

Sm 1989/4

Fraunhofer-Inst.
für

Silicatiforschung

Neunerplatz 2
8700 Würzburg

**Umweltbedingte Schädigungen
an historischen Glasfenstern:
Phänomene, Mechanismen,
Konservierungskonzepte**

Von Dr. D. Fuchs, Dr. M. Patzelt
und Dr. H. Schmidt

Sonderdruck aus Themenband
Engin Bagda u. a., Umwelteinflüsse auf Oberflächen

expert  **verlag**

11 Umweltbedingte Schädigungen an historischen Glasfenstern: Phänomene, Mechanismen, Konservierungskonzepte

D. R. Fuchs, H. Patzelt und H. Schmidt

11.1 Einleitung

Der überwältigende künstlerische Eindruck und die Farbenpracht bemalter Kirchenfenster sind jedem Besucher großer Sakralbauten im Bewußtsein. Aus zahllosen Buntglassegmenten in einem Netz von Bleiruten zusammengefügt, bestimmen diese Glasmalereien wesentlich den Gesamtcharakter vieler unserer Kirchen und Kathedralen, insbesondere seit durch die perfekte Beherrschung der Statik in der Gotik größere Fensterflächen möglich wurden.

Es ist leicht einzusehen, daß von Hagelschlag, Winddruck und Menschen verursachte mechanische Beschädigungen ständige Wartungsarbeiten erforderlich machen. Zerbrochene Gläser sind zu ersetzen oder zu restaurieren, das gelockerte Bleilot auszubessern oder zu erneuern. Eine ganz anders geartete, wesentlich größere Bedrohung der historischen Glasmalereien, die bis ins 11. Jahrhundert zurückdatieren, ist jedoch noch immer der breiten Öffentlichkeit zu wenig bekannt: Die Glassubstanz selbst wird in vielen Fällen angegriffen, und zwar durch einen „chemischen“ Korrosionsprozeß.

Die unterschiedlichen Korrosionserscheinungen beruhen auf chemischen und strukturellen Veränderungen, die Witterungseinflüssen zugeschrieben werden können. Die Korrosionsgeschwindigkeit hat sich in den letzten Jahrzehnten durch zusätzliche Schadstoffbelastungen in der Atmosphäre deutlich verstärkt^{1, 2)}. Diese Art von Schädigung ist es, die im folgenden diskutiert werden soll.

11.2 Phänomene

Bereits eine oberflächliche Betrachtung historischer Glasfenster läßt einige der eklatantesten Zerstörungsformen deutlich werden: Glassubstanz wird durch flächige oder auch kraterförmige Korrosionserscheinungen zerstört, die Restauratoren sprechen von Flächenkorrosion und Lochfraß. Bei vielen mittelalterlichen Gläsern hat dieser mit Substanzverlust verbundene Prozeß dazu geführt, daß die Glasdicke nur noch einen Bruchteil der ursprünglichen Stärke ausmacht und die akute Gefahr des Totalverlustes besteht. In Bild 11.1 ist ein typisches Beispiel dargestellt.

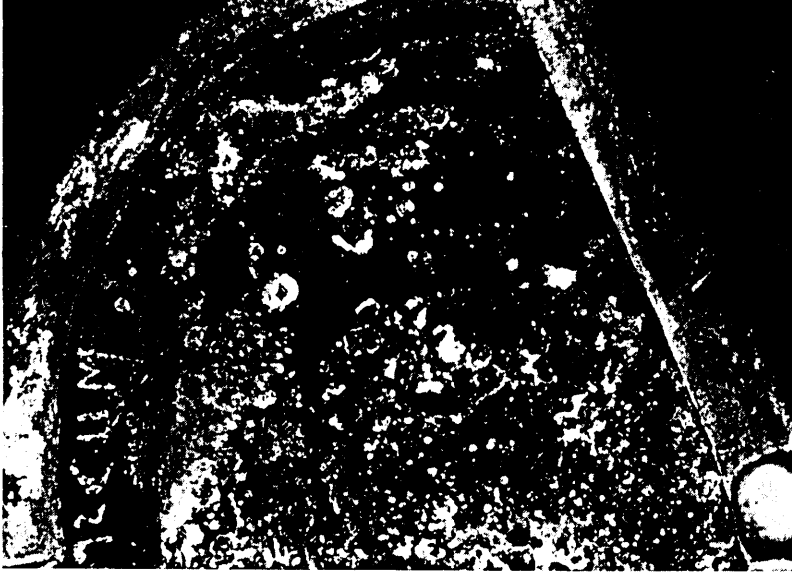


Bild 11.1: Kraterkorrosion an einem Glas vom York Minster, 12. Jh.

