

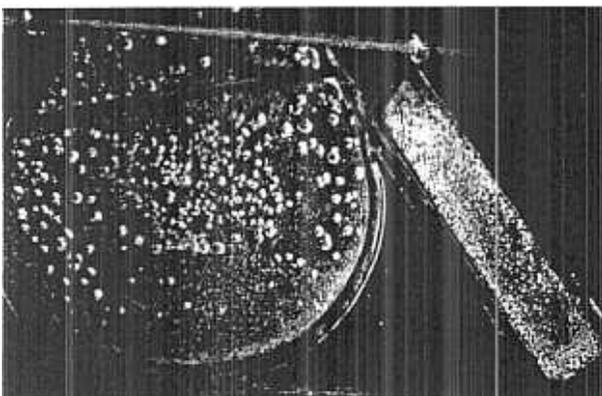
## Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung mittelalterlicher Glasmalerei \*

*Hannelore Marschner*



*Abb. 1. Lochfraßkorrosion an einer Madonnenscheibe von 1499 (Untermenzing), Innenseite.*

*Abb. 2. Detail einer Scheibenrückseite mit Lochfraß (Augsburg um 1485).*



Am Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege werden seit 1981 Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung mittelalterlicher Fenstergläser als eigener Arbeitsschwerpunkt durchgeführt<sup>1</sup>.

Im vorliegenden Beitrag sollen einige Aspekte aus dem thematisch umfangreichen Gesamtgebiet herausgestellt und an ihnen erläutert werden, worauf sich diese Untersuchungen konzentriert haben.

Die vordringlichen Forschungsziele eines materialkundlichen Labors an einem Denkmalamt müssen auf Ergebnisse ausgerichtet sein, die für die Konservierungs- und Restaurierungspraxis möglichst rasch verwertbar sind. Diese Notwendigkeit wird von selbst durch die laufende Betreuung von Restaurierungsmaßnahmen unterstrichen<sup>2</sup>, bei der Fehlentscheidungen über Restaurierungsmethoden oder -materialien zu irreversiblen Schädigungen an den Kunstwerken führen können. Der Zeitdruck, unter dem die Erarbeitung verlässlicher Erkenntnisse steht, wird dadurch verschärft, daß die gravierende

*Abb. 3. Übergang von Lochfraßkorrosion in Flächenkorrosion (Rückseite einer Scheibe um 1400 aus Garmisch).*



*Abb. 4. Vollständige außenseitige Oberflächenkorrosion mit lagenförmigem Wetterstein (Regensburg, Dom).*

Zunahme von Verwitterungsschäden, die generell an Kunstwerken im Freien festgestellt werden muß, in ganz exemplarischem Maß auch die historischen Glasfenster betrifft. Dadurch können Werkstattarbeiten in vielen Fällen zeitlich nicht aufgeschoben werden.

So wurde das Hauptgewicht der experimentellen Arbeiten im Zentrallabor auf systematische Beständigkeitsprüfungen von Kunstharzen im Verbund mit Glasoberflächen gelegt mit dem Ziel, bestgeeignete Konservierungsmaterialien zu ermitteln. Dafür wurden Prüfmethoden ausgearbeitet oder adaptiert, die für dieses Spezialgebiet bisher nicht existierten. Daneben erfolgten licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen, sowie Element- und Phasenanalysen an den Gläsern und ihren Zersetzungsprodukten zur Aufklärung von Verwitterungsabläufen und von Einflußfaktoren bei der Glaskorrosion. Kenntnisse über diese Zerstörungsprozesse sind Voraussetzung für die Entwicklung wirkungsvoller Konservierungsmethoden.

Im ersten Teil dieses Beitrages sollen die Verwitterungserscheinungen an mittelalterlichen Glasfenstern und die dazu durchgeführten Untersuchungen dargestellt werden; der zweite Teil wird die Prüfung von Konservierungsmaterialien behandeln.

#### **Untersuchungen zur Verwitterung**

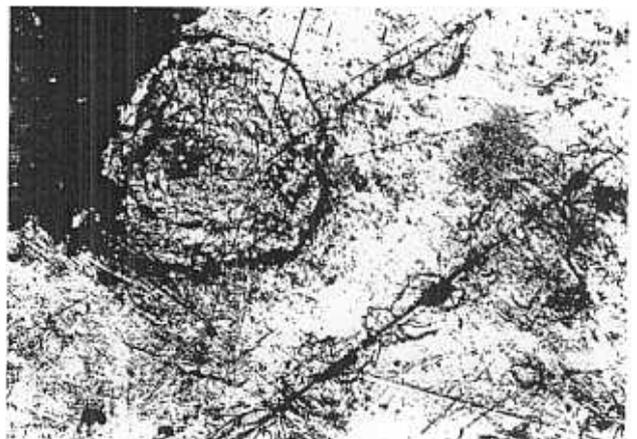
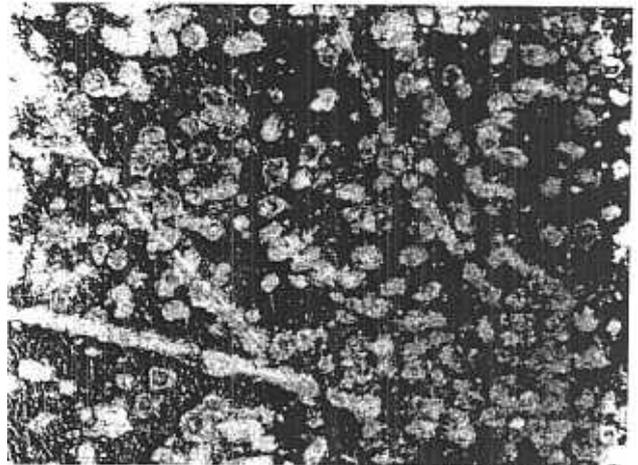
Die in Mitteleuropa bisher beobachteten verwitterungsverursachten Zerstörungsformen an mittelalterlichen Gläsern lassen sich drei Typen zuordnen, die im folgenden mit "Oberflächenkorrosion", "Opakisierung" und "Krackelierung" bezeichnet werden. Davon soll nur die Oberflächenkorrosion als häufigster Schadenstypus ausführlicher dargestellt werden.

#### **Oberflächenkorrosion**

Die Oberflächenkorrosion läßt sich in ihren verschiedenen Stadien an den Glasfenstern nachweisen; von ihr ist inzwischen fast jedes mittelalterliche Fensterglas in situ betroffen. Diese Koro-

*Abb. 5. Mikroskopische Aufnahme einer Glasoberfläche im Frühstadium der Verwitterung mit punktförmigen Defekten (hell). Vergrößerung 40 fach.*

*Abb. 6. Mikroskopische Aufnahme einer Glasoberfläche mit einem sich seitlich vergrößernden Korrosionskrater (links oben). Vergrößerung 70fach.*



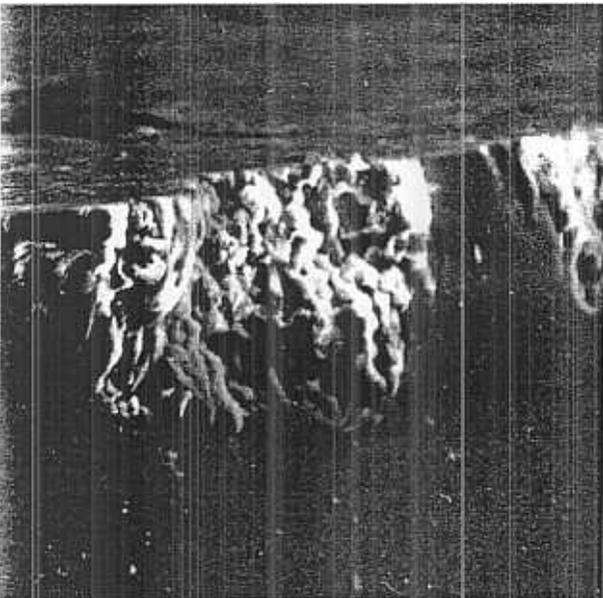
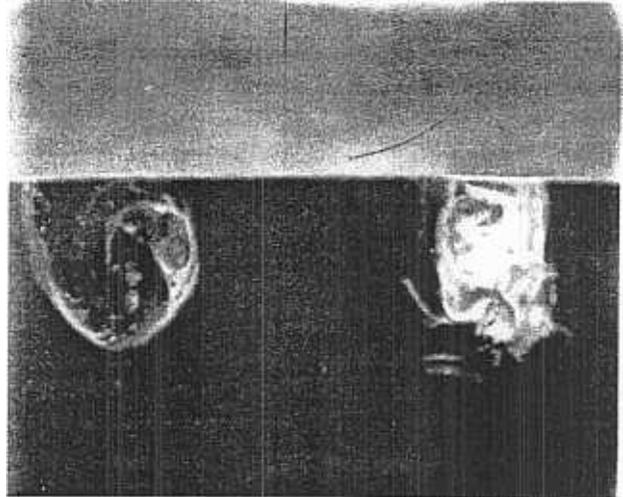
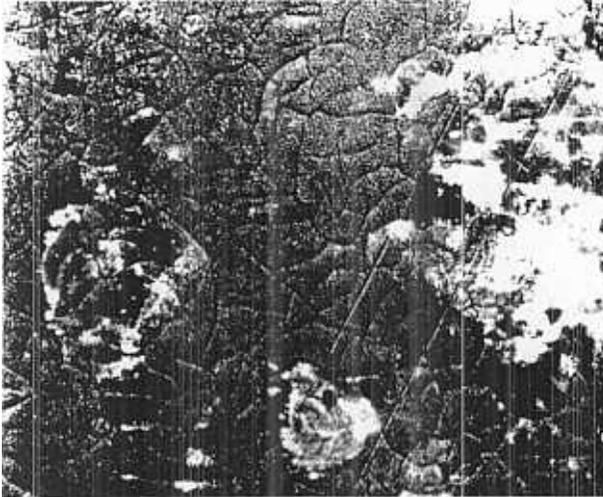


