

Tiefenrisskorrosion an historischen Gläsern

**Grundlegende Untersuchungen
zur Klärung von Schadensursachen und dem
Einfluss von Umgebungsbedingungen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Interdisziplinäres Forschungsthema in den Fachbereichen
Archäologie und Chemie

vorgelegt von
KATRIN WITTSTADT

Würzburg 2017

Erstgutachter: Professor Dr. U. Sinn
Zweitgutachter: Professor Dr. M. Steinhart

Tag des Kolloquiums:

INHALTSÜBERSICHT

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2 | GESCHICHTE DES GLASES | |
| 2.1 | Entwicklungsgeschichte | 4 |
| 2.2 | Antike Glasherstellung | 7 |
| 2.2.1 | QUELLENLAGE | 7 |
| 2.2.2 | ROHSTOFFE | 9 |
| 2.2.3 | ZUSAMMENSETZUNG | 14 |
| 2.2.4 | GLASPRODUKTION UND GLASVERARBEITUNG | 15 |
| 2.2.5 | TECHNIKEN DER GLASVERARBEITUNG | 19 |
| 3 | NATURWISSENSCHAFTLICHE BETRACHTUNG VON GLAS | |
| 3.1 | Definition von Glas | 20 |
| 3.2 | Glasstruktur | 22 |
| 3.3 | Glaskorrosion | 24 |
| 3.3.1 | AUFLÖSUNG | 24 |
| 3.3.2 | AUSLAUGUNG | 24 |
| 3.3.3 | GELSCHICHTBILDUNG | 26 |
| 3.3.4 | EINFLUSSFAKTOREN DER GLASKORROSION (BODENLAGERUNG) | 29 |
| 3.3.5 | VERWITTERUNG VON HISTORISCHEN GLÄSERN IN DER ATMOSPHERE | 32 |
| 3.3.6 | ABSCHÄTZUNG DER CHEMISCHEN BESTÄNDIGKEIT VON GLÄSERN | 33 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4 | SCHADENSCHARAKTERISIERUNG | |
| 4.1 | Rissbildungsphänomene an historischen Gläsern | 35 |
| 4.1.1 | RISSDEFINITION UND RISSAUSBREITUNG | 35 |
| 4.1.2 | SCHADENSbilder MIT RISSBILDUNG AN HISTORISCHEN GLÄSERN | 37 |
| 4.1.3 | TIEFENRISSKORROSION | 40 |
| 4.1.3.1 | Regionale und zeitliche Verbreitung | 43 |
| 4.1.3.2 | Mögliche Schadensursachen | 44 |
| 4.2 | Untersuchungs- und Analysemethoden | |
| 4.2.1 | LICHTMIKROSKOPIE | 46 |
| 4.2.2 | SPANNUNGSOPTISCHE MESSUNGEN | 46 |
| 4.2.3 | UV/VIS-SPEKTROSKOPIE | 47 |
| 4.2.4 | ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE VERFAHREN (REM-EDX, TEM) | 48 |
| 4.2.5 | PROBENPRÄPARATION | 50 |
| 4.3 | Schadensuntersuchung an Originalgläsern | |
| 4.3.1 | AUSWAHL DER ORIGINALGLÄSER | 52 |
| 4.3.2 | BESCHREIBUNG DES SCHADENSbildES | 53 |
| 4.3.3 | ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN | 56 |
| 4.3.3.1 | Charakterisierung der Glasoberfläche | 56 |
| 4.3.3.2 | Charakterisierung der Tiefenrisse | 57 |
| 4.3.4 | UNTERSUCHUNG DES SCHADENSFORTSCHRITTES | 66 |
| 4.3.5 | UNTERSUCHUNGEN ZUR GLASZUSAMMENSETZUNG | 67 |
| 4.3.6 | ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 69 |

4.4 Schadenssimulation mit Modellgläsern

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.4.1 | VERWENDETE MODELLGLASSORTEN | 71 |
| 4.4.2 | VERSUCHSABLAUF | 73 |
| 4.4.3 | LABORVERSUCHE | 74 |
| 4.4.3.1 | Visuelle Beurteilung der Schadensbilder an verschiedenen Modellgläsertypen | 74 |
| 4.4.3.2 | Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Schadensverlaufes im REM | 76 |
| 4.4.3.3 | Einfluss ausgewählter Umgebungsparameter auf das Schadensbild | 80 |
| 4.4.3.3.1 | Einfluss von Wasser und wässrigen Lösungen | 80 |
| 4.4.3.3.2 | Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit | 83 |
| 4.4.3.3.3 | Einfluss von Feucht-Trocken-Zyklen | 85 |
| 4.4.3.3.4 | Einfluss der Temperatur | 86 |
| 4.4.3.3.5 | Einfluss der Beschaffenheit der Glasoberfläche | 87 |
| 4.4.3.3.6 | Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit | 90 |
| 4.4.3.3.7 | Variation der Materialstärke | 92 |
| 4.4.3.3.8 | Untersuchung der Eigenspannung | 94 |
| 4.4.4 | ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE | 96 |
| 5 | FAZIT UND AUSBLICK | 98 |
| 6 | LITERATURVERZEICHNIS | 100 |
| 7 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 110 |
| 8 | ANHANG | |
| | Tabellarische Probenübersicht | A1 |
| | Glaszusammensetzungen | A2 |
| | Elementverteilungsbilder (Mapping) | A7 |
| | Untersuchungen des Schadensfortschrittes | A9 |
| | Spannungsoptische Messungen | A12 |
| | Abkürzungsverzeichnis | A17 |
| | Versicherung an Eides Statt | A18 |
| | Lebenslauf | A19 |
| | Danksagung | A20 |

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Glas ist ein Werkstoff, der die Menschen seit Jahrtausenden fasziniert. Kultur- und zeitübergreifende Bewunderung ruft das Glas wegen seiner Transparenz, seines Glanzes und der Farbigkeit hervor, aber auch durch die widersprüchlichen Eigenschaften der Formbarkeit und Festigkeit sowie Zerbrechlichkeit.

In archäologischem Kontext spielt Glas eine bedeutende Rolle, da sich unter anderem daran der Stand der technologischen Entwicklung einer Gesellschaft ableiten lässt. Darüber hinaus widerspiegelt Glas als Gegenstand künstlerischer Gestaltung den Einfluss spezifischer Stilrichtungen und ermöglicht über entsprechende Verbreitungsgebiete zudem auch Aussagen zu Handelswegen und Beziehungen (LIE-99, S. 140-145, HEN-10, AER-00, FRE-02, MUC-04).

Bezüglich des Erhaltungszustandes archäologischer Fundstücke ist Glas vergleichbar mit anderen anorganischen Materialien wie Keramik und Metall, die im Allgemeinen als stabil gelten oder zumindest deutlich stabiler sind als organische Materialien wie Holz, Papier und Leder (HEN-00, BRO-01, POL-08). Man findet antike Gläser aus der Römischen Kaiserzeit, die auf den heutigen Betrachter tatsächlich häufig völlig intakt wirken. Historische Gläser und vor allem archäologische Artefakte zeigen jedoch oft Korrosionserscheinungen, die die Oberfläche und damit die Transparenz des Glasobjektes verändern. Neben Krustenbildung, Lochfraß, Verbräunung, und anderen bekannten Phänomenen (GEI-56, LAM-02, LOP-02, RÖM-02, DAV-03, S. 169-199, GOF-07, S. 134-137) gibt es einige Gläser – darunter sogar sehr repräsentative Ausstellungsobjekte – die ein Schadensbild aufweisen, das der Betrachter als Rissnetz beschreiben würde (Abb. 1-1).

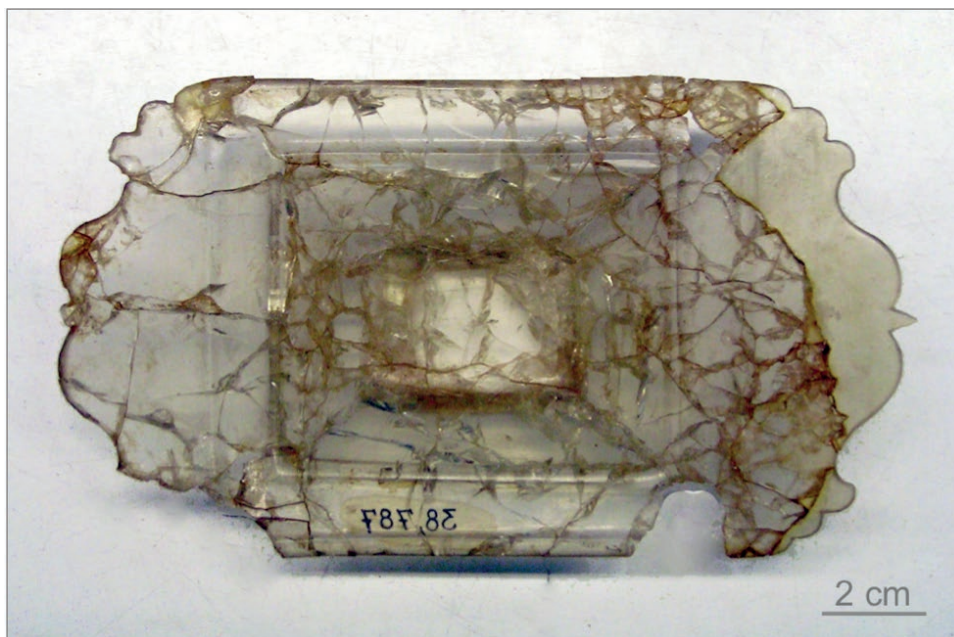


Abb. 1-1: Farbloses Glastablett, Fundort Köln, 3. Jh. n. Chr., bedingt durch ein feinteiliges Rissnetz weist das Objekt einzelne Fehlstellen auf sowie Ergänzungen vor allem im Randbereich, Römisch-Germanisches Museum, Köln, Inv. Nr. RGM 38,787 (Bild: Wittstadt).

Im Gegensatz zum herkömmlichen Glasbruch, bei dem das Objekt in Einzelscherben vorliegt, sind etliche der auf diese Weise geschädigten Gläser trotz der zahlreichen Frakturen vollständig erhalten oder liegen zumindest in größeren Teilstücken vor. Bei vorsichtiger Handhabung zerfallen die Objekte nicht in Einzelscherben, was man bei reiner Betrachtung annehmen würde (Abb. 1-1, 1-2). Letztlich sind diese Gläser jedoch sehr empfindlich gegenüber mechanischen Einflüssen und drohen weiter zu zerfallen.

Neben den vorrangig antiken Gläsern ist ein ähnliches Schadensbild auch an einzelnen Schmuckemails des 17. Jahrhunderts (RIC-98) sowie an Fensterglas des 19. Jahrhunderts zu beobachten (MÜL-03, TOR-97, WIT-09). Vor allem in Depots der Museen und Sammlungen lagern derart geschädigte Glasobjekte, deren Erhaltungszustand häufig bereits fragmentarisch ist, und die in kleinen Teilstücken vorliegen. Ein ausgeprägt kleinteiliges Schadensbild wird auch unter der Bezeichnung „Zuckerglas“ verstanden, da die Größe und Form der Bruchstücke denen des Kristallzuckers ähneln (HUI-08, SCHÖ-12).