Ebenso häufig wie dieser destruktive Vorgang ist ein anderer Effekt zu beobachten: Krusten aus Verwitterungsprodukten, vor allem aus Gips und Syngenit, bedecken die Glasoberfläche (Bild 11.2). Diese als Wetterstein bezeichneten Ablagerungen sind nicht selten mehrere Millimeter dick und reduzieren die Transparenz der Gläser ganz erheblich. In vielen Fällen sind der Glascharakter des Objektes und der Bildinhalt der Glasmalerei kaum noch erkennbar.

Beide bereits genannten Hauptschadensprozesse bergen darüber hinaus eine weitere Gefahr: Die als Schwarzlotkonturen oder Halbtonbemalung auf die Gläser aufgeschmolzenen Malschichten werden vom Grundglas gelockert und können verloren gehen. An zahlreichen Objekten verblieben daher von einst reichen Detailzeichnungen nur noch einförmige Flächen zwischen den das Motiv nur noch ahnen lassenden Strukturen des Bleinetzes (Bild 11.3).



Bild 11.2: Wettersteinkrusten auf einer Scheibe aus dem 13. Jh.

Ein anderes Phänomen, das häufig auftritt, ist die sogenannte Verbräunung oder Verschwärzung mancher Gläser (Bild 11.4). Es handelt sich um eine extreme Dunkellung aufgrund von Eisen- und Manganverbindungen aus dem Glas, die sich in feinsten Rissen und Defekten der Korrosionsschichten anreichern³⁾ und hierdurch einen starken Transparenzverlust an den Objekten bewirken. Dabei spielen Oxidationsvorgänge durch Einfluß der Atmosphärien eine entscheidende Rolle.

Mit den hier skizzierten Schadenstypen ist keinesfalls das vielfältige Spektrum an Verwitterungsphänomenen abgedeckt. Es handelt sich jedoch um die prinzipiellen und häufigsten Probleme. Zum Verständnis der Reaktionsmechanismen gilt es, die chemischen und physikalischen Grundlagen zu studieren und die Zusammenhänge zwischen den Schadensursachen und resultierenden Korrosionsprozessen abzuleiten.

11.3 Mechanismen

Eine systematische Untersuchung der Schadensmechanismen an Originalgläsern des Mittelalters wird dadurch erschwert, daß fast jeder einzelne Glasscherben



Bild 11.3: Malschichtverlust (Amberger Dom, 15. Jh.)

sowohl chemisch als auch bezüglich seiner Vergangenheit (Temperaturbehandlung beim Aufschmelzen von Malschichten, individuelle Veränderungen durch die lokalen Umwelteinflüsse und historische Reinigungsmaßnahmen) ein Unikat darstellt.

Durch Erschmelzen von Modellgläsern mit typischen historischen Zusammensetzungen (Kalk-Kaliumsilicatgläser) ist dieser Vielfalt zwar nicht voll gerecht zu werden, es gelingt jedoch, einen repräsentativen Querschnitt zu erfassen und damit die Trends und Prinzipien abzuleiten. Zudem wird durch Einsatz dieser Modellwerkstoffe (Bild 11.5) ein nicht zu verantwortender Verbrauch an Originalsubstanz für Korrosionstests umgangen.

Untersuchungen an diesen Modellgläsern belegen, daß im Prinzip dieselben Ionen-austauschreaktion den ausschlaggebenden Korrosionsschritt darstellt, die auch bei heute üblichen Gebrauchsgläsern (Kalk-Natronsilicatgläsern) beschrieben wird (Bild 11.6). Allerdings wird unter dem Einfluß von Wasser oder Wasserdampf sowie Schadstoffen bei den SiO_2 -ärmeren und Alkali-reicheren historischen



Bild 11.4: Verschwärzung (Gotland, 13. Jh.)