Abb. 7. Mikroskopische Aufnahme einer Glasoberfläche im Frühstadium der Verwitterung mit Schwundrissen in der oberen, durch Wasseraufnahme gequollenen Glasschicht. Vergrößerung 140 fach.

Abb. 8. Querschnitt durch eine Glasoberfläche im frühesten Korrosionsstadium mit Defektstellen (hell) unterhalb der intakten Glasoberfläche. REM-Vergrößerung 400fach.

Abb. 9. Querschnitt einer Glasoberfläche mit Lochfraßkratern (hell). REM-Vergrößerung 600 fach.

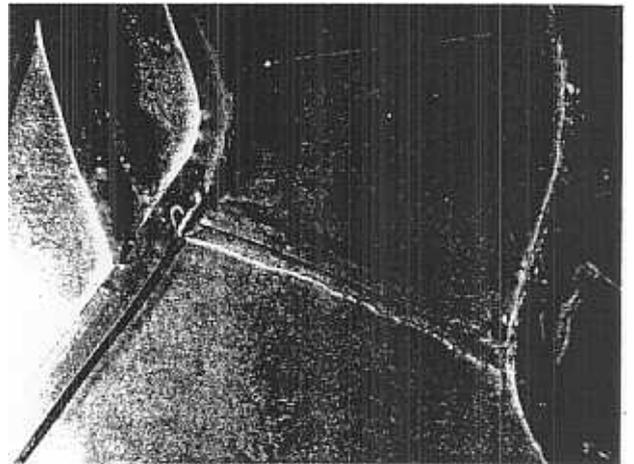
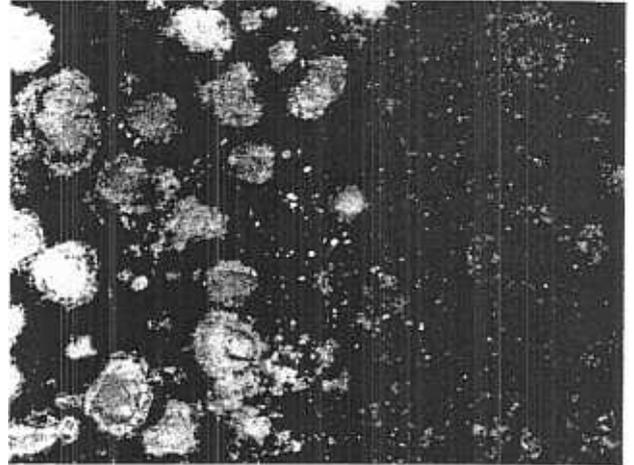
Abb. 10. Querschnitt durch eine zerstörte Glasoberfläche mit "kariesartigem" Vordringen der Korrosionsschicht (hell) in das Glas (dunkel). REM-Vergrößerung 1000fach.

Abb. 11. Ausschnitt aus Abb.10. Grenze der Korrosionszone (hell) zum Glas mit deutlichen Mikrorissen. REM-Vergr. 10.000fach.



*Abb. 12. Mikroskopische Aufsicht auf ein korrodiertes Glas mit teilabgesprengter oberster Glasschicht (rechter Bildteil).*

*Abb. 13. Außenseite einer Glasscheibe nach Entfernung eines Sprungbleis: Die gegenwärtige Oberfläche ist um ca. 1,5 mm gegenüber dem bleigeschützten Bereich abgetragen (Nürnberg, St. Marthakirche, um 1400).*

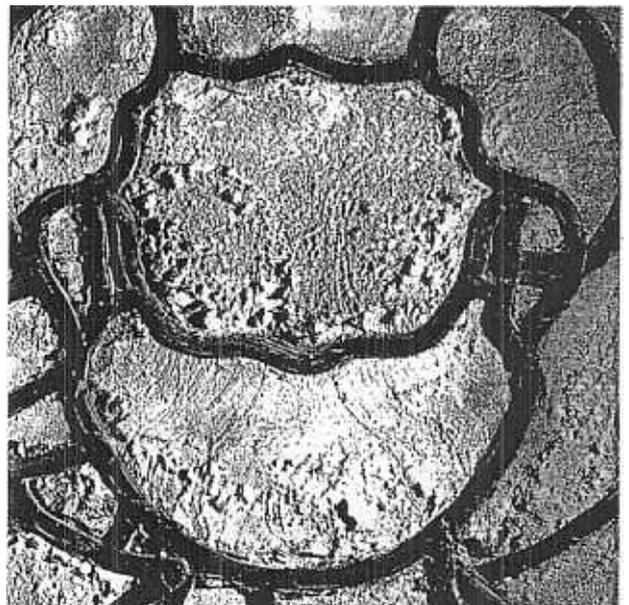


*Abb. 14a,b. Unterschiedlicher Verwitterungszustand einer gotischen Glasscheibe des Regensburger Domes an der Innen- und Außenseite.*

*a) Innenseite mit weitgehend erhaltener Malerei.*

*b) Außenseite mit flächendeckenden Korrosionsschichten, in deren Struktur noch die ehemalige Lage der Rückseitenbemalung erkennbar ist.*

*(Foto: Van Treeck, München).*



sion kann verallgemeinernd als chemische Auslaugung der Glasoberflächen durch den Kontakt mit schadstoffhaltigem Regen- und Kondenswasser beschrieben werden. Gegenläufig zum Auslaugen der Alkalien (und des Kalziums) wird Wasser unter leichtem Aufquellen der Glasoberfläche aufgenommen<sup>3</sup>.

Frühe und mittlere Stadien der Korrosion sind durch kraterförmige Vertiefungen in die Glasoberfläche gekennzeichnet, den sogenannten "Lochfraß"<sup>4</sup>.

Diese Korrosionsform ist auf einer Madonnenscheibe aus der Pfarrkirche in Untermenzing (Abb. 1) deutlich ausgeprägt. Die Lochfraßkorrosion geht mit ihrem Fortschreiten um so rascher in Flächenkorrosion über, je stärker sich auf den korrodierten Stellen der Glasoberfläche sekundäre Reaktionsprodukte, der sogenannte "Wetterstein", abscheiden.

In Abb. 2 zeigt ein Ausschnitt aus dem Peter-Himmel-Fenster des Augsburger Domes Gläser von unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und damit unterschiedlichem Korrosionsverhalten: Der Typus der isolierten, sich vertiefenden Lochfraßkrater mit nur geringer Wettersteinüberdeckung (das Glas der Bildmitte) ist in Mitteleuropa wesentlich seltener als der in Flächenkorrosion bei geringem Tiefenfortschritt übergehende Typus (Abb. 3). Bei letzterem sind im stark fortgeschrittenen Korrosionsstadium die Glasoberflächen vollständig von ihren sekundären Zersetzungsprodukten mit Schichtdicken bis zu mehreren Millimetern bedeckt (Abb. 4).