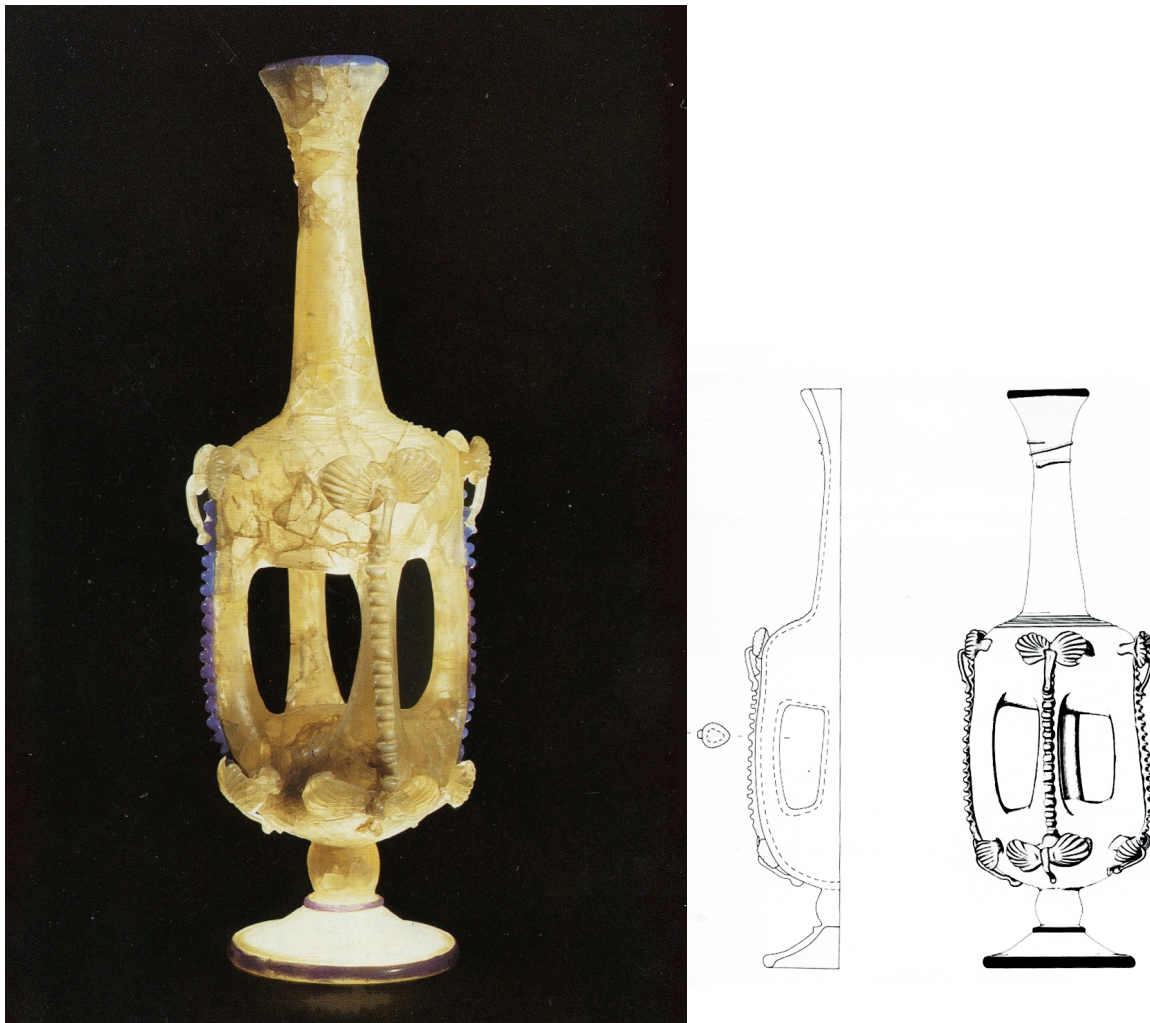


Abb. 1-2: Vierröhrenflasche mit zahlreichen Rissen im Glas, Fotografie links, Zeichnung rechts, 3. Jh. n. Chr., Höhe ca. 26 cm. Römisch-Germanisches Museum, Köln, Inv. Nr. RGM 28.1819 (aus HAR-88, S. 251).

Aufgrund der Fragilität werden die Objekte für eine sichere Lagerung bzw. Ausstellung häufig mit Klebmedien konserviert. Allerdings lassen sich die Konservierungsmaterialien in der Praxis oft nicht oder nur sehr ungenügend in die Risssysteme einbringen, sodass eine Sicherung auf diesem Wege nur begrenzt möglich ist. Viele Objekte können deswegen nicht für die Forschung und als Zeitzeugnis erhalten werden. Dies betrifft sowohl frisch geborgene Objekte als auch Gläser, die bereits lange Zeit in Depots lagern. Letztlich hat die Beobachtung der Restauratoren zu dem Schluss geführt, dass die Risssysteme für die in der Restaurierung verwendeten Kleber zu eng sein müssen. Geeignete niedrig viskose Konsolidierungsmaterialien sind derzeit nicht kommerziell verfügbar.

Empfindliche Gläser, die durch Risse geschädigt sind, fanden bisher kaum Beachtung, obwohl auch qualitätsvolle Einzelobjekte davon betroffen sind. Das bislang wenig erforschte Schadensbild sowie die Schadensmechanismen sollten im Rahmen eines interdisziplinären Forschungsthemas erstmals genauer untersucht werden. Geisteswissenschaftliche Aspekte zur antiken Glasherstellung und material- bzw. naturwissenschaftliche Untersuchungen sind im Zusammenhang zu betrachten.

Um zu einem besseren Verständnis für das Schadensphänomen zu gelangen, sollten ausgewählte Originalgläser mittels instrumenteller Analytik genauer charakterisiert werden. Darüber hinaus waren für die Ursachenanalyse geeignete Modellgläser zu entwickeln, die systematische Reihenuntersuchungen erlaubten. Auf diese Weise sollten im Labor verschiedene Einflussfaktoren, die maßgeblich zur Schadensentwicklung beitragen, gezielt beleuchtet und eindeutig identifiziert werden. Die Übertragung der erzielten Laborergebnisse auf Realproben und Fundumstände stellt einen wichtigen Zusammenhang zwischen Forschung und Praxis her.

Risssysteme als Korrosionsphänomen an historischen Gläsern ist ein Thema, das nur im Kontext von Materialwissenschaft, Archäologie und Restaurierungswissenschaft erschlossen werden kann. Die Erkenntnisse sind für Glaswissenschaftler, Archäologen und Restauratoren gleichermaßen von Interesse.

2 GESCHICHTE DES GLASES

2.1 Entwicklungsgeschichte

Die Glasherstellung geht bis in die mittlere Bronzezeit zurück. Man verstand zu dieser Zeit bereits Holzfeuer mit Temperaturen über 1000 °C zu betreiben, um Tongefäße zu härten und um Metalle aus Erzen zu gewinnen bzw. zu verarbeiten. Diese Temperaturen genügen auch, um ein Glas aus Quarzsand mit Hilfe von *Flussmitteln*¹ zu schmelzen. Erste glasartige Überzüge fanden sich zunächst auf Töpferwaren. Später folgten kleinformatige Schmuckgegenständen aus Glas wie Perlen und Anhänger. Mit dem technischen Fortschritt wandelten sich die Verarbeitungsmöglichkeiten und Anwendungsbereiche des Glases.

Der Ursprung der Glasherstellung ist bis heute nicht restlos geklärt. Die Anfänge sind jedoch in Mesopotamien und Ägypten zu suchen (z. B. WEI-66, S. 13-18, HAR-88, S. 2-4, WED-03, S. 43, Dav-03, S. 16). Während man schriftliche Nachrichten zur Glasherstellung aus vorrömischer Zeit nur aus Mesopotamien kennt, sind die frühesten bekannten Glas-Produktionsstätten in Ägypten ausgegraben worden: im Bereich des Palastes von Amenophis III. (1387-1350 v. Chr.) bei Theben (GED-10, S. 16) und in Tell el-Armana. Amenophis IV. hatte dort die Residenzstadt Achet-Aton (Horizont der Sonnenscheibe) gegründet. Die Stadt wurde nur 30 Jahre lange besiedelt und nach dem Tod des Königs verlassen. Sie gehört jedoch zu einer der best erhaltenen antiken Stadtanlagen Ägyptens mit ungestörter Befundlage (SCHW-03, S. 100, WED-03, S. 37).

Die bronzezeitlichen Glasmacher erkannten bereits, dass sich durch die gezielte Zugabe von Metalloxiden die Farbigkeit des Glases beeinflussen lässt (z. B. WED-03, S. 26-29, GED-10, S. 13-15). Objekte aus Glas waren zunächst kleinformatig und nicht transparent (opak) sowie sehr farbtensiv. Mit farbigem Glas ließen sich begehrte Edelsteine imitieren und es wurde für Perlen, Siegel sowie architektonische Verzierungen verwendet. Zunächst hat man das Glas in Formen gegossen und im kalten Zustand durch Schneidetechniken gestaltet.

Etwa in der Mitte des 2. vorchristlichen Jahrtausends gelang es, das Glas im warmen Zustand zu verarbeiten und sogenannte Sandkerngefäße² herzustellen. Sandkerngefäße verbreiteten sich schnell in Mesopotamien, Ägypten und der gesamten Ägäis. Die warme Bearbeitung von Glas führte weiterhin zu raffinierten Mosaiktechniken (Millefioriglas, Mosaikglas).

¹ Sogenannte Flussmittel dienen zur Erniedrigung des Schmelzpunktes eines Gemenges mit Quarzsand. Reiner Quarz schmilzt erst bei etwa 1720°C, was selbst heute nur unter hohem Aufwand erreicht werden kann.

² Auf einen Metallstab wurde mit Sand bzw. Lehm der spätere Kern/Hohlraum des Gefäßes aufgebracht. Anschließend umwickelte man diesen mit zähflüssigem Glas, bearbeitete die Glasoberfläche und entfernte nach dem Erkalten den innen liegenden Sandkern durch die Öffnung des Gefäßes. Auch andere Methoden, wie das Beschichten des Kerns mit kaltem, pulverisiertem Glas und anschließendem Erhitzen, werden diskutiert (STE-94, S. 28-46).

Die Erfindung der Glasmacherpfeife erfolgte etwa Mitte des 1. vorchristlichen Jahrhunderts, wahrscheinlich in Syrien, und revolutionierte die Glasproduktion. Durch dieses Werkzeug ließen sich Gefäße (Hohlglas) dünnwandig und qualitativ hochwertig durch Blasen herstellen, selbst bei komplizierter Formgebung.³ So erlebte die Glasherstellung mit Beginn der Zeitrechnung einen enormen Aufschwung, vor allem da die Entwicklung der Glasmacherpfeife und die konstruktive Verbesserung der Glasofentechnik eine Produktion in ungekanntem Ausmaße zuließen. Besonders hohes handwerkliches Geschick erforderten insbesondere auch die spätantiken Cameo- und Diatretgläser (Abb. 2-1 und 2-2).⁴



Abb. 2-1: Portlandvase, Cameoglasgefäß, datiert ca. 25 v. Chr., Höhe 24,8 cm, London, British Museum Inv. Nr. GR 1945.9-27.1 (Bild: London, British Museum).



Abb. 2-2: Diatretbecher, 1. Hälfte 4. Jh. n. Chr., Höhe 12,1 cm, Köln, Römisch-Germanisches Museum, Inv. Nr. RGM 60,1 (Bild: Köln, Rheinisches Filmarchiv).

³ Beim Glasblasen wird ein Klumpen geschmolzenen Glases an ein langes Metallrohr oder ein Tonrohr angeheftet (STE-94, S. 81 ff.). Ähnlich einem Luftballon lässt sich durch Blasen eine Glasblase erzeugen. Nach dem Anheften eines Heftesens wird das Glas von der Pfeife abgebrochen und unter weiterem Erwärmen geformt.

⁴ Die Herstellungstechnik ist bislang umstritten. Es gibt zwei Theorien: Glasschnitt oder Press-Gußverfahren (LIE-99).

Glas wurde im römischen Weltreich zum bestimmenden Werkstoff der Haus- und Tischkultur und aufgrund der rationellen Herstellung für breite Bevölkerungsschichten erschwinglich. Luxusgläser ersetzen Tafelgeschirr aus Gold bzw. Silber. Neben gefärbten Gläsern entsprachen vor allen Dingen transparente, farblose Gläser dem Zeitgeschmack⁵ und wurden in Massen- bzw. Serienproduktion hergestellt (z. B. HAR-88). Erstmals wurde auch Flachglas für den Fensterverschluss hergestellt (KOM-09). Das ausgezeichnete Handelsnetz der Römer sowie das Interesse an dem Werkstoff trugen zur raschen Verbreitung des Glases und der Technologie bis in die römischen Provinzen bei.

In der Byzantinischen Kaiserzeit ging der Bedarf an Glaswaren zurück. Ab der 2. Hälfte des 4. Jahrhunderts scheint eine Veränderung in der europäischen Glasproduktion fassbar, die sich sowohl stilistisch als auch in der Farbigkeit äußert. Die Formvielfalt im weströmischen Reich reduziert sich auf gewöhnliches Tafelgeschirr, und die meisten Gläser weisen einen grünen oder braunen Farbton auf (AER-00, HÖP-06). Im byzantinischen Kerngebiet fokussierte sich die Glasherstellung vornehmlich auf die Herstellung von Glasmosaiken (Tessere).