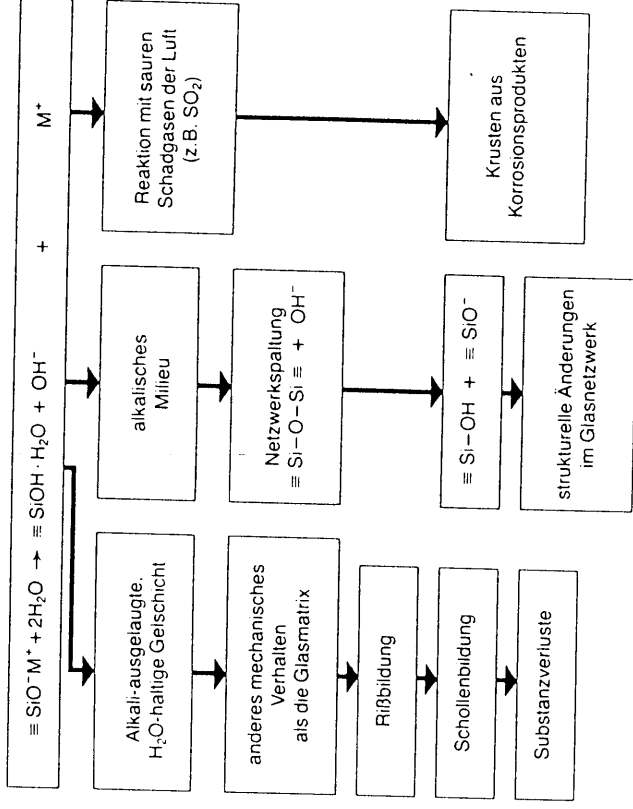


Bild 11.6: Schematische Darstellung der primären Korrosionsmechanismen

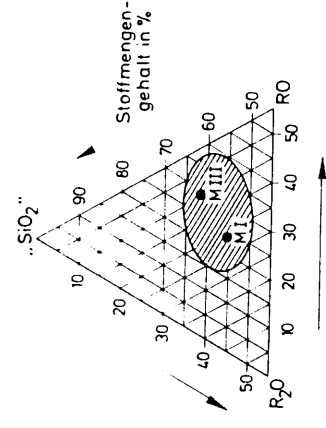


Bild 11.5: Zusammensetzung untersuchter Modellgläser M I und M III (schraffierter Bereich gibt Variationsbreite mittelalterlicher Originalgläser an)

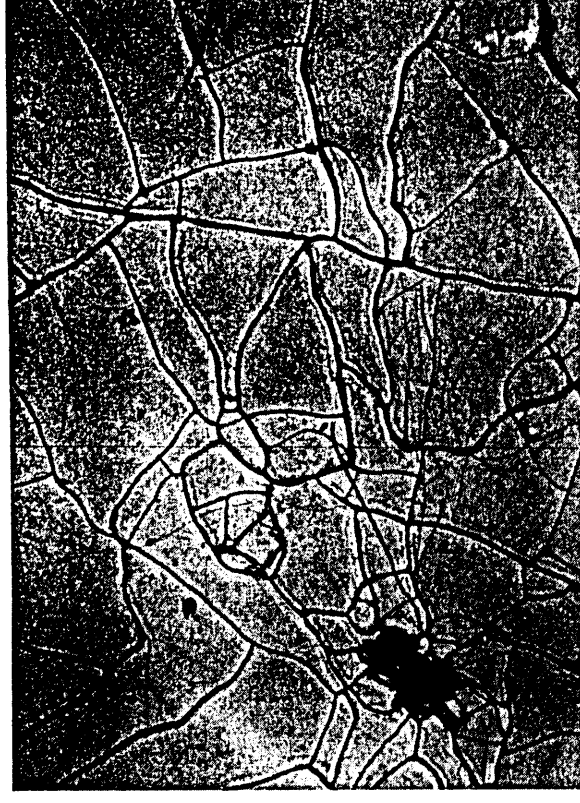
Glastypen eine gravierende und komplexe Schadensentwicklung eingeleitet, die um Größenordnungen schneller abläuft 4).

Als primären Mechanismus muß man die durch Ersatz von Alkalien durch Protonen und Wassermoleküle bewirkte strukturelle und chemische Veränderung der Glasoberfläche ansehen. Dieser auch als Auslaugung bezeichnete Prozeß führt zur Ausbildung einer sogenannten Gelschicht, die bei Temperatur- und Feuchteänderungen ein anderes mechanisches Verhalten aufweist als die intakte Glassubstanz darunter. Dieser Effekt kann noch dadurch verstärkt werden, daß bei Ausbildung eines alkalischen Milieus das Silicatnetzwerk aufgespalten wird, was eine weitere Destabilisierung zur Folge hat. Dieser progressive Schadensmechanismus, der über Mikrorisse in das Glas eindringen kann, und zu den Korrosionsphänomenen der Lochfraß- und Flächenkorrosion führt, läßt sich anhand von Freilandversuchen an Modellgläsern 5) dokumentieren (Bild 11.7 a–h).

Bild 11.7: Stadien der korrosiven Entwicklung des Modellglases M1, fortschreitende Destabilisierung der Gelschicht bis zur Flächenkorrosion (Freilandbewitterung, Bildbreite jeweils 0,5 mm)

- a) Spannungen aufgrund chemischer und struktureller Unterschiede zwischen Gelschicht und Glasmatrix führen zu Mikrorissen in der Oberfläche
- b) Fortschreitende Riß- und Schuppenbildung ergeben lokale Ablplatzungen von Gelschichtschollen
- c) Ausbildung eines mehrschichtigen lockeren Belages von Gelschichtplatten erzeugt starke Trübung
- d) Nach Verlust der oberen Gelschichtniveaus erscheint eine sekundäre, relativ intakt aussehende Oberfläche (Übergangsstadium abgebildet)
- e) Flächiges Abschuppen setzt aus, es kommt zu lokal konzentrierten Defekten
- f) Die Defekte erweitern und vertiefen sich
- g) Typische Lochfraß- oder Krater-Korrosion setzt ein, lokal bereits Furchenbildung
- h) Flächiger Verbund der Einzeldefekte ergibt völlige Zernarbung des Glases, nur noch Reste der Sekundäroberfläche bleiben erhalten

