rahrig, M.; Bellendorf, P.; Wittstadt, K.; Kenzler, S. (2012): A18. Erste Ergebnisse eines neuen Konsolidierungsmittels für stark korrodierte archäologische Gläser. In: Deutsches Bergbau Museum Bochum (Hrsg.): Metalla. Archäometrie und Denkmalpflege 2012. Sonderheft 5, S. 71-74.

Richter 1998

Richter, R. (1998): Crizzling in enamels – a museums laboratory study of the relevant factors and phenomena. In: Proceedings on the 18th International Congress on glass, San Francisco (CD-Rom).

Richter 2000

Richter, R. (2000): Die Festigung der Emailpretiosen im Grünen Gewölbe. Restaurierungsgeschichte, Diskussion Konservierungsmittel, Beispiele. Restauro 6, S. 447-453.

Römich 1993

Römich, H.; Pilz, M.; Fuchs, D.R. (1993): Konservierung historischer Glasfenster – Internationale Untersuchungen neuer Methoden. Forschungsbericht UFOPLAN Nr. 108 07 005/03.

Römich 2004

Römich, H.; Gerlach, S.; Mottner, P. (2004): Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser national bedeutender Sammlungen. Abschlussbericht des Forschungsvorhabens AZ 15851-45, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Bronnbach.

Ryan 1995

Ryan, J. (1995): Chemical Stabilisation of Weathered Glass Surfaces: a New Approach to Glass Conservation? In: V&A Conservation Journal, July, S. 6-9.

Scholze 1988

Scholze, H. (1988): Glas. Natur, Struktur, Eigenschaften. 3., neubearbeitete Auflage, Berlin, Heidelberg, New York.

Sloan 1999

Sloan, J. L. (1999): American Opalescent window glass. Composition and deterioration issues. In: ICOM Committee for Conservation, ICOM-CC. 12th Triennial Meeting, Lyon, 29 August-3 September, Reprints Vol. 2, S. 803-808.

Sterzing 2002

Sterzing, N. (2002): Untersuchung und Konservierungsmöglichkeiten craquelierter Gläser am Beispiel der Glasmalereien aus dem ehemaligen Schloss der Familie von Wangenheim in Behringen. Naturwissenschaftliche Belegarbeit an der FH-Erfurt, Fachbereich Konservierung und Restaurierung (unveröffentlicht).

Spelsberg 1984 Spelsberg, G. (1984): Rauchplage. Hundert Jahre saurer Regen. Aachen.

Torge 1997

Torge, M.; Müller, W.; Adam, K. (1997): Schadensbilder und Glaszusammensetzungen. Phänomene und Ursachen. In: Das 19. und 20. Friedrichsfelder Kolloquium, Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften und Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.

Wagner 2005

Wagner, M.; Frischat, G. H.; Hellmold, P. (2005): Preparation and properties of model glasses of historic enamels of the Green Vault Museum, Dresden. In: Glass Science Technology 78, No.1, S. 29-34.

14. Abbildungsnachweis

Dombauhütte Köln, Glaswerkstatt: Abb. 1 – 4, Abb. 7, Abb. 55 – 64, Abb. 74 – 82.

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg (ISC), Außenstelle Bronnbach, Kompetenzfeld Kulturgüterschutz: Abb. 6, Abb. 8 – 54, Abb. 65 – 73.

Keith & Judy Hill, The Stained Glass Workshop, Rochester, Kent: Abb. 5.

- I. Formblatt für Tränkungsversuche mit Probenbehandlungsprotokoll (Beispiel)
- II. Fragebogen für die Teilnehmer des Workshops am 4.12.2012

DBU	Anwendung innovativer Restaurierungsma Formblatt Versuche mit A18	aterialien	und -methoden	zur Sicherung craquelierter Glasmalereien
Probe / Objekt	Testgläser Nov. 2011		Proben-Nr.	18

Bearbeiter	C M-W					
Fragestellung	Unterschied zwischen Pinsel- und Pipettenauftrag? Unterschied zwischen Ethanol- und Ethylacetatreinigung?					
Datum	Behandlungszeitraum von9.11.11bis16.11.11 spätere Kontrolle					

Fotovergleich

Vorzustand	Ethanolvergleich	Endzustand	3 Wochen Trocknung
			219
Foto: 01_glas18_vzst	Foto: 02_glas18_ethanol	Foto: 08_glas18_3x10%_5x5%_2x5%A_	Foto: 10_glas18_kontrolle_n3wochen

Beurteilung des Versuches

Zustand des Ethanolvergleichs fast erreicht. Weitere Behandlungen zeigten keine Veränderungen mehr.