Nach dem Untergang der nahöstlichen Hochkulturen und der Verlagerung des weltpolitischen Gewichtes nach Europa sind durch farbige Fenstergläser und den Einsatz neuer Rohstoffe zur Glasherstellung Innovationen erfolgt. Die Glasherstellung fand im Mittelalter neuen Aufschwung, da eine Massenproduktion als Fensterglas für gotische Kathedralen gefragt war (STR-90). Einige Jahrhunderte später, im 19. Jahrhundert, legten Automatisierung und Industrialisierung der Glasproduktion bzw. -verarbeitung den Grundstein für die moderne Glasindustrie. Der Werkstoff Glas ist heute unter anderem elementarer Bestandteil in Wissenschaft und Technik sowie der modernen Architektur (JEB-76, SCHA-09, BEN-10, SCHA-10).

⁵ PLINIUS DER ÄLTERE schrieb über das Glas: „Man stellt sowohl weißes Glas her als auch (...) Gläser in allen anderen Farben. (...) Das größte Ansehen genießt das weiße, durchsichtige Glas, weil es die größte Ähnlichkeit mit dem Bergkristall (krystallos) hat. Seine Verwendung für Trinkgefäße hat die Metalle Silber und Gold verdrängt.“ (PLI, XXXVI, § 198 f.).

2.2 Antike Glasherstellung

2.2.1 QUELLENLAGE

Bislang existiert nur ein ungenaues Bild über die antike Glasherstellung, da nur sehr wenige schriftliche Angaben überliefert wurden und archäologische Befunde oft schwer auswertbar sind und nur wenige Rückschlüsse zulassen.

Einen umfassenden, thematisch untergliederten Überblick über antike griechische und lateinische Textstellen zum Glas bietet TROWBRIDGE (TRO-28). Die ältesten schriftlichen Anhaltspunkte zu Ofenbau und Glasherstellung geben Texte aus Mittelbabylonischer Zeit um 1700 v. Chr. wieder, die in Tell 'Umar (später Seleucia, Mesopotamien) gefunden wurden (TUR-56). Etwas genauere Angaben lassen sich den Keilschrifttexten auf Tontafeln aus der Bibliothek des neoassyrischen Königs Assurbanipal⁶ (669-627 v. Chr.) entnehmen. Die Informationen sind jedoch schwer zu verstehen, da sich kultische Handlungen und technische Abläufe vermischen. Zudem sind die Tontafeln nur fragmentarisch erhalten und die Mehrdeutigkeit technischer Begriffe erschwert die Übersetzung. Hingegen wird die „Naturalis historia“ von PLINIUS DEM ÄLTEREN (23-79 n. Chr.) als Schriftquelle sehr oft zitiert und auch STRABON (63 v. Chr. - 23 n. Chr.) gibt Auskünfte in der „Geographica“. Aber auch diesen Quellen sind letztlich nur einzelne Aspekte und Hinweise zu entnehmen.

Archäologische Befunde umfassen zum einen die Glasfunde selbst (Gefäße oder Halbzeug) und zum anderen die Reste von Glashütten. Auch Wracks von Handelsschiffen mit Ladung haben zum Verständnis antiker Glasherstellung beigetragen.⁷

Glasfunde werden gewöhnlich im Kontext mit Beifunden datiert, die zeitabhängigen Formen unterworfen sind. Form und Farbe von Glasgefäßen bzw. Schmuck variierten in Abhängigkeit der Herstellbarkeit sowie dem Zeitgeschmack. Häufig lässt die typologische Ausprägung von Glasobjekten in Verbindung mit einer regionalen Verbreitung auf die Existenz einer Glaswerkstatt schließen, auch wenn diese nicht im Befund nachweisbar ist (DRA-06).

Archäologische Befunde zu antiken Glasofenanlagen existieren sowohl im Mittelmeergebiet als auch in den römischen Peripherien (FOY-91, PRI-91, S. 13-69, FRE-99, FRE-00, NEN-00, Gor-00, HÖP-06, BRÜ-06). Allerdings liefern sie oft nur wenige Informationen. Für die unterschiedlichen Stufen der Glasherstellung bzw.

⁶ Fundorte sind in Niniveh am Tigris, in Babylon und in Boğazköy im Hethiterreich (Tur-56, BRI-88, WED-03, S. 42). Die Tontafelbibliothek König Assurbanipals stellt die bedeutendste Sammlung babylonisch-assyrischer Literaturdenkmäler dar. Ein Großteil der etwa 20.000 Fragmente befindet sich im British Museum, London.

⁷ Die Entdeckung von mehreren Schiffswracks, die Rohglas geladen hatten, führte zu der Erkenntnis, dass Glasherstellung und Glasverarbeitung in Altertum und Antike zwei getrennte Handwerksbereiche darstellten. Man ging lange Zeit davon aus, dass das Schmelzen von Glas und die Herstellung von Glaswaren in derselben Hütte erfolgten. Diese Thematik wird von KOMP ausführlich diskutiert (KOM-09, S.109-115).

Weiterverarbeitung sind verschiedene Ofentypen notwendig, die jeweils charakteristische Konstruktionsmerkmale aufweisen. Leider lässt sich der Zweck antiker Glasöfen oft nicht zweifelsfrei bestimmen (SEI-98, KUR-04). Zudem wurde anfallendes Bruchglas einer Glashütte als Rohstoff wieder verwendet, sodass bei Grabungen von Glashütten selten informative Mengen an Produktionsresten bzw. Zwischenprodukten gefunden werden. Im Gegensatz zu Töpfereien sind deswegen kaum Aussagen zum Fertigungsprogramm einzelner Glashütten möglich.

Die bildliche Darstellung eines römischen Glasofens zum Glasblasen (Glasverarbeitung) hat sich auf zwei Öllampen des 1. Jahrhunderts erhalten. Eine der Öllampen wurde in Asseria, Dalmatien, gefunden (Abb. 2-3), die andere stammt aus der Umgebung von Ferrara, Italien (STE-94, S. 82).



Abb. 2-3: Römische Öllampe mit der Darstellung des Glasblasens vor einem Ofen, datiert 1. Jh. n. Chr. (aus STE-94, S. 82).

In den letzten Jahrzehnten haben groß angelegte Reihenuntersuchungen zur Glaszusammensetzung sowie verbesserte Analyseverfahren weitere neue Erkenntnisse geliefert. Ziel dieser Untersuchungen war es, Rückschlüsse auf Rohstoffe bzw. Rohstoffquellen zu ziehen und somit mögliche Handelswege oder lokale Herstellungszentren zu ermitteln.

2.2.2 ROHSTOFFE

Schriftliche Auskünfte über die Glasherstellung gibt PLINIUS DER ÄLTERE im Band XXXVI seiner „Naturalis historia“ (PLI). Es finden sich Hinweise auf Rohstoffquellen, indem Plinius auf den Sand der Flussmündungen des Belus, südlich von Akko, und den des Volturno bei Cumae, nordwestlich von Neapel, verweist (PLI, § 190 f., §194). Zudem gibt er Auskunft über weitere Rohstoffe, wie die Verwendung von: *nitrum* (Natron, Natursoda)⁸, *magnes lapis* ((Magnet-)Braunstein, Magnesit)⁹, *calculi* (glänzende Steinchen), *conchae* (Muscheln) und *fossiles harenae* (gegrabener Sand) (PLI, § 192 f.).

STRABON erwähnt Glasproduktionszentren, die auch bei PLINIUS zu finden sind (STR, Kap. 23; PLI, § 190, § 194):

- Syro-Palestina, die Region um Ptolomais und den Fluss Belus, sowie in Sidon,
- Ägypten, insbesondere die Region um Alexandria,
- Italien (laut STRABON um Rom),
- Gallien, Spanien.

Aus Versuchen experimenteller Archäologie und umfangreichen Analysedaten lassen sich detaillierte Informationen schlussfolgern. Insbesondere die Frage der Rohstoffe zur Glasherstellung ist immer wieder Gegenstand naturwissenschaftlicher Untersuchungen (Bez-75, HEN-85, BRI-99, WED-03). Einigkeit herrscht über prinzipielle Rohstoffe, die im Folgenden genauer erläutert werden. Auf die Funktion der Rohstoffe wird in Kapitel 3.2 genauer eingegangen.

Quarz – Sand

Der größte Bestandteil des Gemenges für die Glasherstellung ist das Mineral Quarz (SiO₂), das sich in Form von Flusssanden ablagert und anreichert. Sand, der außer Quarz nur wenige andere Minerale enthält, eignet sich gut für die Glasherstellung. Verunreinigungen in Form von Spurenelementen haben teils erhebliche Auswirkungen, insbesondere auf die Farbigkeit des Glases (z. B. Dav-03, S. 74).

Prinzipiell scheint Flusssand der beiden antiken Flüsse Belus¹⁰ und Volturno nachweislich gute Voraussetzungen mitzubringen, um mit dem Flussmittel Soda stabile Gläser herstellen zu können. WEDEPOHL schlussfolgert aus Analyseergebnissen, die von BEZBODOROV und BRILL vorliegen, dass diese Sande

⁸ Laut der verwendeten Übersetzung (PLI) wird *nitrum* mit dem Terminus „Natron“ übersetzt. Chemisch gesehen handelt es sich bei Natron um Natriumhydrogencarbonat (Schmelzpunkt ab 50 °C, Zersetzung zu Natriumcarbonat). Praktisch ist das aus mehreren Verbindungen bestehende Naturprodukt *nitrum* jedoch treffender mit „Natursoda“ zu übersetzen, wie es KNOLL vorschlägt (KNO-79).

⁹ Die Übersetzung (PLI) zu „Magnet-Braunstein“ wird im Rahmen der kritischen Nachbearbeitung des Textes im Sinne technischer Plausibilität von KNOLL interpretierend mit „Magnesit“ übersetzt (KNO-79).

¹⁰ Heute nicht mehr schiffbarer Fluss in Israel mit dem Namen „Naman“.

offenbar bereits günstige Mengen an Muschelschalen als stabilisierenden Kalklieferant aufweisen (WED-03, S. 7)¹¹.

Allerdings ist anzumerken, dass die Zusammensetzung des Sandes selbst innerhalb einer Lagerstätte stark variiert und etliche Strand- und Wüstensande nicht über die benötigte Menge an Kalk verfügen (WED-03). Da die antiken Gläser jedoch recht einheitlich zwischen 5 % und 10 % CaO enthalten gehen, einige Autoren von der Verwendung reinen Quarzsandes¹² und einem gesonderten, bewussten Zusatz von Kalk aus (WED-03, S. 7, SIL-06).

Soda – natriumreiche Pflanzenasche bzw. mineralische Soda

Wüsten- und Strandpflanzen an Meeren oder Salzseen werden als salzliebende Halophyten bezeichnet. Im Gegensatz zu anderen Pflanzen enthält die Asche der Halophyten als wichtige Hauptbestandteile Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , Soda) und Calciumcarbonat (CaCO_3 , Kalk) sowie die Nebenbestandteile Magnesiumcarbonat (MgCO_3) und Kaliumcarbonat (K_2CO_3). Das für die Herstellung des Glases notwendige Flussmittel Natrium sowie der Glasstabilisator Calcium sind in den Halophyten also bereits enthalten. Allerdings variieren die Gehalte abhängig von der Pflanzensorte und dem Standort (WED-03, S. 7-9, 175).

WEDEPOHL konnte zeigen, dass eine Schmelze aus reinem Sand mit der Asche geeigneter Pflanzen¹³ im Verhältnis 1:1 ein Glas ergeben kann (sogenanntes Soda-Asche-Glas), das der Zusammensetzung historischer Glasfunde entspricht.

Im Gegensatz zur Halophyten-Pflanzenasche ist mineralische Soda, die auch als Trona (Natriumcarbonat) bezeichnet wird, ein sehr reiner Rohstoff. Trona findet sich mit anderen Salzablagerungen (z. B. dem ebenfalls natriumhaltigen Halit) unter anderem in den Salzseen des Nahen Ostens, wie dem 45 km langen Wadi el Natrun zwischen Kairo und Alexandria. Während der warmen Jahreszeit konnte aufgrund des verdunstungsbedingten Rückgangs des Wasserspiegels Trona als Salzablagerung gesammelt werden.¹⁴

Seit dem 6. vorchristlichen Jahrhundert ist Trona als Glasrohstoff eingesetzt worden und verdrängte zunehmend die Verwendung von pflanzlicher Soda-Asche, wie aus Glasanalysen hervorgeht (WED-03, S. 13). In der römischen Kaiserzeit dominierte fast ausschließlich der Soda-Glastyp rund um das Mittelmeer und selbst in den

¹¹ WEDEPOHL bezieht sich auf BEZ-75 und BRI-99.