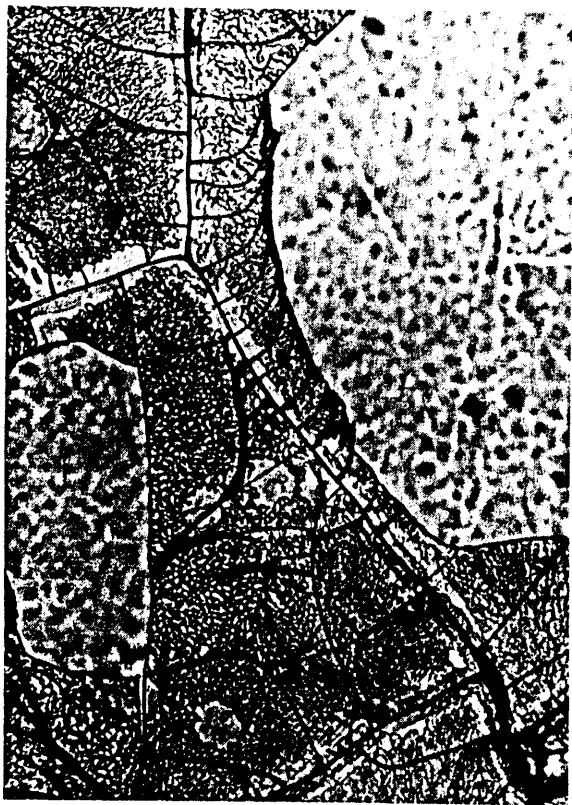
Bilder a) bis h) siehe nächste Seiten.



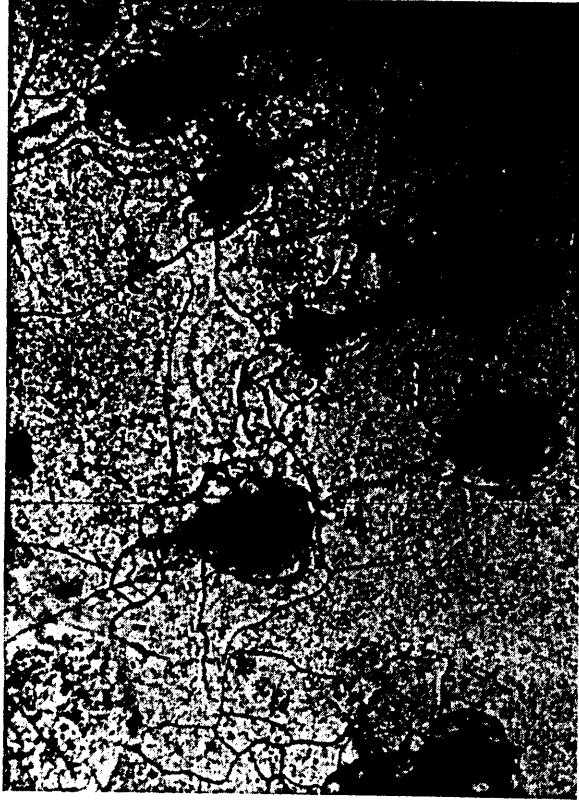
a)



b)



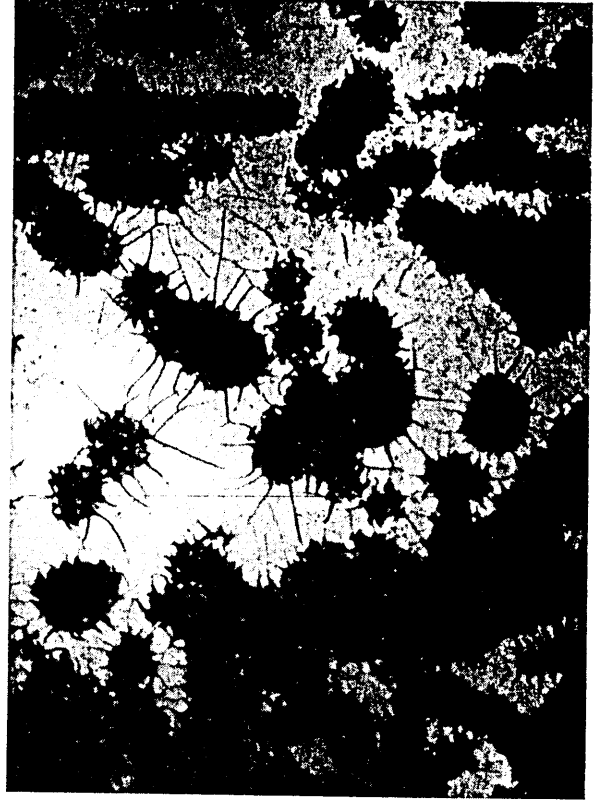
c)



e)



d)



f)



g)



h)

Als Sekundärmechanismus tritt die Reaktion der durch den Ionenaustausch freigesetzten Alkalien mit sauren Schadgasen der Luft auf. Es kommt in der Regel zur Kristallisation von Sulfathydraten (Bild 11.8). Hierbei belegt das Vorhandensein von Gips und Syngenit, daß zusätzlich zu den Alkalien auch Kalzium ausgelaugt wird, ein deutlicher Unterschied zum Korrosionsverhalten von Kalk-Natronsilicatgläsern. Der weitere Aufbau der sekundären Korrosionskruste ergibt schließlich den bereits erwähnten Belag der Gläser mit Wetterstein.