Pipettenauftrag zeigt im Vergleich zum Pinselauftrag (Glas 19), dass mehr A18 auf die Oberfläche gelangt (höhere Schichtdicke nach mehrfachem Auftrag ohne Zwischenreinigung).

Ob durch den Pipettenauftrag vielleicht mehr Feststoffe auf die Probe gelangen? Oder zieht der Pinsel vielleicht die Feststoffe ein?

Reinigung mit Ethanol unterscheidet sich nicht spürbar von einer Reinigung mit Ethylacetat.

Bei einer Kontrolle nach 2 und nach 3 Wochen Trocknung konnte kaum eine Schrumpfung des eingebrachten Materials erkannt werden.

Anregung: die Probe vor den Fotos nur mechanisch reinigen, da durch den Verbleib von A18-Resten auf der Oberfläche eine Art Nasseffekt entsteht, durch den der Riss oder Sprung klarer sichtbar ist.

Probenbehandlung

Probe: Glas 18. Nov 2011

Bearbeiter: CMW

Behandlung mit A18 10% und 5%

Auftrag	Foto	%	Datum	Uhrzeit	rF	°C	Ι	Α	Auftragstechnik	Reinigung	Beobachtungen
1		10	08.11.11	10.50	40.4	22.8	х		Pipette	-	Auftrag flächig getrocknet, glänzender als mit Pinsel
2		10	09.11.11	13.00	39.0	22.0	х		Pipette	-	eventuell mehr Material als bei Pinselauftrag (?)
-		-	09.11.11	14.45			х		-	mechanisch	mechanische Reinigung innen, partielle Reinigung mit Ethylacetat auch außen
3		10	09.11.11	15.45	39.0	23.2	х		Pipette		1 Std trocknen nach mechanischer Reinigung
-	х	-	10.11.11	9.00			х			mechanisch	Schicht leicht klebrig
-	х	-	10.11.11	10.00						chemisch	Nachreinigung mit Ethanol, keine sichtbare Veränderung
4		5	10.11.11	10.15	38.1	22.1	х		Pipette	-	
5		5	10.11.11	14.30	35.8	23.0	х		Pipette	-	
-	х	-	11.11.11	8.10			х			mechanisch	Pipettenauftrag erzeugt eine dickere Schicht, mehr Feststoffe (?)
-	х	-	11.11.11	8.20						chemisch	Ethanolreinigung, A18 scheint sich im Riss nicht angelöst zu haben
6		5	11.11.11	9.50	38.2	21.3		х	Pipette		
7		5	11.11.11	13.40	36.4	21.0		х	Pipette	-	
-	х	-	14.11.11	15.15			х			mechanisch	3 Tage Trocknung
-		-	15.11.11	8.15				х		chemisch	Ethanolreinigung
8		5	15.11.11	8.30	30.9	21.7	х		Pipette		
9		5	15.11.11	11.20	36.1	22.8	х		Pipette	-	
10		5	15.11.11	16.00	37.2	23.3	х		Pipette	-	
-	х		16.11.11	8.00			х			mechanisch	keine Veränderung gegenüber Foto vom 14.11.
											Zustand Ethanoltest fast erreicht => Ende der Behandlung
	х		02.12.11	8.00							Kontrolle: A18 kaum zurückgegangen
	х		09.12.11	8.00							
	х		16.01.12	8.00							keine weiteren Veränderungen nach 9 Wochen Trocknung



Liebe Kollegen, eure Meinung zu folgenden Themen ist uns wichtig!

Teilnehmer: _____

• Applikation / Tränkung

Welches der Werkzeuge habt ihr bevorzugt?	
Warum?	
Wurde das Bad ausprobiert / bevorzugt?	
Beobachtungen / Eindrücke / Hinweise?	

• Eigenschaften von A18

Beobachtungen / Eindrücke / Hinweise hinsichtlich:				
- Eindringverhalten				
- Fließverhalten				
 Materialrückständen auf der Oberfläche 				
- Trocknungsverhalten				

Weitere Beobachtungen / Hinweise?	

Handhabung Glasgewebe / Ormocer[®] - Beschichtung

Was lässt sich besser handhaben:				
 unbehandeltes Glasge- webe? 				
 mit Ormocer[®]-G vorbe- handeltes Glasgewebe? 				

Haltet ihr diese Stabilisierung mit Glasgewebe überhaupt für sinnvoll bzw. vertretbar? Kennt ihr Alternativen?

• Was wir auch gerne wüssten:

Könntet ihr euch den Einsatz von A18 auch in anderen Restaurierungsbereichen (z. B. Glasobjekte, Emaille) vorstellen?

Kanntet ihr Ormocer[®]-G bereits und habt ihr es schon mal eingesetzt?

Was habt ihr noch an Hinweisen, Anregungen und Kritik?