¹² Untersuchungen von SILVESTRI deuten darauf hin, dass der benötigte Sand gemahlen und gesiebt wurde, um nur die Quarzkristalle der Glasschmelze zuzuführen. In diesem Fall musste Kalk separat zugeführt werden (SIL-06).

¹³ Salicornia vom Dazkiri-See der Südwest-Türkei, Haloxylon der Jezaziyat-Wüste Irak, Tamariske Nahe der Na`amat-Mündung an der Grenze von Israel zum Libanon.

¹⁴ Die weißen, bis zu 2 cm großen Salzkristalle unterscheiden sich laut WEDEPOHL augenscheinlich von anderen Mineralien, dem grauen Thenardit und den Würfeln des Steinsalzes, die ebenfalls verdunstungsbedingt auskristallisieren (WED-03, S. 12).

entfernten römischen Provinzen. Der Glastyp enthält im Vergleich zum Soda-Asche-Glas deutlich geringere Anteile¹⁵ an Magnesium und Kalium (SAY-61, WED-03, ANA-08). Erst mit der Verbreitung des Islams im 9. Jahrhundert werden Gläser wieder mit dem nächstlichen Rohstoff Soda-Asche hergestellt (FRE-00, WED-03).

Kalk

Bei der Verwendung ausgewählter Pflanzenaschen schien genug Kalk enthalten zu sein, um ein haltbares Glas schmelzen zu können. Durch die Verwendung von Trona musste dem Gemenge für die Glasschmelze jedoch Kalk zugesetzt werden. Wie bereits erläutert, enthalten einige Sande Kalk in ausreichendem Maß. PLINIUS erwähnt jedoch auch die Verwendung von Muschelschalen als Rohstoff zur Glasherstellung (PLI, § 192). Tatsächlich gelang es WEDEPOHL über die Spurenelementanalytik zu belegen, dass Muschelkalk an Stelle sedimentärer Kalkablagerungen in Frage kommt.¹⁶

In der (geisteswissenschaftlichen) Literatur findet sich immer wieder die Behauptung, der Rohstoff Kalk sei in antiken Schriftquellen nicht aufgeführt. Es wird daraus geschlussfolgert, dass der stabilisierende Zusammenhang nicht erkannt wurde. Da Muschelschalen, die als Kalklieferant dienen, bereits von PLINIUS aufgeführt werden, kann dieser Behauptung nicht uneingeschränkt entsprochen werden.¹⁷

¹⁵ Soda-Gläser enthalten mit $\text{MgO} < 1\%$ und $\text{K}_2\text{O} < 1\%$ deutlich geringere Mengen an Magnesium und Kalium als Soda-Asche-Gläser.

¹⁶ Die Höhe der Strontiumkonzentration in Römischen Soda-Kalk-Gläsern deutet auf die Verwendung recht junger Kalke wie in Muschelschalen hin. Bei Verwendung von sedimentären Kalkablagerungen wären deutlich niedrigere Strontiumkonzentrationen zu erwarten gewesen (WED-03, S. 14-15).

¹⁷ Dieser Aspekt wird auch von HENDERSON diskutiert (HEN-85).

Rohstoffvarianten und Glastypen

Für das Schmelzen eines stabilen Glases musste der Einsatz der Rohstoffe gut aufeinander abgestimmt sein. Folgende Rohstoffvarianten waren in der Antike möglich (Tab. 2-1):

Tabelle 2-1: Zusammenstellung von Rohstoffvarianten antiker Gläser (Zusammenstellung nach Angaben von FRE-00 und WED-03).

| Rohstoffkombination | Verwendungsperiode |
|--|---|
| Kalkreicher Sand + mineralische Soda SiO ₂ + CaO Na ₂ O | Soda-Kalk-Glas Römisches und Byzantinisches Reich |
| Kalkarmer Sand + Muscheln + mineralische Soda SiO ₂ CaO Na ₂ O | |
| Kalkarmer Sand + pflanzliche Soda-Asche SiO ₂ CaO + Na ₂ O | Soda-Asche-Glas Mesopotamien, Ägypten, Sassaniden, Islamischer Orient |

Aus späteren Schriftquellen ist bekannt, dass zur Wahrung einer einmal erreichten Güte die Rohstoffquellen nicht verändert wurden.¹⁸ Gleiches ist für die Glasherstellung im Altertum und in der Antike anzunehmen. Der Zugang zu geeigneten Rohstoffen war jedoch abhängig von den weltpolitischen Konstellationen. So ließe sich erklären, dass die benachbarten persischen Sassaniden ihr Glas mit anderen Rohstoffen herstellten als zeitgleich die Römer. Später verbreitete sich mit dem Islam die Verwendung der Soda-Asche Gläser, die vorher von den Sassaniden und bereits lange zuvor in Mesopotamien und Ägypten hergestellt wurden.

Die Laufzeit und Verbreitung der beiden Grundrezepte sind in Abbildung 2-4 veranschaulicht. Der später in Europa bedeutende Holzasche-Glastyp wird der Vollständigkeit halber mit aufgeführt, im Rahmen der Arbeit jedoch nicht besprochen. In Europa findet sich Soda-Kalk-Glas im Mittelalter nur vereinzelt (TOR-97) und wird erst wieder im 19. Jahrhundert in großem Umfang hergestellt.

¹⁸ Dieser Aspekt wird von SCHWEIZER ausführlich dargelegt (SCHW-03).

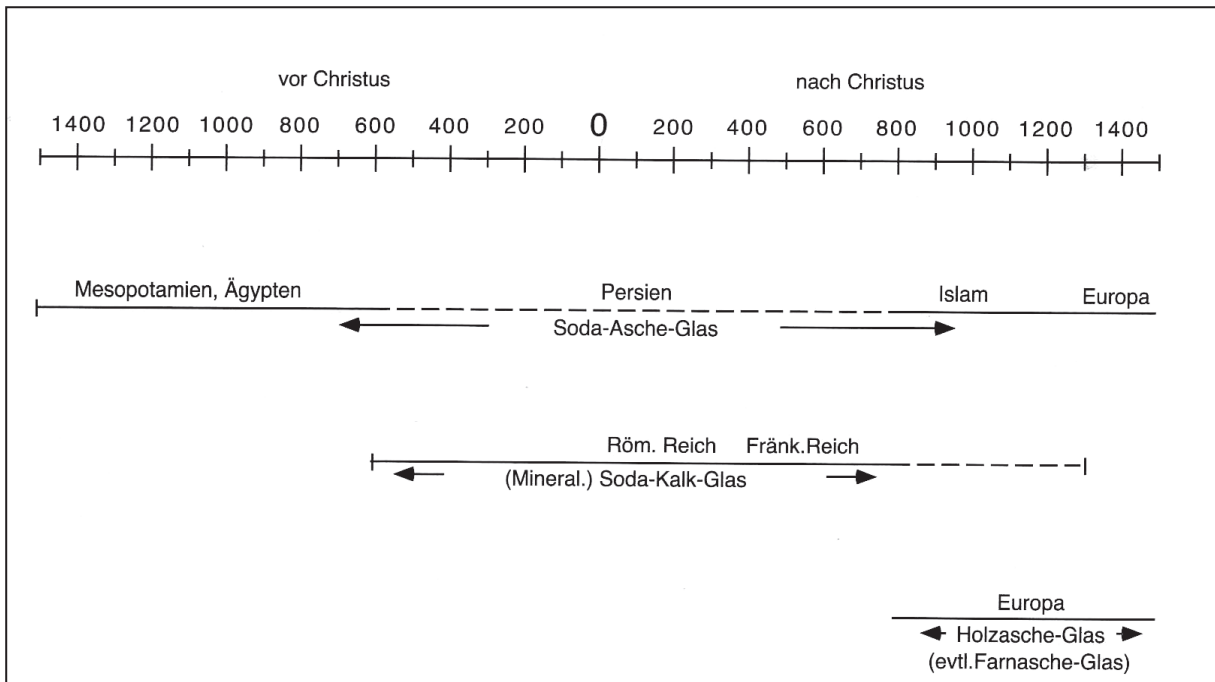


Abb. 2-4: Zeitliche und regionale Verbreitung des Soda-Asche-Glases und des Soda-Kalk-Glases, sowie des späteren Holz-asche-Glases (aus WED-03, S. 142).

2.2.3 ZUSAMMENSETZUNG

Bei den Gläsern des Altertums und der Antike handelt es sich um Gläser des Soda Typs. Neben den Hauptbestandteilen Silicium, Natrium und Calcium sind weitere Elemente bzw. Spurenelemente, wie Aluminium, Eisen, Kalium und Magnesium, in den natürlichen Rohstoffen in leicht variierenden Konzentrationen enthalten und wurden somit unbewusst in die Schmelze eingebracht. Die Farbigkeit des Glases ließ sich durch verschiedene Metalloxide erzielen. Farblose Gläser wurden entweder aus sehr reinen Rohstoffen hergestellt oder sie enthalten zum Teil geringe Spuren an Mangan¹⁹, das zur Entfärbung des Glases dient.

Die Soda-Asche Gläser variieren je nach Rohstoffquelle leicht in der Zusammensetzung, sind aber im Mittel über mehrere Jahrhunderte konstant. Einen noch engeren Zusammensetzungsbereich weisen die römischen Soda-Kalk-Gläser auf, was auf die Verwendung reinerer Rohstoffe zurückzuführen ist (vgl. Kap. 2.2.2).

Die Proportionen von Sand : Soda : Kalk scheinen im Römischen Imperium bei der Gemengezusammenstellung exakt eingehalten worden zu sein. Die mittlere chemische Zusammensetzung der Hauptbestandteile römischer Gläser liegt für Silicium zwischen ca. 66 % und 72 %, für Natriumoxid bei 16-18 % und für Calciumoxid bei 6-8 % (z. B. AER-00, NEN-00, WED-03)²⁰. Feine Unterschiede sind lediglich aus den Neben- und Spurenelementen ersichtlich, die durch Verunreinigungen oder Farbzusätze in die Schmelze eingebracht wurden. Erst ab Mitte des 4. Jahrhunderts nimmt der Anteil an Spurenelementen, wie Eisen, Mangan oder Kupfer, in der Analyse erkennbar zu, was auf vermehrtes Recycling von Glas und/oder die Verwendung weniger reiner Rohstoffe zurückgeführt wird (AER-00, KOM-09, S. 179).

Die Angabe einer mittleren Zusammensetzung suggeriert jedoch eine größere Einheitlichkeit als tatsächlich vorhanden. Bei der Auswertung von Glasanalysedaten ist darüber hinaus zu bedenken, dass vor allem stabile Gläser bis zum heutigen Tag erhalten geblieben sind und für die Analyse zur Verfügung stehen. Aus dem 9. Jahrhundert ist beispielsweise ein Fehlversuch der Glasherstellung bekannt. Für einen nicht weiter bearbeiteten Rohglasblock aus Bet She´arim, nördlich von Haifa, Israel, scheint sowohl Soda-Asche als auch kalkreicher Sand des nahe gelegenen Belus verwendet worden zu sein. Der Glasfund weist doppelt so hohe Gehalte an Calcium auf wie zeitgenössisches Glas der Region. Der Schmelzprozess verlief ungenügend, da Glas dieser veränderten Zusammensetzung höhere Schmelztemperaturen benötigt hätte (FRE-00, S. 70, FRE-99).

¹⁹ Mangandioxid (Braunstein) wird auch als „Glasmacherseife“ bezeichnet. PLINIUS erwähnt als Rohstoff zur Glasherstellung *magnes lapis*, wobei der Begriff unter anderem auch mit „Magnet-Braunstein“ übersetzt wird (PLI, XXXVI, § 192; vgl. auch Kapitel 2.2.2).

²⁰ AERTS bezieht sich auf 250 europäische Gläser des 1. bis 6. Jahrhunderts, NENNA auf 227 europäische Gläser und WEDEPOHL (WED-03, Tab. 5A, S. 178-180) auf 781 Gläser aus Nordafrika, Israel, Griechenland, Europa des 1. bis 5. Jahrhunderts.