Nähere Aussagen zum Ablauf der Zerstörungsprozesse lassen sich durch *morphologische Untersuchungen* der Glasoberflächen für das Vor- und Frühstadium der Verwitterung bzw. der Grenzzone Glas/Wettersteinschicht für die fortgeschritteneren Verwitterungsstadien gewinnen.

Lichtmikroskopische Aufsichten auf makroskopisch noch intakt scheinende Glasoberflächen zeigen häufig punktförmige Zerstörungsstellen, die bevorzugt, jedoch nicht ausschließlich, an mechanische Verletzungen (z.B. Kratzer) der Glasoberflächen gebunden sind (Abb. 5). Auf Abb. 6 sind diese punktförmigen geschädigten Stellen in ihrer Größen- und Lagerrelation zu einem Lochfraßkrater (Bildteil links oben) sichtbar. Sie begünstigen die seitliche Vergrößerung der Krater, die durch konzentrische, an der Glasoberfläche

austretende Ribstrukturen vorbereitet wird, wie aus der Aufnahme deutlich hervorgeht.

Ein weiteres mikroskopisches Auflichtbild (Abb. 7) zeigt eine durch Wasseraufnahme gelförmig gequollene Glasoberfläche. Temperatur- und Feuchteschwankungen haben durch Quellen und Schrumpfen zur Krakelierung und damit zur mechanischen Destabilisierung der obersten Glasschicht geführt.

In rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen von Querflächen senkrecht zur Glasoberfläche stellen sich die einzelnen morphologischen Stadien der Oberflächenkorrosion wie folgt dar: Im Vorstadium des Lochfraßes lassen sich trübe "Defektbereiche" von 0,03 bis 0,05 mm Durchmesser unterhalb einer noch intakten Glasoberfläche nachweisen. Eine derartige Defektstelle ist in Abb. 8 links gezeigt. Sie wird von senkrecht zur Oberfläche verlaufenden spiralförmigen Rissen umschlossen. Das Frühstadium des Lochfraßes ist erreicht, wenn der Glasbereich einer Defektstelle durch Erweiterung der Risse bei gleichzeitiger Füllung mit sekundären Reaktionsprodukten pfpfenartig aus der Glasoberfläche herausgehoben wird und Krater entstehen, die in den untersuchten Proben Durchmesser von 0,1 bis 0,5 mm haben. Die Vergrößerung der Krater wird durch radial von den Kraterwänden weglaufernde Risse vorbereitet. Die seitliche Vergrößerung der Löcher schreitet meist rascher fort als die Tiefenvergrößerung. Mit dem Zusammenwachsen der Einzelkrater geht die Lochfraßkorrosion in Flächenkorrosion über. Dabei bleiben die Grenzflächen der Korrosionszone zum Glas unregelmäßig; im Mikrobereich sind sie durch schlauchförmige Einfressungen in das Glas charakterisiert. Diese Phänomene sind an zwei weiteren REM-Aufnahmen von Querflächen zur Glasoberfläche sichtbar (Abb. 9 und 10). An diesen Aufnahmen, deutlicher jedoch noch in Abb. 11, einem Ausschnitt aus Abb. 10 in 10.000facher Vergrößerung, ist sichtbar, daß Mikrorisse von der Grenze der Korrosionszone in das Glas laufen. Nach ihrer Erweiterung durch Lösungsvorgänge und durch Reaktionssalze dürfen sie die nächste Generation der Reaktionsschläuche bilden und damit zu einem vielfach rascheren Vorschleichen der Korrosionszone in das Glas führen, als wenn dieser Prozeß nur durch diffusionsbestimmte chemische Auslaugung erfolgte.

Das bisher Dargestellte führt zu dem Schluß, daß die Mikrorißentwicklung, und damit die mechanische Komponente, einen dominierenden Anteil am Prozeß der verwitterungsbedingten Glaszerstörung hat, nachdem sie initial durch die chemischen Vorgänge der Glasauslaugung ausgelöst wurde.

In Abb. 12 ist in lichtmikroskopischer Aufsicht ein Beispiel fast ausschließlich mechanischer Zerstörung der Glasoberfläche gezeigt: Im rechten Bildteil ist die oberste Glasschicht an durchgängigen Mikrorissen abgesprengt.

Die Flächenkorrosion führt zu einem kontinuierlichen Abtrag der Gläser, wodurch deren Dickenverringerung bewirkt wird. Welche Geschwindigkeit dabei erreicht werden kann, soll am Beispiel der Außenseite einer Scheibe von 1390 (Zustand nach der Reinigung) gezeigt werden: Unter einem 1910 angebrachten und 1982 entfernten Sprungblei überragt der geschützte Glasstreifen die ungeschützte Glasoberfläche um ca. 1,5 mm. Diese Dickenverringerung dürfte bis zur Außenschutzverglasung des Fensters 1960 eingetreten sein (Abb. 13).

Bei der generellen *chemischen* Betrachtung dieser Vorgänge bezüglich Ursachen und Einflußfaktoren gilt für Gläser das Gleiche wie für Verwitterungsvorgänge an anderen Materialien: Der Zerstörungsprozeß wird durch umweltseitige (Schadstoffkonzentration, Luftfeuchte, Temperatur etc.) und durch materialseitige (Glaszusammensetzung) Faktoren bestimmt.

Der Umwelteinfluß wird an nahezu jedem Fenster durch den weitaus fortgeschritteneren Korrosionszustand an den Scheibenaußenseiten gegenüber dem der Scheibeninnenseiten deutlich (Abb. 14 a, b). Eindrucksvolle Beispiele für die unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit verschiedener Glaszusammensetzungen bei gleichen Umwelteinflüssen zeigen die Fenster der Entstehungszeit um 1500: Die "weichen", siliciumärmeren und damit heute stärker verwitterten Glasarten des Mittelalters stehen noch zur Erzielung bestimmter Glasfarben (z.B. Inkarnat) neben den wesentlich verwitterungsbeständigeren der Renaissance. Als Beispiel ist ein Ausschnitt in innen- und außenseitiger Ansicht aus einem Fenster der Peter-Hemmel-Werkstatt aus dem Augsburger Dom auf Abb. 15, 16 gezeigt.

Die Unterschiede im Korrosionszustand sind insbesondere auf der Scheibenaußenseite (Abb. 16)

markant ausgeprägt: Die rückseitigen Glasoberflächen der Köpfe befinden sich im Stadium der Flächenkorrosion; sie liegen neben Gläsern ohne makroskopisch erkennbare Verwitterungserscheinungen.

Halbquantitative (zerstörungsfreie) Röntgenfluoreszenz-Analysen an einer größeren Zahl der kaum verwitterten Gläser der Renaissance ergaben lediglich höhere Gehalte an Silicium gegenüber denen mittelalterlicher Gläser. Es konnten keine nennenswerten Gehalte an Natrium oder Blei gefunden werden, die ebenfalls eine höhere Verwitterungsbeständigkeit bewirken würden.

VERWITTERUNGSUNTERSUCHUNGEN AN MITTELALTERLICHEN FENSTERGLAS			
Glas	Scheibenseite	Zusammensetzung der sek. Korrosionsprodukte [Gew. %]	
		Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Syngenit $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
farblos, 12. Jh.	außen	80	20
	innen	50 - 55	45 - 50
rosa, 12. Jh.	außen	80	20
	innen	50 - 55	45 - 50
blau, 13. Jh.	außen	85	15
	innen	60 - 70	30 - 40

Tab.1. Zusammensetzung der sekundären Korrosionsschichten an Innen- und Außenseiten von Scheiben.

Die Zusammensetzung der Korrosionsschichten ("Wetterstein") auf den verwitternden Gläsern gibt Hinweise auf die chemischen Prozesse und Angriffs-Agenzien, die zur Glasauflösung führen.

Etwa hundert Wettersteinproben von verschiedenen Gläsern, außenseitig, und soweit möglich innenseitig, getrennt entnommen, wurden phasenanalytisch (röntgendiffraktometrisch) und zusätzlich teilweise mikroskopisch untersucht. Als Neubildung ("sekundäre Korrosionsprodukte") konnten ausschließlich die wasserhaltigen Sulfate Syngenit ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) gefunden werden, die bereits 1960 Geilmann in diesem Zusammenhang beschrieb<sup>5</sup>. Ihr Mengenverhältnis in den verschiedenen Proben variiert von 90 : 10 bis 0 : 100 Gew%. Die Korrosionsschichten enthalten außerdem wechselnde Anteile ausgelaugter Glassplitter sowie von außen zugeführte Fremdstoffen (Staub und Ruß, Eisenoxide und -

Abb. 15,16. Augsburg, Dom: Peter-Himmel-Fenster (Ausschnitt) mit unterschiedlichem Korrosionszustand der Vorderseite (1) und der Rückseite (2) sowie der verschiedenen Glasfarben.