Bild 11.8: Syngenitkristalle ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$)
(Originalglas vom York Minster, 15. Jh.)

Um neben diesen qualitativen Befunden auch die quantitativen Zusammenhänge zwischen Umweltparametern und resultierenden Korrosionsprozessen zu diskutieren, werden sensitive Analyseverfahren benötigt. Da sowohl in der Gelschicht als auch im Wetterstein durch die korrosiven Veränderungen Wasser eingebaut wird, bietet sich hier die IR-spektroskopische Messung der OH-Bande bei 3350 cm^{-1} an, wobei die Extinktionszunahme im Verlauf der Verwitterung (ΔE) als Maß des Korrosionsfortschritts dienen kann.

Bei Freilandversuchen an ausgewählten Standorten in Bayern, die charakteristische Klima- und Schadstoffverhältnisse aufweisen, ist mit dieser Methode der entscheidende Einfluß von SO_2 auch auf die primären Korrosionsmechanismen nachweisbar⁵⁾. Die ΔE -Werte korrelieren für die meisten Standorte mit den dort während den jeweiligen Versuchszeiträumen gemessenen summarischen SO_2 -Belastungen (Bild 11.9). Die Sonderstellung der Meßstation Altnschneeberg, in der Wolkenzone des Oberpfälzer Waldes gelegen, wird durch die Korrelation des Verwitterungsverhaltens mit den Feuchteverhältnissen dokumentiert (Bild 11.10). Hier überwiegt der klimatische Einfluß, während in den mittel bis stark SO_2 -belasteten Expositionsorten die Schadstoffsituation entscheidend für die Korrosionsrate ist. Interessant erscheint auch der Befund der alpinen Lokalität am Wank-Gipfel: Trotz extremer klimatischer Verhältnisse, insbesondere Temperaturwechseleffekten bei gleichzeitig hoher Feuchtebelastung, ist hier von allen Standorten die geringste Korrosion festzustellen, was auf die minimalen SO_2 -Belastungen zurückgeführt wird.

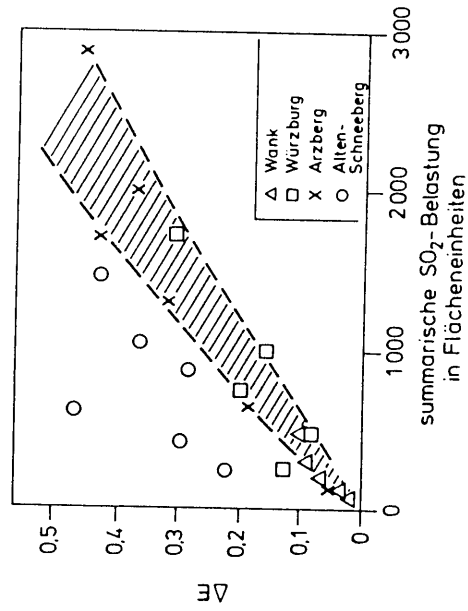


Bild 11.9: Korrelation zwischen Korrosionsfortschritt (ΔE) und SO_2 -Belastung an unterschiedlichen Bewitterungsstandorten mit Glas M1

Um bezüglich solcher Systematiken noch exakter zuzuordnende Abhängigkeiten festzustellen, bieten sich Laborbewitterungstests an. So konnte durch Klimaschrankversuche belegt werden, daß nicht nur flüssiges Wasser (z. B. in Form von Niederschlägen oder Kondensationseffekten wie Taubildung) wirksam ist, sondern auch bereits die natürlich auftretenden Luftfeuchtegehalte der Atmosphäre korrosive Vorgänge auslösen⁶⁾.