2.2.4 GLASPRODUKTION UND GLASVERARBEITUNG

Die Glasproduktion ist ein mehrstufiger Prozess, der sich im Lauf der Zeit gewandelt hat. So sind für die Glasherstellung bzw. Weiterverarbeitung verschiedene Ofentypen notwendig, die jeweils charakteristische Konstruktionsmerkmale²¹ aufweisen. Häufig jedoch lässt sich die Funktion der Öfen aus dem archäologischen Befund nicht mehr eindeutig rekonstruieren (z. B. SEI-98, BRÜ-06). Die Ofentechnologie änderte sich zudem über die Jahrhunderte. So sind für die ägyptische Glasherstellung der Bronzezeit aus Tel el-Armana kleinformatige Tiegel mit einem Fassungsvermögen im Bereich von weniger als einem Liter überliefert (TUR-54a)²². Im Gegensatz dazu verwendete man in der Spätantike im Nahen Osten metergroße Wannenöfen zur Rohglasherstellung tonnenschwerer Glasblöcke (FRE-99, GOR-00).

In jedem Falle mussten die zur Schmelze benötigten Rohstoffe durch gleichmäßiges Mahlen und Mischen sorgfältig aufbereitet werden – „gut gemischt ist halb geschmolzen“ besagt ein alter Glasmacherspruch. Zugefügte Scherben²³, vornehmlich Eigenscherben zur Erhaltung der Gemengereinheit, könnten als Schmelzinitiator und Schmelzbeschleuniger gedient haben, um die Schmelzzeit zu verkürzen. In einem Schmelzgefäß reagieren die Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen ca. 700 °C bis 900 °C miteinander. Wird diese Vorstufe zur Glasschmelze abgekühlt, spricht man vom Zwischenprodukt der Fritte²⁴ (zusammengesinterte Silicate).

Der eigentliche Schmelzprozess findet bei Temperaturen über 1000 °C statt.²⁵ Diese Schmelzbedingungen müssen etliche Stunden bis Tage gehalten werden, damit sich die Schmelze über längere Zeit homogenisiert. Anschließend erfolgt ein Herunterkühlen auf die Verarbeitungstemperatur von ca. 900°C bis 700 °C oder aber ein vollständiges Abkühlen, um unverarbeitetes Rohglas zu erhalten (Tab. 2-2).

²¹ Eine ausführliche Beschreibung verschiedener Ofentypen findet sich bei SEIBEL (SEI-98).

²² Turner bezieht sich in seinen Ausführungen auf die Berichte des Gräbers E. W. Flinders Petrie (M. W. Flinders Petri: *Tell el-Armana*. London : Methuen & Co., 1894)

²³ Laut SEIBEL gab es im alten Rom einen blühenden Scherbenhandel (SEI-98, S. 25). Auch WEDEPHOL erwähnt ein bei Serçe Limani an der anatolischen Südküste geborgenes Schiffswrack des ersten nachchristlichen Jahrtausends, das mehrere Tonnen Glasbruch geladen hatte (WED-03, S. 2).

²⁴ Der Begriff „Fritte“ kann mehrere Bedeutungen haben. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Fritte als zusammengesintertes Zwischenprodukt der Glasherstellung verstanden. Gemengebestandteile, die während des Sinterns nicht aufgenommen wurden, lagerten sich oberflächlich als schaumartige Schicht ab. Diese wurde vor dem eigentlichen Schmelzprozess entfernt (GED-10, S. 12).

²⁵ Durch die Untersuchung und Nachstellung ägyptischer Glashäfen (Schmelzgefäße), die auf etwa 1370 v. Chr. datiert werden, ließen sich Schmelztemperaturen von max. 1100 °C rekonstruieren (WED-03, S. 37; TUR-54a).

Tabelle 2-2: Stufen der Glasschmelze bezogen auf antike Gläser (Zusammenstellung nach WED-03).

| Temperatur | Prozesse | Funktion |
|----------------------------|--|--|
| Erwärmung auf 700 - 900 °C | Reaktion der Flussmittel (Alkalien) mit dem Quarzsand unter Gasentwicklung | „Fritten“ |
| Erwärmung auf ca. 1100 °C | Dünnflüssige Schmelze, Absinken ungeschmolzener Sandkörner, Aufsteigen von Gasperlen (Gispen) und Verunreinigungen (Glasgalle) | Homogenisierung/ Reinigung der Schmelze |
| Abkühlung auf 900 - 700 °C | Verarbeitungstemperatur von Weißglut bis Rotglut, Probennahme zur Qualitätskontrolle (Homogenität, Gispenfreiheit) | Verarbeitung als Rohglas- oder Glasprodukt |

Das Schmelzen von Glas könnte in der antiken Welt sowohl zweistufig über das Frittstadium als auch in einem Arbeitsschritt²⁶ erfolgt sein. Das Zwischenprodukt der Fritte konnte gehandelt und gelagert werden. Auch PLINIUS erwähnt die Mehrstufigkeit des Glasherstellungsprozesses.²⁷ Der notwendige Schmelzprozess und die Weiterverarbeitung zu Glas ließen sich durch den Ausgangsstoff der Fritte deutlich verkürzen. Man geht davon aus, dass die Assyrer und Ägypter ihr Glas über das Frittstadium herstellten, indem sie die zerkleinerte Fritte in einem anderen Ofen-Hafen zu Glas schmelzen ließen (WED-03, S. 45).

Es gibt auch Belege dafür, dass Rohglas in Form von Brocken, Krümeln oder Platten gehandelt wurde (HÖP-06²⁸, SEI-98²⁹). Bei der Verwendung von Rohglas als Ausgangsprodukt entfiel der Schmelzprozess beim zweiten Aufwärmprozess, und das Glas musste lediglich auf die Verarbeitungstemperatur erhitzt werden.

Im Gegensatz zur europäischen mittelalterlichen Glastechnologie und der heutigen Praxis geht man davon aus, dass die Herstellung und Verarbeitung von Glas zwei eigenständige Handwerkszweige darstellten, die räumlich getrennt voneinander

²⁶ P. NICHOLSEN und C. JACKSON bildeten auf der Grundlage archäologischer Befunde von Armana vor Ort einen Glasofen nach, mit dem sich ein Glas einstufig erschmelzen ließ (WED-03, S. 37).

²⁷ PLINIUS, XXXVI, § 193 f.: „Aus der Rohmasse schmilzt man das Glas erneut in den Hütten, färbt und formt es ...“ und an anderer Stelle heißt es „... und gießt ihn [das Gemenge, K. W.] nach dem Schmelzen in andere Öfen über. Dort bildet sich eine Masse, die man *hammonitrum* nennt; sie wird erneut geschmolzen, und so entsteht schließlich das reine Glas und die Rohmasse für weißes Glas.“

²⁸ HÖPKEN erwähnt ein Glasdepot im Flottenlager Köln-Alteburg.

²⁹ Im Bonner Legionslager fand sich ein farbloser gegossener Glasblock von 998 Gramm (Inv. Nr. 745447 LVR-LandesMuseum Bonn), der als importiertes Rohglas interpretiert wurde (SEI-98, S. 123).

arbeiteten.³⁰ Man unterscheidet zwischen sogenannten Primärglashütten, die unverarbeitetes Rohglas herstellten, und Sekundärglashütten, die Rohglas bezogen und dies verarbeiteten.

Während für die Standorte der Primärwerkstätten vor allem die Verfügbarkeit von Rohstoffen und Brennmaterial ausschlaggebend gewesen sein wird, sind es für die Sekundärhütten vermutlich das Vorhandensein von Brennmaterial sowie der Bedarf an Glaswaren gewesen. Wie bereits erwähnt, ist die Unterscheidung der Hütten im archäologischen Befund nur sehr selten möglich, und man hat in der Glasforschung aufgrund der geringen Befundlage bislang nur ein sehr ungenaues Bild über die Organisation der Glasproduktion.

Die enorm gesteigerte Produktionsleistung während der Römischen Kaiserzeit in Verbindung mit der weiten Verbreitung der Glaswaren eines als sehr einheitlich³¹ geltenden Zusammensetzungsbereiches (WED-03, DRA-06, FRE-00, AER-00, NEN-00, KOM-09) führte zu folgenden Schlussfolgerungen für die Glasherstellung:

- Entweder versorgten einzelne Primärwerkstätten in den Provinzen Ägyptens und/oder Syriens und Palästinas die im gesamten Reich verbreiteten Sekundärwerkstätten mit Rohglas zur Weiterverarbeitung.
- Oder die Glasrezeptur war allgemein verbreitet und Rohglas wurde in vergleichsweise geringerem Umfang in mehreren Regionen hergestellt.

Die Herstellung von Rohglas in großem Umfang ist durch Ofenreste nur für den Raum Israel sowie Ägypten belegt.³² Zur Veranschaulichung der Produktionsleistung soll ein byzantinisch-frühislamischer Glasfund aus der Nähe von Beth She´arim angeführt werden. Es handelt sich um einen 9 Tonnen schweren Glasblock mit den Maßen 3,4 m x 1,95 m x 0,45 m, aus dem sich schätzungsweise 1 Mio. Gläser von je ca. 150 Gramm hätten fertigen lassen (FRE-00). Die Glashütte in Bet Eli´ezer besaß laut FREESTONE 17 Öfen, wobei sich mit jedem eine vergleichbar große Menge wie der genannte Glasblock schmelzen ließ. Derartige Belege für die Herstellung von Glas fehlen für die römischen Peripherien über den Nahen Osten hinaus. Allerdings ist anzumerken, dass alle bislang geborgenen Primärglashütten frühestens in die Spätantike datieren und Belege für eine frühere Produktion nicht verfügbar sind.

In den römischen Provinzen Europas sind zahlreiche Glashütten mit kleinhandwerklichem Charakter geborgen worden. Von einigen Autoren wird

³⁰ Dieser Sachverhalt ist mehrere Jahrzehnte kontrovers diskutiert worden. Eine Schilderung des Erkenntnisweges findet sich bei KOMP (KOM-09).

³¹ Das betrifft insbesondere die Haupt- und Nebenelemente. Feinere Unterscheidungen finden sich lediglich in den Spurenelementen.

³² Für die Levante bzw. den Syro-Palästinensischen Raum werden Primärglaswerkstätten in Bet Eli´ezer sowie Apollonia/Arsuf für das 6./7. Jahrhundert belegt sowie in Bet She´arim, welche auf das 9. Jahrhundert datiert wird (GOR-00, FRE-00). In Ägypten sind als Primärglaswerkstätten angesprochen worden: Merea und Taposiris Magna am Lake Maryut sowie Zakik und Beni Salama im Wadi Natrun (NEN-00). Da die Stätten bislang nicht systematisch ergraben wurden, wird die Datierung vorläufig als griechisch-römisch angegeben.

geschlussfolgert, dass es sich um reine Verarbeitungshütten handelt (SEI-98, S. 78, FRE-00, AER-00). In diesen Sekundärglashütten ist importiertes Rohglas wieder geschmolzen und bei Bedarf gefärbt worden, um es anschließend zu Produkten zu verarbeiten.

Andererseits wäre statt des Rohglases auch der Import von Rohstoffen, insbesondere Soda³³ aus dem nahen Osten, denkbar oder aber die Verwendung geeigneter lokaler Rohstoffe zur Glasherstellung vor Ort. WEDEPOHL zeigt durch Spurenelementanalytik und Isotopenvergleiche von Gläsern des Hambacher Forstes mit lokalen Rohstoffquellen, dass durchaus auch in der römischen Peripherie Glas mit dem engen Zusammensetzungsbereich hergestellt hätte werden können (WED-03, S. 66 ff.). Auch KOMP schlussfolgert auf Grundlage der Spurenelementanalytik von 272 römischem (Fenster-)Glasfragmenten Mitteleuropas, dass eine lokale Rohglasherstellung außerhalb des Nahen Ostens sehr wahrscheinlich ist (KOM-09, S. 163, 205).

³³ Soda wirkt sehr korrosiv, wenn es nass wird, und ist somit schlecht transportier- und handelbar. Zudem besteht die Notwendigkeit, Rohstoffquellen für Silicium und Calcium ähnlicher Reinheit im gesamten Imperium zu finden (z. B. AER-00).