Abb. 17. Nürnberg, St. Martha-Kirche: Christus als Weltenrichter; fast vollständig abgewitterte Bemalung.

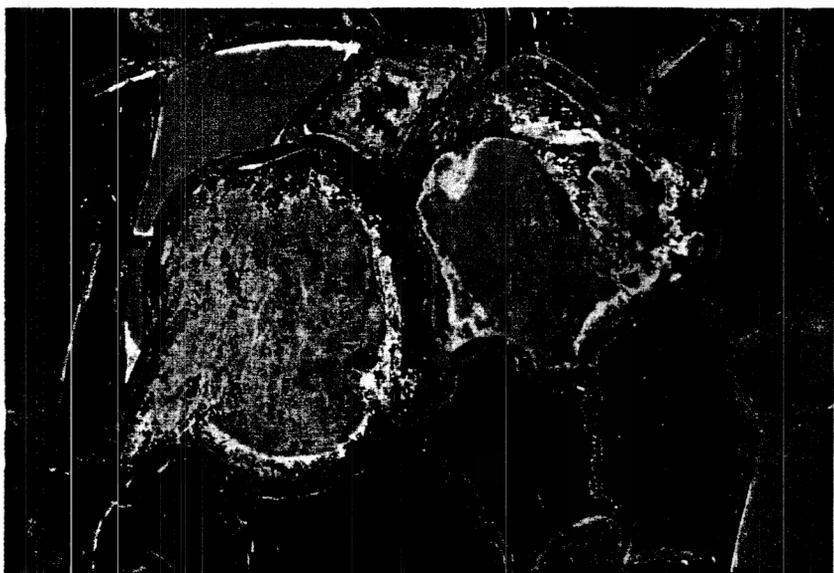
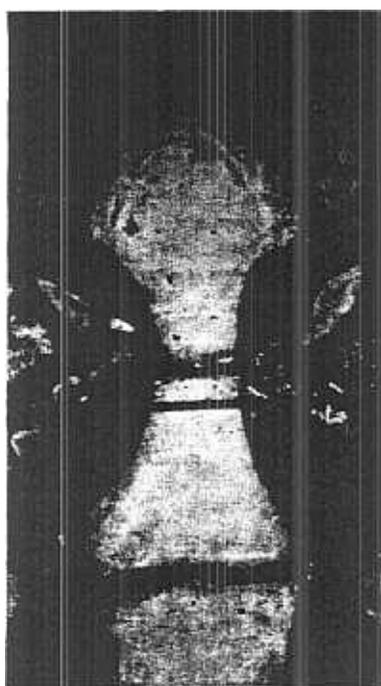


Abb. 18. Schadensform der "Verbräunung" an einem Engelskopf. Kirche St. Veit in Iphofen. Aufnahme Dr. Frenzel / Nürnberg



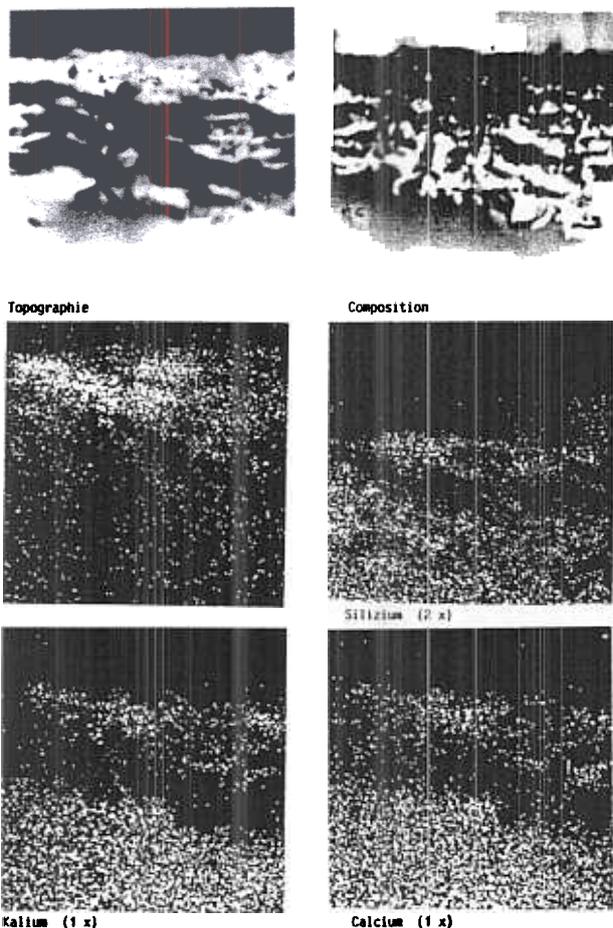


Abb. 19. Verteilung von Schwefel, Silizium, Kalium und Calcium im Querschnitt einer korrodierten Glasoberfläche.

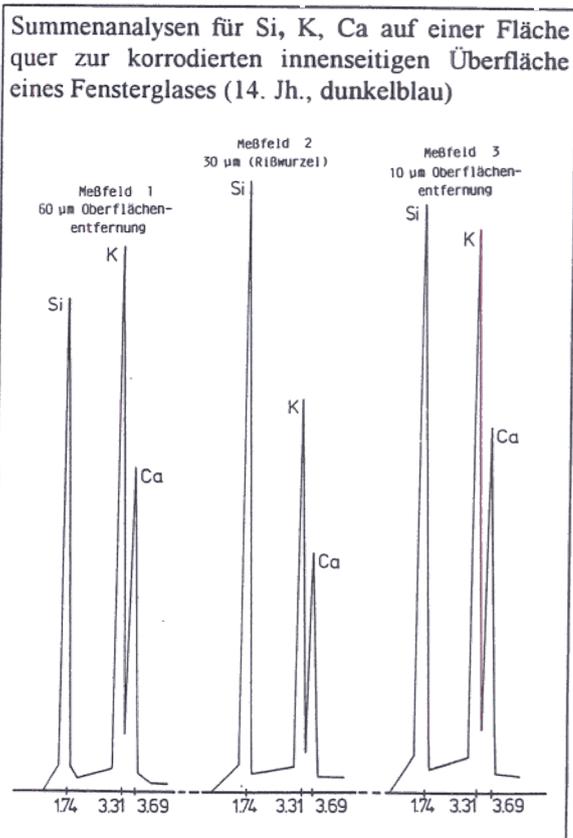
hydroxide; letztere in der Nähe von Rahmung und Windeisen). Dieser Gruppe ließen sich auch zweifelsfrei sämtliche nachgewiesenen Karbonate (Kalzit, z.T. Dolomit) zuordnen: Sie stammen aus dem Kalkstein- oder Dolomitsteinmauerwerk, dem Fugen-, Putz oder Anstrichmaterial und sind als eingeschwemmte körnige Partikel oder als Sinterfilme den Wettersteinschichten diskordant eingebunden.

Das Sulfat der entstehenden Korrosionsprodukte ist aus dem  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Luft herzuleiten, das  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{++}$  durch Auslaugungsvorgänge aus dem Glas. Syngenit ist gegenüber feuchter Atmosphäre instabil und geht allmählich in Gips über unter Wegführung des  $\text{K}^+$  in wassergelöster Form. Der



Abb. 20a. Querschnitt durch eine korrodierte Glasoberfläche mit drei Meßfeldern für Elementanalysen.

Abb. 20b. Silizium (Si)-, Kalium (K)- und Calcium (Ca)-Gehalt der drei Meßfelder auf Abb. 16a.



Kalium-Gehalt der Reaktionssalze erlaubt daher keine Rückschlüsse auf den Kalium-Gehalt des Ausgangsglases. Generell weisen die Wettersteinbeläge gleicher Gläser an den Fensteraußenseiten ein höheres Gips/Syngenit-Verhältnis auf als an den Fensterinnenseiten, wo sie später entstanden und geringerer Feuchtigkeit ausgesetzt sind. Die Tabelle 1 zeigt die Mengenverhältnisse der beiden Sulfate in den Wettersteinbelägen von den Außen- und Innenseiten jeweils der selben Scheiben an 3 charakteristischen Beispielen.