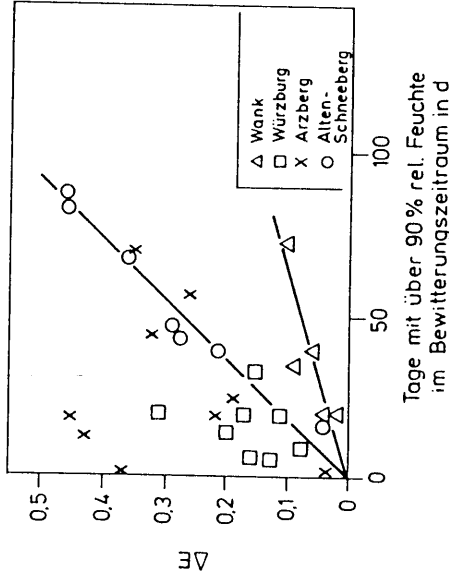


Bild 11.10: Korrelation zwischen Korrosionsfortschritt (ΔE) und Betauungshäufigkeit an unterschiedlichen Bewitterungsstandorten mit Glas M1

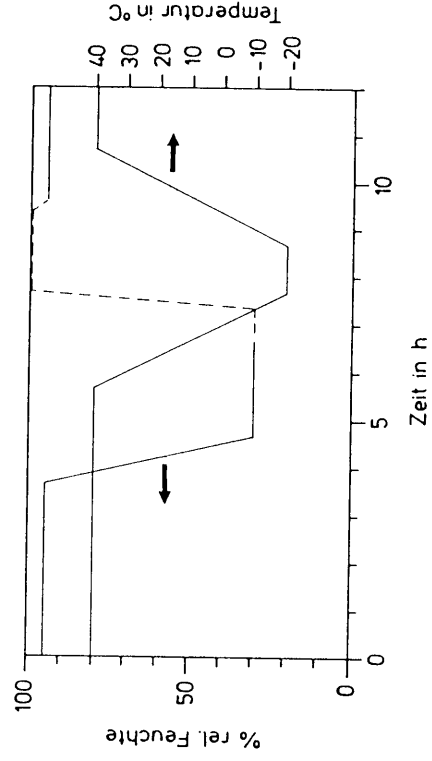


Bild 11.11: Zyklischer Temperatur- und Feuchteverlauf im Klimaschrankversuch

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen bezüglich der wesentlichen Korrosionsmechanismen wird auch die Entwicklung zeittraffender Bewitterungsverfahren angestrebt. Falls es gelingt, durch Veränderung einzelner oder kombinierter Belastungsparameter die normalerweise langwierige korrosive Entwicklung in Kurztests zu simulieren, könnte dies eine wesentliche Zeitersparnis z. B. bei der Prüfung neuer Konservierungsmaterialien bedeuten.

Ein Beispiel für solche Ansätze stellt ein Klimaschrankversuch mit zyklischer Temperatur- und Feuchteregeung (Bild 11.11) dar, bei dem gleichzeitig die SO₂-Belastung um den Faktor 100 gegenüber mittleren Freilandwerten erhöht wurde. Beim Modellglas M1 werden unter solchen Bedingungen bereits innerhalb von Stunden Auslaugraten erreicht, die im Freiland erst nach Monaten zu beobachten sind (Bild 11.12).

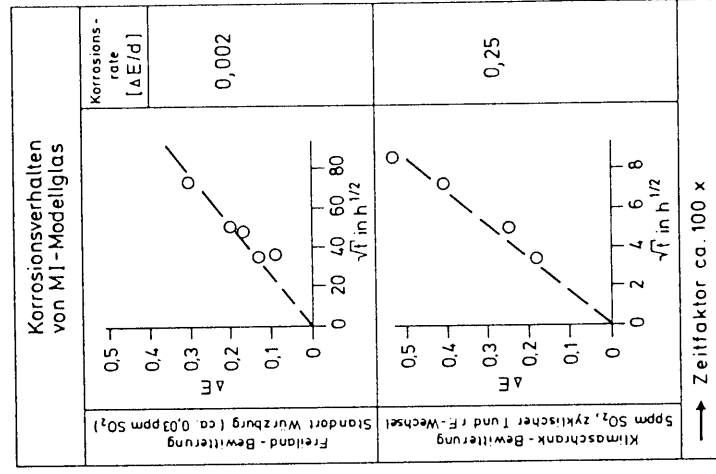


Bild 11.12: Vergleich Freiland- und Laborbewitterung bei Glas M1

Die prinzipielle Eignung einer solchen Versuchskonzeption auch für Aussagen zum Korrosionsverhalten von Originalobjekten wird am Beispiel von Gläsern des York Minsters aus dem 12. bis 15. Jahrhundert belegt⁷⁾. Die bereits nach nur drei Monaten auftretende starke Neukorrosion ermöglicht die Diskussion von Zusammenhängen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Gläser und dem Korrosionsverhalten sowie zur Wirksamkeit von neuartigen Konservierungsmaterialien.

Allerdings sind diese positiven Erfahrungen nicht ohne weiteres auf andere Glaszusammensetzungen übertragbar, wie die Ergebnisse mit MIII-Glas zeigen (Bild 11.13). Obwohl dieses Glas im Freiland Sensitivität gegenüber SO₂ aufweist, führt die drastische Belastungssteigerung im Klimaschrankversuch zu keiner Beschleunigung, sondern zu nur minimalem Korrosionsfortschritt.