2.2.5 TECHNIKEN DER GLASVERARBEITUNG

Objekte aus Glas herzustellen und zu verzieren, konnte auf unterschiedlichem Weg erfolgen. Wie bereits eingangs erwähnt, kamen im Laufe der Zeit immer neue Glasbearbeitungstechnologien hinzu. Über einige Herstellungsverfahren herrscht bis heute Uneinigkeit, da signifikante Spuren der Bearbeitung nur selten zu finden sind. Für ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien sowie Techniken sei auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. DAV-03, LIE-99, STE-94, KAU-10).

Prinzipiell kann Glas „kalt“ oder „warm“ bearbeitet werden. In vielen Fällen wurden beide Techniken miteinander kombiniert.³⁴

Kalte Bearbeitungstechnologien umfassen beispielsweise das Schneiden, Bohren, Schleifen und Polieren von erkaltetem Glas. In diesem Fall erfolgte mit geeigneten Werkzeugen ein mechanischer Abtrag des Glases, was in der Regel mehr oder weniger tiefe Defekte (Kratzer) in der Glasoberfläche erzeugte. Die chemisch sehr stabile *Feuerpolitur* – die herstellungsbedingte äußere Glashaut – wird dabei entfernt.

Bei der warmen Glasbearbeitung wird die noch heiße, zähflüssige Glasschmelze verarbeitet, was andere geeignete Werkzeuge erfordert. Hierzu gehören Techniken wie Gießen, Absenken, Wickeln oder Blasen. In diesen Fällen bleibt die Feuerpolitur erhalten. Bearbeitungsspuren der Werkzeuge sind in der Regel nicht erkennbar. Häufig wurden mundgeblasene Objekte nachträglich kalt bearbeitet und beispielsweise mit Schliffrillen verziert.

Da im Rahmen der Arbeit auch Teilstücke von Glasmalereien verwendet wurden, sei der Vollständigkeit halber auch auf die Technik des Glasmalens verwiesen. Die Malschicht aus niedrig schmelzendem Glaspulver, das mit färbenden Metalloxiden versetzt ist, wird im kalten Zustand aufgebracht und durch eine Erwärmung auf etwas über 600 °C dauerhaft fixiert (z. B. DAV-03, S. 130-133, STR-90, S. 89-98).

³⁴ Auch PLINIUS erwähnt sowohl warme als auch kalte Bearbeitungstechnologien: „Aus der Rohmasse schmilzt man das Glas erneut in den Hütten, färbt und formt es teils durch Blasen, teils durch Bearbeitung auf der Drehscheibe, teils durch ziselieren, wie beim Silber.“ (PLI, XXXVI, § 193).

3 NATURWISSENSCHAFTLICHE BETRACHTUNG VON GLAS

3.1 Definition von Glas

Glas ist ein Schmelzprodukt, das ohne Kristallisation erstarrt. Unter physikalisch-chemischen Gesichtspunkten spricht man auch von einer eingefrorenen, unterkühlten Flüssigkeit (SCHO-77, S. 3-5). Als amorphes Material verhält sich Glas anders als kristalline Stoffe.

Kristallisation findet während des Abkühlens einer Schmelze bei Erreichen des Schmelzpunktes T_s statt, wobei sich die Moleküle aus der Unregelmäßigkeit des flüssigen Zustandes nun regelmäßig (kristallin) zu einander anordnen. Neben der Verfestigung bzw. Erstarrung geht dies mit einer deutlichen Volumenverringerung einher (Abb. 3-1). Der Prozess der Kristallisation setzt Verbindungen mit hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten voraus oder ein hinreichend langsames Abkühlen.

Glas ist hingegen durch sehr niedrige Kristallisationsgeschwindigkeiten charakterisiert. Beim Abkühlen einer Glasschmelze unterbleibt eine regelmäßige Anordnung. Die ungeordnete Struktur des flüssigen Zustandes wird durch die Zunahme der Viskosität als *unterkühlte Flüssigkeit* eingefroren. Glas hat keinen scharfen Erstarrungspunkt sondern einen Erstarrungsbereich. Der sogenannte Transformationstemperaturbereich T_g stellt den Übergang zwischen Schmelze und Feststoff dar (Abb. 3-1).

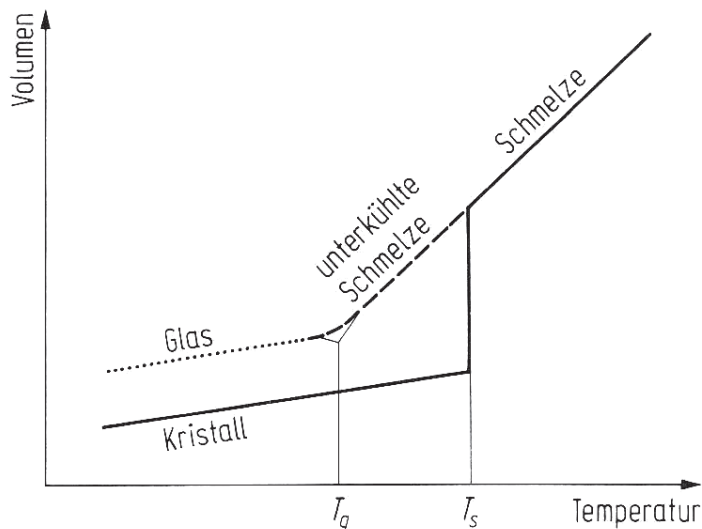


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens (aus SCHO-77, S. 4).

Während sich die Metallschmelze durch Kristallisation schlagartig verfestigt, lässt sich Glas unter Zunahme der Viskosität auf den sogenannten Verarbeitungsbereich V_b unterkühlen. Bei antiken Gläsern handelt es sich aufgrund des langen Verarbeitungsbereiches zwischen etwa 900 °C bis 700 °C um ein *langes Glas*. In diesem Zustand kann es frei geformt werden. Die letztlich erhaltene Form wird erst durch Unterschreiten des T_g bei etwa 500 °C fixiert (VOG-79, S. 50-52, BRI-62, WED-03, S. 1, 3).

Der Abkühlprozess nach der Formgebung muss gezielt langsam erfolgen, um so genannte Kühlspannungen zu vermeiden (Tempern). Der Entspannungstemperaturbereich für Soda-Kalk-Gläser liegt etwa zwischen 510 °C und 470 °C (POL-08, S. 150-152). Ziel ist es, das Glas so langsam abzukühlen, dass die Glasoberfläche und das Innere des Glases ohne wesentliche Temperaturunterschiede gleichmäßig abkühlen (SCHO-77, S. 230 f.). Andernfalls entstehen Spannungen zwischen der schnell abgekühlten Glasoberfläche und dem langsamer gekühlten Glasinneren, wodurch diese Gläser unter anderem eine erhöhte Bruchanfälligkeit aufweisen und von allein reißen oder zerspringen können. Lediglich eine definiert schnelle Abkühlung kann zur technischen Härtung von Glas genutzt werden (JEB-80, S. 46 ff.).

3.2 Glasstruktur

Wie bereits erläutert, ist der amorphe Zustand des Glases durch eine ungeordnete Struktur gekennzeichnet. Auf dieser Annahme basierend entwickelte 1932 ZACHARIASEN eine Netzwerkhypothese, die auch heute noch ihre Gültigkeit hat.³⁵ Demzufolge liegen die grundlegenden Bausteine in Form von SiO_4 -Tetraedern vor (Abb. 3-2a). Nur in einem SiO_2 -Kristall, wie beim Mineral Quarz, sind diese in einer regelmäßigen Gitterstruktur angeordnet (Abb. 3-2b). Bindungszustände im Glas sind ähnlich denen einer kristallinen Struktur, wobei allerdings ein unregelmäßiges dreidimensionales Netzwerk vorliegt. In Abbildung 3-2c ist dieser Aspekt für ein Glas als zweidimensionale³⁶ Darstellung veranschaulicht. Die Tetraeder sind über Siloxan-Bindungen mit einander verbunden.

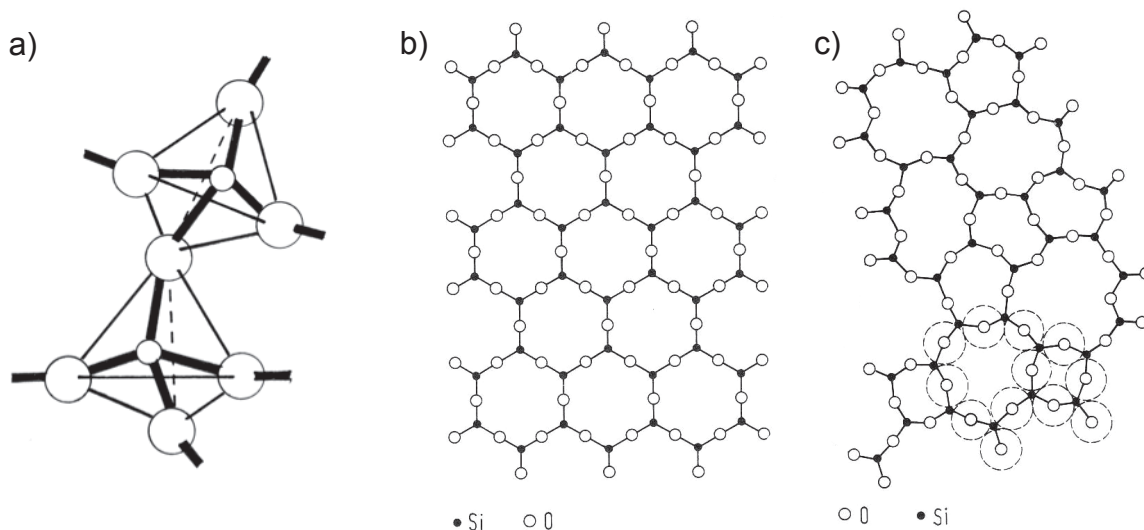


Abb. 3-2: a) Dreidimensionale Darstellung von zwei SiO_4 -Tetraedern, die über Siloxan-Bindungen verbunden sind, b) Zweidimensionale Darstellung eines kristallinen, regelmäßigen SiO_2 -Gitters, c) Ein unregelmäßiges SiO_2 -Netzwerk; gestrichelt dargestellt ist der wirkliche, relative Platzbedarf der Sauerstoffe. (Bild: a) Wittstadt, b) und c) SCHO-77, S. 6).

Das dreidimensionale Netzwerk kann von verschiedenen Oxiden gebildet werden, die entsprechend ihrer Funktion auch als *Netzwerkbildner* bezeichnet werden. Für historische Gläser ist Siliciumdioxid (SiO_2) der wichtigste Netzwerkbildner.

³⁵ Weitere Theorien zur Glasstruktur sowie den Einflüssen verschiedener Oxide finden sich auch bei SCHO-77 und VOG-79.

³⁶ Für die Anschaulichkeit der Darstellung ist auf die darüber und darunter liegenden Ebenen verzichtet worden. Die jeweils vierte Valenz des Siliciums (Bindung zum vierten Sauerstoff) würde nach oben oder unten aus der Zeichenebene herausragen.

Ebenfalls Bestandteil historischer Gläser sind sogenannte *Netzwerkwandler*, die das silicatische Netzwerk unterbrechen und auflockern (Abb. 3-3). Die Zugabe von Netzwerkwandlern führt zur Erniedrigung des Schmelzpunktes bei der Glasherstellung.³⁷ Netzwerkwandler sind Alkalien, wie Natrium (Na^+) und Kalium (K^+), sowie Erdalkalien, wie beispielsweise Calcium (Ca^{2+}). Netzwerkwandler werden über Ionenbindungen in die Glasstruktur eingebaut. Erdalkali-Ionen sind durch ihre zweifach positive Ladung „fester“ in das Netzwerk eingebunden und dienen als *Netzwerkstabilisatoren*.