Durch Ermittlung der *Elementverteilung auf Querflächen* durch die Korrosionszone und die oberen Glasschichten kann den Fragen nach Tiefe und morphologischer Ausprägung der Auslaugungszone im Glas sowie der räumlichen Phasenverteilung der sekundären Korrosionsprodukte innerhalb der Wettersteinschicht nachgegangen werden.

In Abb. 19 ist ein Beispiel einer Elektronenstrahlmikrosondenuntersuchung an der Querfläche durch die wettersteinbedeckte Korrosionszone eines dunkelblauen Glases (14. Jahrhundert, Scheibeninnenseite) gezeigt. Sie gibt die Verteilung von Schwefel, Silizium, Kalium und Kalzium über die Fläche wieder. Die Bildkanten entsprechen einer Länge von 0,1 mm. Es ergibt sich das zu erwartende Bild der relativen Siliziumanreicherung bei gleichzeitiger starker Kalium- und Kalziumabreicherung in der Auslaugungszone des Glases (Bildmitte) an der Grenze zur Wettersteinschicht (oben). Das zu geringe Auflösungsvermögen dieser Aufnahmemethodik gestattet jedoch keine differenzierte Elementan- oder -abreicherung innerhalb der Zonen zu erkennen. Eine besonders interessierende Differenzierung der tatsächlichen Elementverteilung innerhalb der Wettersteinschichten ist durch deren poröse Struktur und der sich daraus ergebenden ungleichmäßigen Massendichte in der abzurasternden Querfläche zusätzlich erschwert.

Bei zuverlässiger Kenntnis der Element- bzw. Phasenverteilung zwischen  $K^+$  und  $Ca^{++}$  bzw. Syngenit und Gips ließen sich Rückschlüsse darauf ziehen, ob und in welchem Anteilverhältnis der Gips unter realen Verwitterungsbedingungen primär oder über die Umwandlung aus Syngenit in den Korrosionsschichten der Gläser entsteht.

Abb. 20a. zeigt die REM-Aufnahme der Querfläche zu einer Glasoberfläche im Stadium der

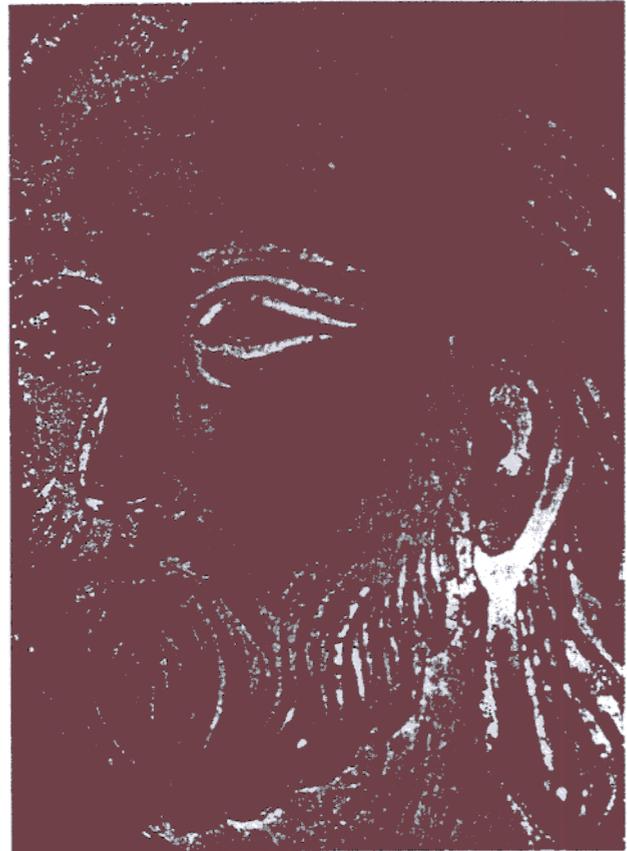


Abb. 21. Lichtundurchlässigkeit des Inkarnat-Glases durch Manganoxid-Abscheidungen unterhalb der Glasoberfläche; Ausschnitt aus Farbtafel V.3 (Foto: G. Frenzel, Nürnberg).

frühen Lochfraßkorrosion (Scheibeninnenseite). Im linken oberen Bildteil ist eine Partie der morphologisch unkorrodierten Glasoberfläche sichtbar, zu der jedoch bereits Risse aus der obersten Glasschicht laufen. Die Rißzontentiefe beträgt an diesem Glas 0,03 bis 0,05 mm. Der rechte obere Bildteil wird von einem Lochfraßkrater eingenommen, von dessen Grenzfläche zum Glas ebenfalls Risse ausgehen; Zerstörungsausprägungen, wie sie bereits zuvor im Zusammenhang mit Abb. 11 behandelt sind.

In den markierten Feldern 1-3 wurden Summenanalysen der Elemente Silizium, Kalium und Kalzium mit einem Elektronenstrahlmikroanalysator aufgenommen. Die Relativgehalte der drei Elemente sind aus den Peakhöhenverhältnissen in den Kurvenabschnitten in Abb. 20b zu entnehmen.

Feld 1 liegt in 0,060 bis 0,067 mm Entfernung von der Glasoberfläche und außerhalb der Rißzone. Die Elementverteilung darin entspricht der weiter

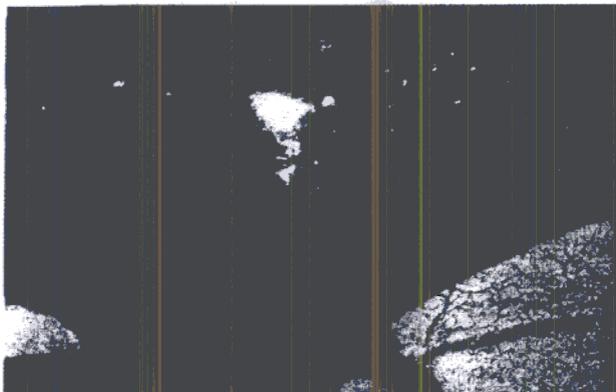


Abb. 22. Durchgehende Krakelierung des Glases (Nürnberg, St. Martha-Kirche; Foto: G. Frenzel, Nürnberg).

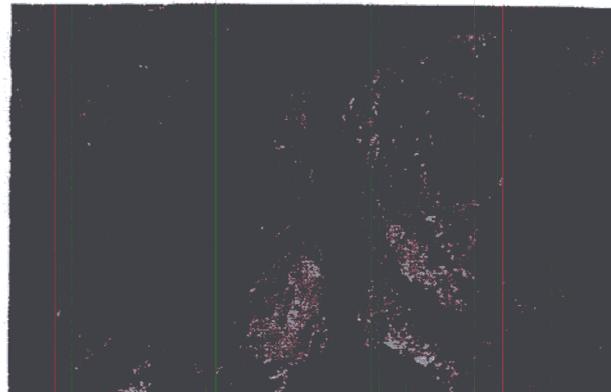


Abb. 23. Durch fortgeschrittene Korrosion unterwanderte Malschichten (Regensburger Dom, Innenseite; Foto: Van Treeck, München).

Abb. 24. Schutz der Glasoberflächen im Frühstadium der Korrosion durch schwarzlotbedeckte Partien (Innenseite einer Scheibe von 1499 aus Untermenzing).



im Glasinneren liegender Meßfelder und kann als die des Ausgangsglases betrachtet werden. Demgegenüber ist das Meßfeld 2 im Wurzelbereich eines sich verzweigenden Risses unterhalb des Lochfraßkraters durch starke Verarmung an Kalium und Kalzium und der dadurch bedingten relativen Anreicherung von Silizium charakterisiert. Das Meßfeld 3 im Mittelbereich eines Risses unter-

halb der morphologisch intakten Oberfläche zeigt eine geringe Kaliumverarmung gegenüber Meßfeld 1, bei annähernd gleichem Si/Ca-Verhältnis. Diese Vortäuschung eines unveränderten Si/Ca-Verhältnisses dürfte durch die Anwesenheit der Ca-haltigen Sulfate als sekundärer Reaktionssalze verursacht sein, die die im Rißwurzelbereich mehrfach festgestellte Ca-Verarmung durch Auslaugung, in der Elementbilanz kompensiert. Wegen der Auflösungsgrenze dieser Analysenmethode ist eine im Mikrobereich eingehendere Differenzierung, etwa zwischen ausgelaugtem Glas und bereits gebildeten Reaktionssalzen in den fast ungeöffneten Rissen, nicht möglich.