Der derzeit gegebene Kenntnisstand über die exakten Korrosionsmechanismen und -zusammenhänge bei Kalk-Kalilicatläsern weist somit noch Lücken auf, die durch weitere systematische Grundlagenforschung zu schließen sind. Dennoch bieten die genannten Befunde bereits eine zur Entwicklung und Prüfung von geeigneten Konservierungsmaßnahmen profunde Basis.

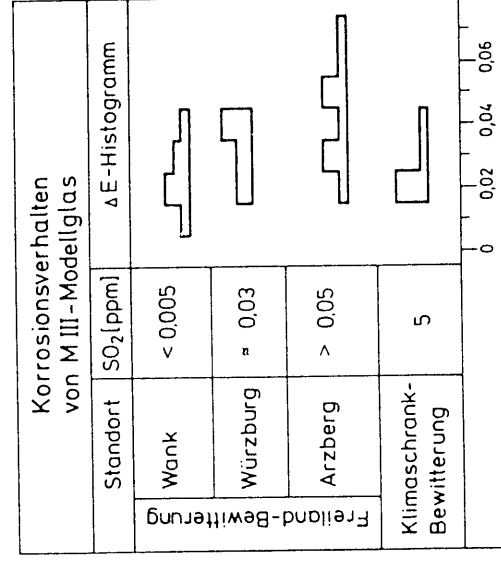


Bild 11.13: Vergleich Freiland- und Laborbewitterung bei Glas MIII

11.4 Konservierungskonzepte

Auch ohne vollständige Klärung der zusammensetzungsspezifischen Probleme bei den Mechanismen sind prinzipiell die Ansätze für Schutzmaßnahmen klar: Die schadensverursachenden flüssigen und gasförmigen Agenzien müssen von den Glasoberflächen abgehalten werden.

Nur diese präventiven Maßnahmen können langfristig den Bestand der gefährdeten Kunstobjekte sichern. Selbstverständlich ist die restauratorische Behandlung ebenfalls von entscheidender Bedeutung (Ersatz von verlorengegangener Substanz, Sicherung gefährdeter Malschichten, Reinigung, Reparaturen am Bleinetz, Aufhellung verbräunter Partien etc.), sie kann jedoch nur den bestehenden Zustand provisorisch sichern, nicht jedoch ein Fortschreiten der zerstörerischen Vorgänge verhindern.

Einen nahezu optimalen Schutz gewährt die museale Aufbewahrung von besonders wertvollen Glasgemälden. Die Anzahl und große Fläche der vorhandenen Bestände ist so jedoch nicht zu berücksichtigen, es kann nur eine seltene Lösung in Ausnahmefällen bleiben. Außerdem tragen der Ausbau und die Exposition als Einzelscheibe dem Gesamtkunstwerk keine Rechnung. Losgelöst von seinem architektonischen Rahmen bleibt ein historisches Glasgemälde zwar ein bewundernswertes Objekt, seine Stellung und sein Charakter kommen jedoch nur als Fenster in situ voll zur Geltung.

Die heute übliche Schutzmaßnahme ist eine Abschirmung gegen die Witterungseinflüsse durch vor die Originalscheiben gesetzte Außenschutzverglasungen. Es sind verschiedenste Konstruktionstypen im Einsatz, deren Eigenheiten zwar viel diskutiert werden⁸⁾, deren tatsächliche Schutzwirkung jedoch nicht ganz unumstritten ist. Auch wenn die Belastung durch direkte Niederschläge deutlich reduziert wird, bleiben in jedem Fall der Angriff durch die Luftfeuchte und Kondensationsvorgänge, die in vielen Fällen trotz der Schutzmaßnahme weiterhin zu beobachten sind, sowie die Belastung durch die Innenraumatmosferae.

Um in dieser Situation quantitative Aussagen zur effektiven Wirkung von Außenschutzverglasungen zu ermöglichen, wurden spezielle Glassensoren entwickelt^{5, 9)}. Durch IR-spektroskopische Messungen lassen sich hiermit auf einfache Weise direkt die erreichte Schutzwirkung ablesen sowie Vergleiche unterschiedlicher Konstruktionsvarianten und Objektsituationen ableiten. Erste Ergebnisse, z. B. vom York Minster und St. Lorenz/Nürnberg, belegen die Eignung dieses neuen Kontrollverfahrens für Außenschutzverglasungen und zeigen, daß zwar eine Reduzierung des Korrosionsfortschrittes gegeben ist, an den untersuchten Objekten aber weiterhin korrosive Belastungen auftreten.