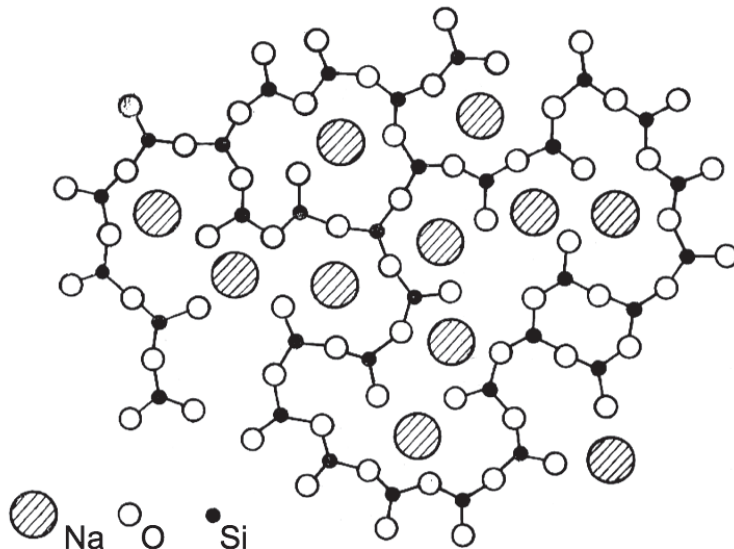


Abb. 3-3: Anordnung der Atome und Ionen in einem Natronsilicatglas: die Natrium-Ionen sind durch Ionenbindungen in die größeren Hohlräume eingebaut. (aus: VOG-79, S. 64).

Die sogenannten *Zwischenoxide* stellen eine dritte Gruppe an Glasbestandteilen dar. Je nach Zusammensetzung des Glases können sie die Funktion von Netzwerkbildnern oder Netzwerkwandlern übernehmen. Zwischenoxide sind beispielsweise Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Bleioxid.

Die Farbigkeit des Glases wird durch Metalloxide, beispielsweise von Kupfer, Eisen oder Kobalt erzeugt, die ebenfalls in das Glasnetzwerk eingebaut sind. Je nach Ofenatmosphäre (oxidierend oder reduzierend) lassen sich verschiedene transparente bzw. opake Farbtöne herstellen. Eine detaillierte Übersicht über die Vielzahl der bereits in der Antike gebräuchlichen Metalloxide gibt unter anderem WEDEPOHL (WED-03, S. 28).

³⁷ Reines Silicium, das als natürlich vorkommender Quarzsand abgebaut werden kann, schmilzt bei ca. 1720 °C. Diese Temperaturen waren mit der historisch verfügbaren Ofentechnologie nicht erreichbar.

3.3 Glaskorrosion

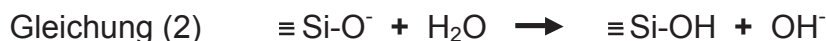
Nur wenige historische Gläser zeigen heute noch einen intakten Erhaltungszustand. Zumeist haben Korrosionsprozesse das Glas verändert. Unter Glaskorrosion versteht man die Reaktionen von Glas mit wässrigen Lösungen bzw. feuchter Atmosphäre (Verwitterung). Die Korrosion ist ein sehr komplexer Prozess, der von verschiedenen Einflussgrößen abhängt. Prinzipiell unterscheidet man den Mechanismus der Auflösung und den der Auslaugung. Beide Prozesse laufen in der Regel parallel ab und können sich gegenseitig beeinflussen.

3.3.1 AUFLÖSUNG

Bei der Auflösung wird das silicatische Netzwerk direkt angegriffen, indem die Si-O-Si Brücken durch Angriff von Hydroxidionen (OH^-) aufgebrochen werden:



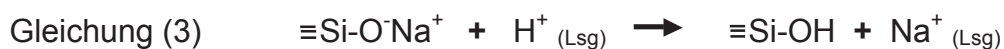
Durch weitere Reaktionen der entstandenen Si-O^- Gruppen mit Wasser (H_2O) entstehen erneut Hydroxidionen:



Aus einer Si-O-Si Bindung im Glas bilden sich durch den wässrigen alkalischen Angriff Silanol-Gruppen. Das Hydroxidion (OH^-) wirkt hierbei katalytisch, das heißt es steht nach der Reaktion wieder zur Verfügung. Im Verlauf der Auflösung erfolgt ein stetiger Abtrag der Glasoberfläche nach einem linearen Zeitgesetz (SCHO-77b). Auflösung ist der vorherrschende Prozess in stark alkalischem Milieu.

3.3.2 AUSLAUGUNG

Bei sauren und leicht alkalischen Umgebungsbedingungen dominiert die selektive Auslaugung von Netzwerkwanderionen (vor allem Na^+ , K^+ und Ca^+). Dabei findet ein Austausch der mobilen Netzwerkwanderer gegen H^+ -Protonen³⁸ statt:



Die eigentliche Reaktion bei der Auslaugung findet zwischen Kernglas und Auslaugungszone statt. Wasser diffundiert durch die Auslaugungszone zum Kernglas und Alkali-Ionen entgegengesetzt in Richtung Umgebungsmedium.

³⁸ Im wässrigen Milieu liegt H^+ (Proton) als Hydroniumion H_3O^+ vor.

Die Auslaugungsrate von Natriumoxid ist unter anderem für den drei-komponentigen Glastype³⁹ SLS 25.5 untersucht worden (ELS-72). Die Zusammensetzung dieses Glases ähnelt der von antiken Gläsern. Im Versuch zeigte sich, dass die Auslaugungsrate über einen Bereich von pH 1 bis pH 9 annähernd konstant ist und ab pH > 9 deutlich sinkt (Abb. 3-4).

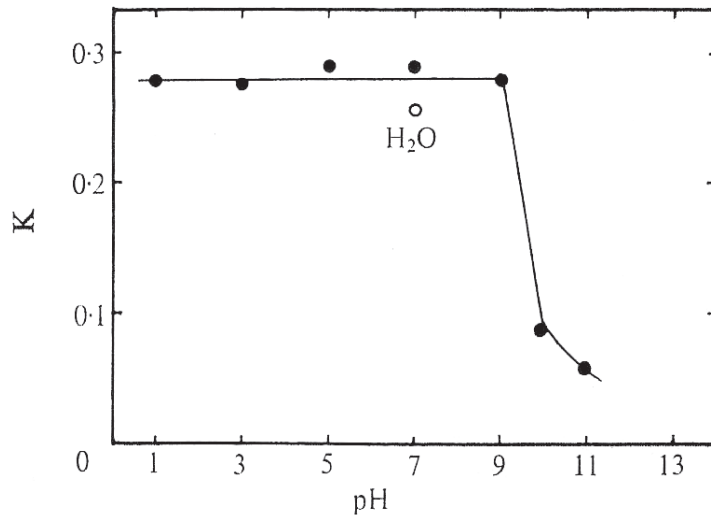


Abb. 3-4: pH-Wert abhängige Auslaugungsrate K von Natriumoxid [$\text{mg (g Glas} \cdot \sqrt{\text{min}})^{-1}$] bei 35°C für den Glastype SLS 25.5 (aus ELS-72, Abb. 11).

Neben den genannten Prozessen während der Auslaugung bzw. der Auflösung kann eine weitere Reaktion stattfinden. Die entsprechend der Gleichungen (1), (2) oder (3) entstandenen Silanolgruppen können sich durch Kondensationsreaktionen zurückbilden:



Dieser Reaktionsmechanismus ist im Zusammenhang mit der Korrosion historischer Gläser jedoch weniger bedeutend als die vorher genannten.

³⁹ Zusammensetzung des verwendeten Glases (mol%): $\text{SiO}_2 = 70$, $\text{Na}_2\text{O} = 25$, $\text{CaO} = 5$ (ELS-72).

3.3.3 GELSCHICHTBILDUNG

Durch den selektiven Austausch von Netzwerkwandlern gegen Wasser entsteht eine Auslaugungszone, die auch als *Gelschicht* bezeichnet wird. Sie verfügt über andere chemische und physikalische Eigenschaften als das Kernglas.

Das Maß der Auslaugung hängt stark von der Struktur und Zusammensetzung der Gläser ab. Je lockerer die Struktur und die Bindung der Netzwerkwanderionen sind, umso stärker kann die Auslaugung stattfinden. Untersuchungen historischer Gläser zeigen, dass oberflächliche Gelschichten bis zu 20 Gew.% Wasser enthalten können (MÜL-95, VER-98, BEL-10). An binären Natron- und Kalisilicatgläsern zeigte sich im Bereich der oberflächlichen Gelschicht eine Entmischung bzw. Phasentrennung in eine wasserreiche und eine SiO_2 -reiche Phase.⁴⁰ Dabei bildete die wasserreiche Tröpfchenphase⁴¹ mit zunehmender Auslaugung eine zusammenhängende porenartige Struktur mit Porendurchmessern von ca. 30 nm aus (BUN-84, TOM-83).

Die Gelschicht kann eine Barrierefunktion gegen fortschreitende Korrosionsprozesse übernehmen. Dieser Zusammenhang wurde aus der Untersuchung von Originalgläsern geschlussfolgert (MÜL-05, RÖM-99a) und ließ sich letztlich auch im Laborversuch nachstellen (HEN-78, CLA-92, RÖM-04, BEL-10). Die Klassifizierung von korrodierten Glasoberflächen in sechs Typen belegt jedoch ein unterschiedliches Schutzpotential der Gelschicht gegenüber fortschreitenden Korrosionsprozessen (CLA-79, HEN-78). Drei der sechs Typen können an historischen Gläsern vorgefunden werden (DAV-03, S. 195 f.) und sind in Abbildung 3-5 wiedergegeben.

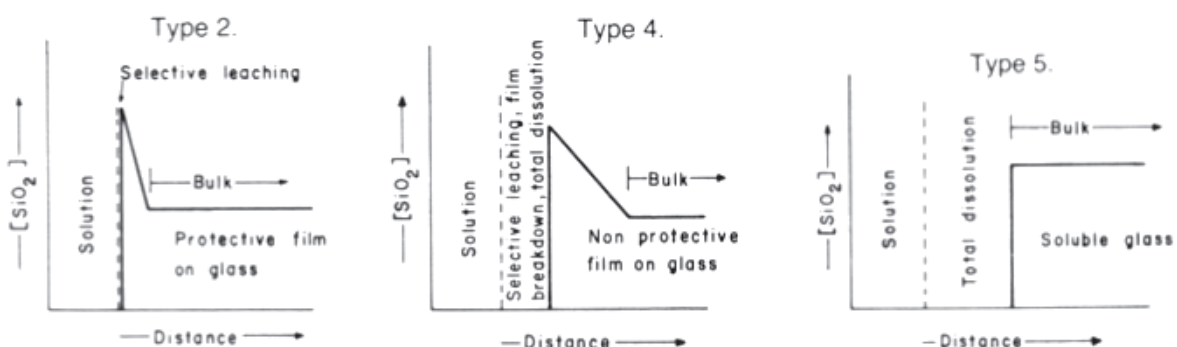


Abb. 3-5: Klassifizierung korrodierten Glasoberflächen: „Type 2“ bildet eine an Alkalien verarmte siliciumreiche Schicht an der Glasoberfläche, die das Kernglas schützt, stabiler Glastype; „Type 4“ bildet ebenfalls eine an Alkalien verarmte siliciumreiche Oberflächenschicht aus, die jedoch nicht vor weiterer Auslaugung bzw. Auflösung des Si-Netzwerkes zu schützen vermag; „Type 5“ reagiert unter Auslaugung und Netzwerkauflösung, womit ein kontinuierlicher Verlust an Glassubstanz verbunden ist. (aus CLA-79, S. 66).

⁴⁰ Bei einer Entmischung bzw. Phasenbildung trennen sich im Glas Bereiche von einander ab, die untereinander unterschiedliche physikalische bzw. chemische Eigenschaften aufweisen, aber in sich wiederum homogen sind.

⁴¹ Die Bezeichnung „Tröpfchenphase“ bezieht sich auf die annähernd runde Form der entmischten Phase. Die Phasenseparation erfolgt über Keimbildung und anschließendes Keimwachstum. (VOG-79).

Eine oberflächliche Gelschicht ist zunächst visuell nicht wahrnehmbar. Sie reagiert jedoch empfindlich auf Veränderungen der Umgebungsfeuchte mit der Abgabe bzw. Aufnahme von Wasser, was zu Schrumpfungs- und Schwellungsprozessen führt. Dadurch entstehen Spannungen, die über die Bildung von mikroskopisch feinen Rissen abgebaut werden. Die Bildung von unterschiedlichen Rissen in der Gelschicht in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen lässt sich durch die Auslaugung mit anschließender Trocknung des Modellglases M1,0⁴² verdeutlichen (Abb. 3-6). In der Folge der Rissbildung verändert sich das Erscheinungsbild des Glases, in dem es nicht mehr transparent sondern matt aussieht.