#### Opakisierung

Ein anderer Zerstörungstypus, der im Vergleich zur Oberflächenkorrosion noch nicht sehr häufig ist, besteht in einer "Opakisierung" der oberflächennahen Glasschichten. Er wird in der Glasrestaurierung als "Verbräunung" oder "Verschwärzung" bezeichnet. Dabei sind in mikrorißdurchsetzten Zonen, unterhalb von makroskopisch intakt erscheinenden Glasoberflächen filmdünne, opak-schwarzbraune Eisen- und Manganoxid- und -hydroxideinlagerungen feststellbar, die die davon betroffenen Gläser undurchsichtig machen. Die Beiträge von E. Drachenberg und W. Müller im vorliegenden Heft (S. 74-79 und S. 80ff) gehen auf diesen Schadenstypus noch speziell ein<sup>6</sup>. Diese Schadensform ist bisher nur an einzelnen Glasmalereibeständen festgestellt worden, in denen vorzugsweise Gläser mit relativ hohen Mangan- und Eisengehalten (z.B. Inkarnat) betroffen sind.

Als Beispiel ist auf Farbtafel V. 3 ein Ausschnitt aus einem der romanischen Fenster der Stiftskirche von Bücken/Westf. gezeigt.

Die Oxidation der Metallionen (Eisen und Mangan), die bei der Auslaugung aus der Glasmatrix freigesetzt werden, bzw. die Auslaugung selbst, scheint auch bei diesem Verwitterungstypus an Mikrorisse in der Glasoberfläche gebunden zu sein. An Abb. 21 ist sichtbar, daß Stellen der ehemaligen Bemalung, die zu einem späten Zeitpunkt im Laufe der Verwitterung abgefallen ist, noch frei von dieser Opakisierung sind. Die Abdichtung der Glasoberflächen durch die Malschicht bis zu deren Ablösung, dürfte die Entstehung einer rißdurchsetzten Auslaugungsschicht an diesen Partien bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt verhindert haben. Wie an dem Christuskopf der Abb. 21 sichtbar, führt dieses Schadensstadium im künstlerischen Erscheinungsbild zu einem Umkehreffekt der Hell-Dunkel-Verteilung.

Ober die auslösenden Faktoren, das heißt die spezifischen Umgebungsbedingungen (z.B. pH-Wert, Schadstoffionen), die zur Entstehung dieses Schadenstypus führen, ist noch nichts bekannt.

#### Krakelierung

Als dritter Zerstörungstypus, der ebenfalls noch nicht sehr häufig auftritt, ist die Krakelierung der Fenstergläser abzugrenzen: Ein kleinteiliges Zerreißen der Farbgläser, das nicht auf die Oberflächenzonen beschränkt ist, sondern die gesamte Scheibendicke durchläuft. Abb. 22 zeigt als Beispiel einen Scheibenausschnitt aus der St. Martha-Kirche in Nürnberg, in dem ein Glasstück (Überfangrot) in der Mitte bereits durchbrochen ist. Die Krakelierung ist bei diesem Scheibenbestand nicht auf eine Glasfarbe beschränkt.

Bei diesem Zerstörungstypus entstehen Schadensformen, wie sie für das Zerreißen stark verspannter, etwa ungenügend getemperter Gläser typisch sind. Für die Ursachen gibt es noch keine gesicherten Erklärungen. Als unbewiesene Vermutung wären Wärmebehandlungen, etwa durch Nachbrennen der Malschicht bei Restaurierungen der betroffenen Glasfenster Ende des 19. Jahrhunderts anzunehmen.

Nun noch einige Darstellungen zum *Verhalten der Malschicht* auf den Glasoberflächen bei der Verwitterung:

Die Schwarzlotbemalung schützt in den frühen und

mittleren Verwitterungsstadien der Oberflächenkorrosion die unter ihr liegenden Glaspartien, wie es vergleichbar bereits bei dem Schadenstypus der Opakisierung beschrieben wurde. Abb. 24 zeigt den innenseitigen Ausschnitt einer Strahlenkranzdarstellung in dem die sichtbare Lochfraßkorrosion ausschließlich auf die von der Malschicht unbedeckten Glasflächen beschränkt ist. Im weiteren Verlauf der Oberflächenkorrosion werden die Malschichten zunächst randlich, dann vollständig von den sekundären Korrosionsschichten unterwandert und fallen ab. Die ehemalige Lage der Zeichungslinien ist dann noch als Aufhellung im Glas als Folge der an diesen Stellen länger geschützten Glasoberfläche zu erkennen. Auf Abb. 23 ist an einem scheibeninnenseitigen Detail aus dem Regensburger Dom das Schadensstadium der Malschichtunterwanderung gegeben.

Im weiteren Fortschreiten der Verwitterung werden die Bemalungsspuren auf den Glasoberflächen vollständig ausgelöscht und damit das Glasgemälde als solches zerstört. Ein derartig fortgeschrittenes Korrosionsstadium, auch auf den Fensterinnenseiten, ist an einigen Scheiben der St. Martha-Kirche in Nürnberg erreicht (Abb. 17)

#### Untersuchungen von Konservierungsmaterialien

Wie eingangs erwähnt, liegt der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten zur Glaskonservierung im Zentrallabor des Bayr. Landesamtes für Denkmalpflege bei der Prüfung von Materialien, die in der Restaurierungspraxis für die direkte (Teil-) Behebung eingetretener und oft in rascher Progression befindlicher Glaszerstörungen verwendbar sind<sup>7</sup>.

Das betrifft vorrangig die Malschichtfixierung und -konsolidierung auf Glasgemälden, die, wie bereits dargelegt, bei den meisten Restaurierungsarbeiten die Hauptprobleme darstellen. Untergeordnet, auch vom Umfang her, das einseitige Dublieren von Scheibenteilen, die durch kleinteiliges Zerreißen oder starke Dickenverringerung gestützt werden müssen, sowie das Kleben von offenen Sprüngen. Als Materialien für die Konservierungsarbeiten kommen vorzugsweise kalthärtende Kunstharze in Betracht, da die verwitterten, d.h. chemisch und strukturell veränderten Glasoberflächen keine Temperaturanwendung mehr erlauben, wie sie glasadäquatere Materialien oder Verfahren erfordern würden.

#### Untersuchungskonzept zur Kunstharzprüfung

Kunstharze werden seit Jahrzehnten in der

Glaskonservierung eingesetzt. Ihr Langzeitverhalten erwies sich teilweise als ungünstig. Die durchgeführten und noch nicht abgeschlossenen Versuche haben das Ziel, unter Anwendung zeitraffender Beständigkeitsprüfungen die bestgeeignetsten Konservierungsmaterialien für die Wiederverfestigung mürber Malschichtsubstanzen (Schwarzlot oder Halbton) von Glasgemälden sowie für Dublierungen zu ermitteln. Folgendes Beurteilungsschema wird herangezogen:

- Verarbeitbarkeit vor der Aushärtung (Mischbarkeit der Einzelkomponenten, Viskosität, Aushärtungsverlauf, Toxizität)
- Eigenschaften der ausgehärteten, ungealterten Produkte (Farblosigkeit, Transparenz, Haftfestigkeit, Rauhgigkeit, Klebefreiheit)
- Eigenschaftsänderungen der Produkte nach zeitraffenden Beständigkeitsprüfungen mit Temperatur- und Feuchtewechseln und Bestrahlung im UV- und sichtbaren Bereich
- Reversibilität (Lösbarkeit der zeitraffend gealterten Produkte)

Bei der im ersten Punkt genannten Verarbeitbarkeit der Konservierungsmaterialien ist die einfache Einstellung der Viskosität von besonderer Bedeutung: Die unterschiedliche Schichtdicke und Festigkeit von Halbton und Schwarzlot verlangt meist unterschiedlich dünnflüssige Materialien an gleichen Glasgemäldepartien.