Eine weitere Anwendung resistenter Schutzgläser ist das Dublierverfahren nach

Jacobi^{10, 11)}. Hierbei werden die Originalgläser beidseitig mittels eines weichen Acrylfilms mit morphologisch angepaßten Schutzglasscheiben belegt. Dieses Verfahren ist nur bei relativ großen Glassegmenten durchführbar, bei gelockerten Malschichten nicht zu verantworten und bezüglich der Reversibilität umstritten. Außerdem geht das gesamte Bleinetz verloren, so daß ein schwerer Eingriff in das Kunstwerk vorliegt.

Versuche, mit flächigen Schutzbeschichtungen auf der Basis organischer Polymere (z. B. Acrylaten) eine wirksame Konservierung zu erreichen, führten bisher zu keinen befriedigenden Ergebnissen²⁾. Die Schichten wiesen eine noch zu hohe Durchlässigkeit für die Schadstoffe auf, und es kam zu Haftungsverlusten und weiterem Korrosionsfortschritt. Auch Probleme bezüglich der Langzeitstabilität der Lackschichten und zur Reversibilität der Maßnahmen blieben ungelöst.

Eine mögliche Alternative oder auch ggf. Ergänzung zur derzeit einzigen tragbaren Schutzmaßnahme der Außenverglasung stellt ein neues Schutzkonzept dar, eine mehrschichtige Korrosionsschutzbeschichtung (Bild 11.14) auf der Basis

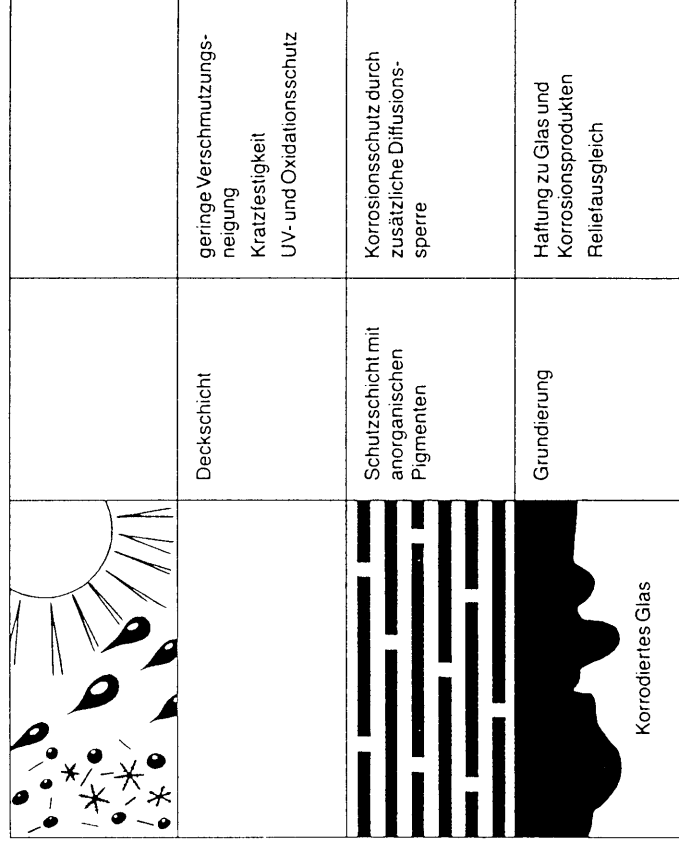


Bild 11.14: Schematischer Aufbau der ISC-Beschichtung

organisch-anorganischer Polymere (ORMOCER) 5, 12). Das Verfahren wurde im Rahmen einer internationalen NATO-CCMS-Studie erarbeitet und über drei Jahre nach werkstoffwissenschaftlichen Gesichtspunkten geprüft. Hierbei erfolgten Tests hinsichtlich Alterungsbeständigkeit, auch unter extremen Feuchte- und UV-Belastungen, Haftungsverhalten auf unterschiedlich korrodierten bzw. vorbehandelten Glassubstraten sowie Schutzwirkung auf sensitiven Modellgläsern unter Extrem- und Praxisbedingungen. Alle bisherigen Erfahrungen sprechen für die gute Eignung des neuen Schutzsystems, dessen Entwicklung gezielt gemäß den Forderungen und Desideraten der Konservatoren und Restaurierungsexperten erfolgte:

- hohe Schutzwirkung durch zusätzliche anorganische Sperrschichten
- optimale Haftung zu Glas und Korrosionsschichten
- optische Qualität entsprechend den Anforderungen
- Reversibilität durch gute Löslichkeit der Lacke
- einfache Applikation
- flexible Anwendbarkeit bei speziellen Problemen.

Nach anschließenden ersten Tests an ausgesuchten mittelalterlichen Originalgläsern, z. B. vom York Minster, in Klimaschrank- und Freilandversuchen, laufen seit 1988 bereits Pilotstudien an verschiedenen Kirchenfenstern im In- und Ausland hinsichtlich einer praxisrelevanten Prüfung in situ. Falls sich das neue Verfahren auch hierbei bewährt, dürfte damit ein weiterer Schritt in Richtung breiter technischer Anwendbarkeit getan sein.