#### Versuchsdurchführung

In die Versuche sind Epoxid-, Acryl- und Poly-

<p>Kunsthartzuftrag auf Glas (glatt + rauh) 3 Wochen Lagerung</p> <p><u>Visuelle Beurteilung / <math>\Delta</math>-Farbmessung / Mikrorauhgkeitsmessung</u></p> <p><u>Klimatest I: (Winter)</u> Dauer: 72 Zyklen zu 4 h Testbedingungen: <math>T_{var}</math>: -20°C/+15°C; Bestrahlung: 30 min Zyklusverlauf: T: 60 min Abkühlen von 15°C auf -20°C, 60 min -20°C, 20 min Aufheizen auf +15°C, 100 min +15°C; Bestrahlung: nach 3 h</p> <p><u>Visuelle Beurteilung</u></p> <p><u>Klimatest II: (Sommer)</u> Dauer: 112 Zyklen zu 3 h Testbedingungen: <math>T_{var}</math>: +10°C/+60°C; rel. Feuchte 80 % / 90 %; bestrahlung: 45 min Zyklusverlauf: T: 15 min Aufheizen von 10°C auf 30°C, 30 min 30°C, 20 min Aufheizen auf 60°C, 40 min 60°C, 25 min Abkühlen auf 10°C, 50 min 10°C; Bestrahlung nach 65 min; Taupunkt<math>_{var}</math>: 28,5°C / 55,2°C / 8,1°C</p> <p><u>Visuelle Beurteilung / <math>\Delta</math>-Farbmessung / Mikrorauhgkeitsmessung</u></p> <p>Ultraschallbad: 10 min (= Haftfestigkeitsprüfung)</p> <p>Visuelle Beurteilung (Mikrorauhgkeitsmessung)</p> <p>( _ _ _ _ _ Untersuchungsgänge, _ _ _ _ _ Prüfgänge)</p>
---

Tab. 2. Prüf- und Untersuchungsschema für kunsthartzbeschichtete Glasproben.

urethanharze unter Variation ihrer Härter und Lösungsmittel aufgenommen, außerdem Kieseleser und einige Silikonkautschuktypen. Sie werden für die Serienprüfungen in Filmstärke auf farblose moderne Glastäfelchen mit glatter und mechanisch aufgerauter Oberfläche aufgetragen. Die Aufrauhung soll, zumindest morphologisch, eine verwitterte Glasoberfläche simulieren. Der flächenhafte Kunstharzauftrag dient der einfacheren Handhabbarkeit und Eigenschaftsauswertung im Labor. In der Restaurierungspraxis werden die Harze auf die mit Malschicht bedeckten Glasoberflächenpartien beschränkt angewendet. Der durchgeführte Prüf- und Untersuchungsgang für die Proben ist als Schema in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Proben werden nacheinander zeitraffenden Beständigkeitsprüfungen in einem Klimaschrank ausgesetzt, mit jeweils nachfolgender Untersuchung ihres Zustandes. Im ersten Prüfprogramm von 72 Zyklen zu je 4 Stunden erfolgen Temperaturwechsel zwischen +15°C und -20°C und zeitlicher Beanspruchung durch eine tageslichtähnliche Strahlung hoher Lichtstärke mit verstärktem UV-Anteil. Dieser Test soll insbesondere die Auswirkung des unterschiedlichen Temperaturwechselverhaltens von Kunststoff und Glas prüfen. Gleichzeitig wird die UV-Strahlung als Alterungsbeanspruchung für die Kunststoffe eingeführt. Es wird damit eine extreme Temperaturbelastung von Glasfenstern während der Winterzeit simuliert. Während des zweiten Testprogrammes von 112 Zyklen zu je 3 Stunden werden die Proben einer Temperaturwechselbeanspruchung oberhalb von 10°C bis 60°C bei gleichzeitigen hohen Luftfeuchten ausgesetzt. Teilzeitlich erfolgt eine zusätzliche Bestrahlung. In dieser Prüfung soll das Verhalten des Kunststoff-/Glasverbundes bei Temperaturwechsel unter gleichzeitiger hoher Luftfeuchte untersucht werden. Die Testbedingungen sollen extreme Beanspruchungen während der Sommerzeit simulieren. In einer Zusatzprüfung wird die Haftfestigkeit der Kunstharzfilme nach den 2 Klimatests durch 10-minütiges Lagern im Ultraschallbad einer weiteren Belastung ausgesetzt.

Die Auswertung der Beständigkeitsprüfungen erfolgt, neben der visuellen Beurteilung, mit Untersuchungsmethoden, die für diese Fragestellung neu sind: An den ungealterten und künstlich gealterten Proben werden Farbwertmessungen und Rauhgkeitsmessungen durchgeführt.

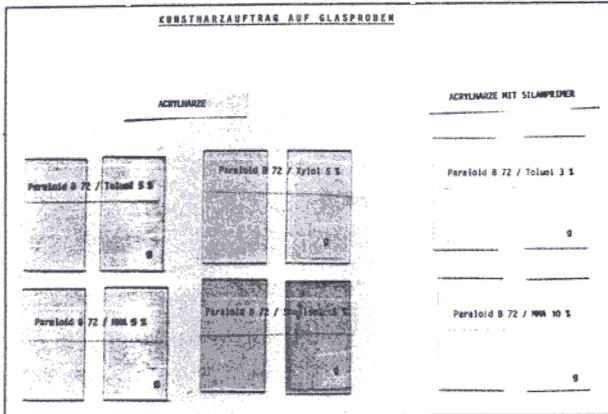
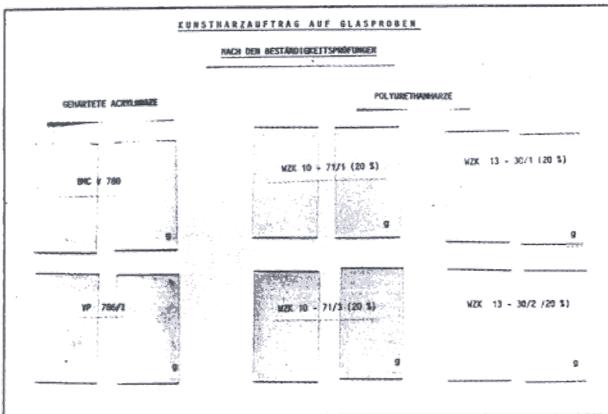


Abb. 25a-c. Beispiele von Kunstharzfilmen auf Glas-trägern nach den zeittraffenden Beständigkeits-prüfungen (g: mechanisch aufgeraute Glasflächen).

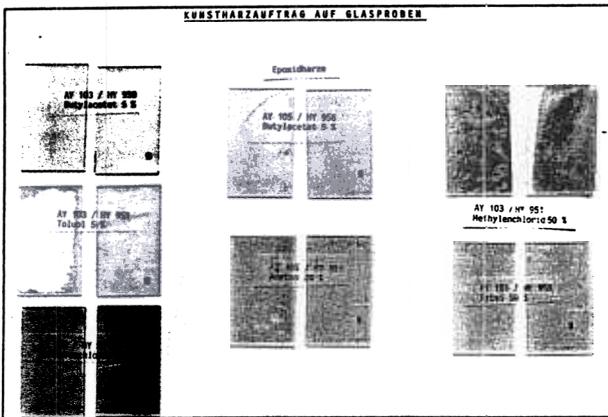


Das verwendete Farbmeßgerät arbeitet nach dem Dreibereichsverfahren nach DIN 5033 und zeigt die Normfarbwerte der im durchstrahlenden Licht gemessenen Proben digital an. Die Meßwert-differenzen vor und nach den Beständigkeits-prüfungen der Proben ermöglichten die Berechnung ihrer Vergilbungszahlen.

Zur Rauigkeitsmessung werden die Kunstharz-oberflächen mit einem Mikrorauigkeitsgerät abge-tastet, das die objektive Charakterisierung ihrer Morphologie bezüglich Mikrorissen, Mikrob-läschen und sonstigen Unebenheiten im Mikrobereich im Hinblick auf Veränderungen nach der zeittraffenden Alterung und nach der Haftfestigkeitsprüfung gestattet.

**Versuchungsergebnisse**

Von den über 200 geprüften handelsüblichen Materialien, Materialvarianten sowie von den aus Industrielaboratorien erbetenen Versuchsmustern erwies sich ein beträchtlicher Teil als ungeeignet insofern, als das Aushärtungsverhalten bei Temperaturen bis 50°C oder die sonstige Verarbeit-barkeit unter Raumbedingungen ungenügend blieb. Diese Proben wurden nicht in die Prüfserien aufge-nommen. Ein weiterer Teil der Prüfkörper zeigte eine geringe Testbeständigkeit in Form von Ablösungen der Kunstharzfilme von den Glas-trägern oder sonstige negative Veränderungen. Die Materialien mit guter Testbeständigkeit wurden in weiteren Versuchsreihen unter Variation der Lösungsmittelarten und der Ausgangskonzentrationen überprüft, um Optimierungen zu erreichen oder Risiken für die praktische Anwendung einzugrenzen.



Im folgenden sollen die Ergebnisse einiger Produktgruppen zusammenfassend genannt werden. Die Abbildungen 25a-c zeigen zugehörige Proben nach dem Durchlaufen der Beständigkeits-prüfungen.

Als wichtige Materialgruppe für die Glas-konservierung sind die Acrylharze zu nennen. Es

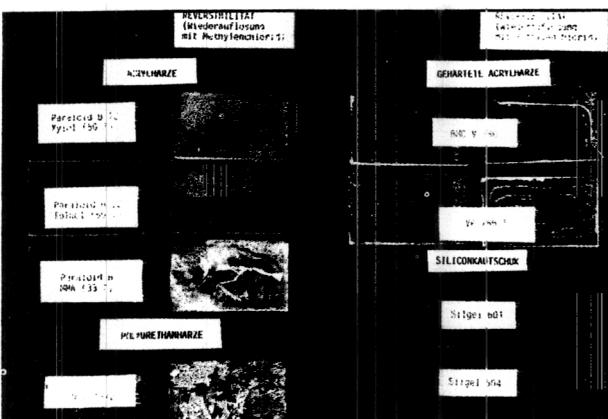


Abb. 26. Beispiele von Kunstharzen in Verwendung als Dubliermaterial zwischen zwei Glasscheiben. Linke senkrechte Reihen: Proben nach Beständigkeitsprüfungen. Rechte senkrechte Reihen: Proben nach den Beständigkeits- und Reversibilitätsprüfungen.

sind vorpolymerisierte Einkomponentensysteme, die mit organischen Lösungsmitteln auf jede gewünschte Viskosität verdünnbar sind. Sie gelben in reinem Zustand nicht; Gelbungen können allerdings durch Modifizierer oder durch Lösungsmittel eingebracht werden. In Abb. 25a wird die Gelbung einer Probe durch Shellsol als Lösungsmittel verursacht. Acryle ergeben klare Filme von besonders auf rauhem Glas ausreichender Haftung. Ihre Klebekraft ist jedoch deutlich niedriger als diejenige geeigneter Epoxide. Sie konnte in den Versuchen auch durch Vorbehandlung mit Silanprimern nicht meßbar erhöht werden. Acrylharze sind nach ihrer Aushärtung in organischen Lösungsmitteln löslich und damit reversibel anwendbar. Die Produkte Paraloid B 72 und das materialidentische Plexigum N 80, verdünnt mit Toluol oder Xylol, zeigten unter den geprüften Materialien dieser Gruppe das günstigste Verhalten. Sie werden inzwischen für die praktische Malschichtkonservierung eingesetzt.

In der Abb. 25b sind einige Proben von *gehärteten Acrylharzen* und *Polyurethanen* gezeigt. Die Harter führen bei den Acrylen teilweise zur Gelbung, teilweise bleiben die Systeme leicht erweicht (klebrig). Bei zu starker Härterdominanz können Aushärtungsspannungen bis zum Zerreißen des Glases führen. Die geprüften Polyurethane, ebenfalls Zweikomponentensysteme, sind beliebig verdünnbar und nach der Aushärtung wieder auflösbar, d.h. reversibel. Einige Formulierungen gelben leicht, andere sind farblos mit guter Haftfestigkeit auf dem Glas. Sie werden ebenfalls bereits praktisch verwendet: So ist die geprüfte Substanz WZK 13-30/2 weitgehend materialidentisch mit dem bei der Konservierung französischer Glasfenster eingesetzten Viacryl VC 363.

Die *Epoxide* sind Zweikomponentenharze sehr großer Typen- und damit Eigenschaftsvarianz. Sie erlauben teilweise die Verdünnung mit Lösungsmitteln zur Herabsetzung der Viskosität, jedoch meist unter Eigenschaftsminderung der ausgehärteten Harze. Sie besitzen hohe Haftfestigkeiten, vergilben mehr oder weniger stark und sind nach dem Aushärten praktisch nicht wieder auflösbar; sie lassen sich nur durch Erwärmen wieder erweichen. Auf Abb. 25c sind drei verschiedene, in der Glasrestaurierung bisher verwendete Harz- und Härterkombinationen, gelöst in verschiedenen

Lösungsmitteln unterschiedlicher Konzentration, abgebildet. Die Lösungsmittel sind z.T. ungeeignet, was zum Ablösen der Harzfilme vom Glas führt. Bei geringen Schichtstärken hält sich der Vergilbungseffekt in Grenzen. Epoxide werden aufgrund ihrer Gelbung inzwischen nur noch in Ausnahmefällen zur Malschichtfixierung verwendet, jedoch weiterhin wegen ihrer hohen Haftfestigkeit zur Sprungklebung benützt.

In die Versuche einbezogene *Silikone* und *Äthylsilikate*, die in der Steinkonservierung eine dominierende Rolle spielen, zeigen nach der Auftragung auf Glas mit und ohne grundlegende Vorbehandlung zur Haftverbesserung nur ungenügende Haftung auf Glas.

Die Prüfung der zuvor beschriebenen Materialgruppen, mit Ausnahme der Epoxide, auf ihre *Eignung als Dublierschichten* zwischen zwei Glasflächen brachte folgende Ergebnisse:

*Acrylharze*: farblose, klare Schichten, jedoch sehr lange Aushärtungszeiten wegen der geringen Verdunstungsmöglichkeit der Lösungsmittel.

*Polyurethane*: Trübungseffekt durch stärkere Bläschenbildung.

*Gehärtete Acrylharze*: Spannungsbildung bis zum Zerreißen des Glases, besonders bei der Löslichkeitsprüfung zur Beurteilung der Reversibilität.

*Silikonkautschuk*: die geprüften Systeme werden in dickeren Lagen nicht fest.

Einige Proben sind als Beispiel auf Abb.26 dargestellt. Darin zeigen die rechten senkrechten Probenreihen die Ergebnisse der Wiederauflösungsversuche (am Silikonkautschuk wurden sie in Ermanglung wirksamer Lösungsmittel nicht vorgenommen.). Aufgrund der unzulänglichen Ergebnisse wurde bisher keines der Materialsysteme für Dublierungen an historischen Glasseiben eingesetzt. Bei praktischen Restaurierungsarbeiten, die die mechanische Stabilisierung von durchgehend krakelierten Glasstücken erforderten, wurden stattdessen Acrylharze in Filmen von 0,1 bis 0,3 mm Stärke scheibenrückseitig aufgetragen. Der Stabilisierungseffekt ist gut; eine eventuelle Entfernung der Kunstharzsubstanz ist ohne Schädigung des Glases möglich.

Als Konsequenz aus den Untersuchungsergebnissen werden vom Bayer. Landesamt für Denkmalpflege Acrylharze vom Typ Paraloid B72 oder Plexigum N80, gelöst in Toluol, für die Stabi-

lisierung sich ablösender Malschichten empfohlen.

Für eine eventuelle zukünftige Anwendung von Polyurethanen, die im Vergleich zu Acrylharzen eine höhere Haftfestigkeit besitzen, werden noch weitere Prüfungen durchgeführt.

\* Glaskonservierung. Historische Glasfenster und ihre Erhaltung. 32. Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1985, S.44-55

### Anmerkungen

1. Die Stiftung Volkswagenwerk hat das Untersuchungsprogramm finanziell weitgehend getragen und damit ermöglicht, wofür der besondere Dank ausgesprochen sei. Die Laborarbeiten zum vorliegenden Bericht wurden durch die Chemotechniker Frau Edith Woznik und Herrn Vojislav Tucic ausgeführt.

2. K.L. Dasser: Glaskonservierung - Aufgaben des Zentrallabors des Bayr. Landesamt für Denkmalpflege im Bereich der praktischen Denkmalpflege. Beitrag auf S. 7-9 des vorliegenden Arbeitshefts.

3. H. Scholze: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften. 2. Aufl. Springer Verl. Berlin, 342 S. (1977).

4. H. Marschner: Zur Lochfraßkorrosion an mittelalterlichen Fenstergläsern. Fortschr. Miner. Bh. 1, S. 91-92 (1978).

5. W. Geilmann u.a.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser. Glastech. Ber 33, S. 213-219 (1960).

6. Vgl. hierzu auch: S. Fitz: A new method of cleaning browned medieval glass. ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa: 1981, 81/20/5

7. H. Marschner: Prüfung von Kunstharzen zur Malschichtkonservierung mittelalterlicher Glasfenster. CV-News Letter 37/38, S. 13-20 (1984).