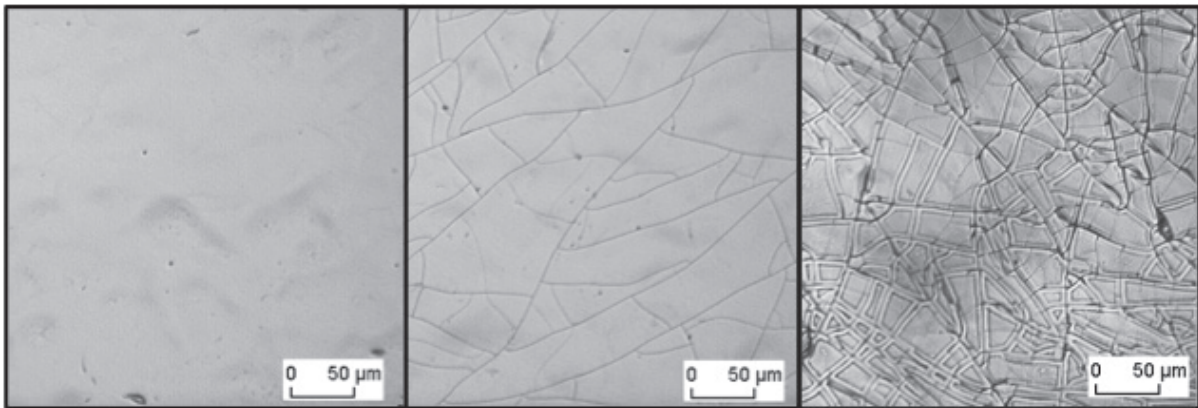


Abb. 3-6: Mikroskopie der Oberfläche des Modellglases M1,0 nach einer Auslaugung über 5 min in 1,5 % Tris-HCl bei 30°C, links: unmittelbar nach der Auslaugung, Mitte: nach 10 min Lagerung an der Luft im Trockenschrank bei 30°C, rechts: nach 10 min Lagerung bei 10 °C. (Bild: Fraunhofer ISC).

Bei Betrachtung der Probenoberfläche des Modellglases aus Abbildung 3-6, rechts, zeigt sich im Rasterelektronenmikroskop eine dünne oberflächliche Gelschicht mit einzelnen Längs- und Querrissen (Abb. 3-7).

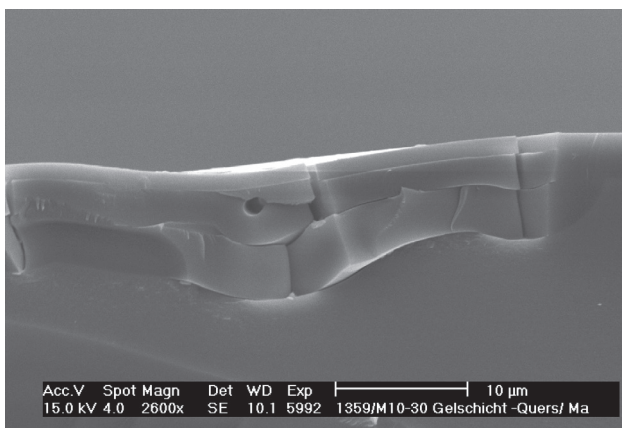


Abb. 3-7: Oberflächliche Gelschicht der Probe aus Abb. 3-6, rechts. Bruchpräparation, REM. (Bild: Fraunhofer ISC).

⁴² Zusammensetzung des Modellglases M1,0 (Gew-%): SiO₂ = 54,2 / K₂O = 28,8 / CaO = 17,0.

In Abhängigkeit der Glaszusammensetzung und der Umgebungsbedingungen können die Dicke und der Aufbau einer Gelschicht sehr unterschiedlich sein. Beide Faktoren haben Auswirkungen auf das Erscheinungsbild des Glases und führen zu Transparenzverlust sowie vielfältigen Veränderungen der Farbigkeit.⁴³ Ein Beispiel für ein schillerndes, nicht mehr transparentes Glas ist in Abbildung 3-8 wiedergegeben.



Abb. 3-8: Ursprünglich transparentes, archäologisches Glas hat sich durch die Ausbildung einer lamellenartig aufgebauten Gelschicht in Transparenz und Farbigkeit stark verändert; Martin von Wagner Museum, Würzburg, Inv. Nr. H 6111. (Bild: Wittstadt).

Im Extremfall sind Auslaugungsprozesse so weit fortgeschritten, dass nur noch minimale oder gar keine Reste von Kernglas nachweisbar sind. Auch die Einlagerung von Elementen aus der Umgebung in die Gelschicht sowie die Ausbildung oberflächlicher Krusten sind möglich.

⁴³ Auch glaseigene Bestandteile wie Eisen-Ionen und Mangan-Ionen können durch Oxidation (DAV-03, S. 186) oder auslaugungsbedingten Veränderung des Verhältnisses der Elemente zueinander (LOP-02) zu Farbveränderungen beitragen.

3.3.4 EINFLUSSFAKTOREN DER GLASKORROSION (BODENLAGERUNG)

Die Exposition unter natürlichen Umgebungsbedingungen kann zu vielfältigen Korrosionserscheinungen führen. Bei der Glaskorrosion handelt es sich um den Angriff durch wässrige Lösungen. Eine umfangreiche systematische Untersuchung zum Einfluss ausgewählter Bedingungen auf bodengelagerte Gläser zeigen erstmals RÖMICH et al. (RÖM-04). Im Folgenden werden die wichtigsten Einflussparameter und Zusammenhänge knapp erläutert, die für historische bodengelagerte Gläser von Bedeutung sind.

Feuchtigkeit

Korrosionsprozesse setzen das Vorhandensein von Wasser bzw. Feuchtigkeit voraus. Es gibt jedoch keinen exakt bestimmaren Feuchtebereich, ab dem korrosive Prozesse beim Glas einsetzen. Für die Aufbewahrungsbedingungen an der Atmosphäre gelten für besonders empfindliche Gläser relative Luftfeuchten um 40 % als unkritisch⁴⁴ (KUN-08). Prinzipiell gilt, mit steigender Feuchte wächst auch das Gefährdungspotential.

Bodengelagerte Gläser sind in der Regel sehr feuchten Bedingungen ausgesetzt. In Grundwasserbereichen oder Uferregionen ist das Porensystem des Bodens mit Wasser gesättigt. Abgesehen von der obersten Bodenschicht (ca. 30 cm), die unmittelbar durch Evaporation⁴⁵ beeinflusst ist, beträgt der Sättigungsgrad mit Wasserdampf in den übrigen Fällen jedoch immerhin mehr als 90 % (SCHE-98, S. 199, KNI-96).⁴⁶

Von wesentlichem Einfluss auf den Prozess der Auslaugung und Auflösung ist das Verhältnis der Glasoberfläche (A) zum Volumen der umgebenden Lösung (V). Bildet sich nur ein dünner Feuchtefilm auf der Glasoberfläche, wie unter atmosphärischer Bewitterung, ist das Verhältnis A/V groß. Im anderen Extrem ist bei der Lagerung im Wasser das Verhältnis A/V klein. Bei großem Verhältnis A/V geht der Prozess der Auslaugung aufgrund einer pH-Wert Verschiebung (siehe pH-Wert, unten) schnell in die Netzwerkauflösung über. Bei kleinem A/V dominiert der Prozess der Auslaugung (ETH-79, CLA-79).

⁴⁴ Im Laborversuch ließen sich an einem Modellglas (Zusammensetzung in Gew.-%: SiO₂ = 72,02 / Na₂O = 18,58 / K₂O = 3,38 / CaO = 2,4 / MgO = 0,98 / Al₂O₃ = 1,01 / Fe₂O₃ = 0,29 / MnO = 0,34) selbst bei einer als recht unkritisch eingeschätzten relativen Luftfeuchte von 40 % und Temperaturen von 50 °C im Verlaufe eines Jahres deutliche Auslaugungsraten nachweisen (RYA-96). Die Zusammensetzung ähnelt den Modellgläsern, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

⁴⁵ Evaporation bedeutet Verdampfung von Feuchtigkeit, z. B. durch Sonneneinstrahlung, und führt zur Austrocknung des Bodens.

⁴⁶ Die Angaben der Autoren beziehen sich auf Böden Mitteleuropas.

Temperatur

Reaktionsgeschwindigkeiten beschleunigen sich um den Faktor 10, wenn die Temperatur um 20 K erhöht wird, insofern man einen Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C betrachtet (SCHO-77, S. 276). Das betrifft insbesondere den diffusionskontrollierten Auslaugungsprozess des Glases. Mit steigenden Temperaturen erhöht sich demnach bei sonst vergleichbaren Bedingungen die Auslaugungsrate.

Der Temperaturbereich, dem Glasobjekte ausgesetzt sein können, schwankt sehr stark in Abhängigkeit der Expositionsbedingungen (museale Aufbewahrung, Bodenlagerung im oberflächennahen Bereich oder in der Tiefe). Für die Bodenlagerung gilt, dass die Temperatur ab etwa 50 cm Bodentiefe nur noch leicht von der Außentemperatur beeinflusst wird (SCHE-98, S. 229 f.).⁴⁷ Mit zunehmender Tiefe liegt die Temperatur bei etwa 9 °C.

Zeit

Der Faktor Zeit spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn es sich um korrosionsempfindliche Gläser und/oder Gegenden mit besonders korrosiven Umgebungsbedingungen handelt. Gläser können sich je nach Zusammensetzung und Umgebungsbedingungen kontinuierlich bis zur vollständigen Auflösung verändern. Im archäologischen Befund sind sie stark geschädigt oder gar nicht mehr nachweisbar. Andererseits können Gläser durch die Ausbildung einer schützenden Gelschicht in einen weitestgehend stabilen Zustand übergehen (RÖM-04), und sie sind selbst nach Jahrtausenden noch weitestgehend intakt und bergungsfähig.

pH-Wert

Der pH-Wert des umgebenden Mediums (beeinflusst z. B. durch Wasser, Bodentyp) bestimmt, ob der Mechanismus der Glas-Auflösung oder der Auslaugung dominiert. Unterschiedliche pH-Werte führten an Modellgläsern desselben Typs bei der Lagerung in standardisierter Erde im Labor zu völlig verschiedenen Korrosionsphänomenen. Abweichend davon zeigte lediglich das Modellglas MDS8, dass auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet (vgl. Kapitel 4.4.1), ein weitestgehend pH-Wert unabhängiges Verhalten (RÖM-04).

Darüber hinaus verändern auch die Korrosionsreaktionen selbst den pH-Wert. Der Prozess der Auslaugung führt zu einem Verbrauch an Protonen, weshalb der pH-Wert (bei kleinem Volumen Wasser) allmählich ansteigt. Mit steigendem pH-Wert setzt der Prozess der Auflösung des Glasnetzwerkes analog Gleichung 1 ein (CLA-79, S. 64).

⁴⁷ Diese Aussage bezieht sich lediglich auf die tageszeitlichen Schwankungen der Temperatur. Der Einfluss jahreszeitlicher Schwankungen sinkt erst mit zunehmender Bodentiefe. Eine dauerhaft konstante Temperatur wird ab einer Tiefe von etwa 8 Metern erreicht und liegt bei ca. 9 °C.

Zusammensetzung des Bodens

Die Bodenbeschaffenheit und der Anteil wasserlöslicher Bestandteile bestimmen maßgeblich das Gefährdungspotential der das Glas angreifenden wässrigen Lösung. Ausschlaggebend sind hierbei nicht nur die Art, sondern auch die Menge der in der Lösung enthaltenen Ionen. Zum Beispiel können Chelat- und Komplexbildner, wie Amine, Citrate und Acetate, die Auslaugung der Netzwerkstabilisatoren Calcium und Magnesium begünstigen (NEW-89, S. 150 f.). Auch Phosphate aus landwirtschaftlicher Düngung oder Stickstoffverbindungen (Latrinen) führten im Laborversuch zu deutlich verstärkter Korrosion (RÖM-04, S. 41 f.).

Beschaffenheit der Glasoberfläche

Die Bearbeitung und Qualität der Glasoberfläche hat einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Der sogenannte Feuerschmelz bzw. die Feuerpolitur⁴⁸ ist chemisch stabiler als das darunter befindliche Glas, da bei der Glasherstellung bzw. der warmen Glasbearbeitung oberflächennahe Alkalien abdampfen. Verletzungen der Oberfläche, wie Kratzer und Schleifspuren (herstellungsbedingt, handhabungsbedingt), sind aber häufig Ausgangspunkt für Korrosionen.

Darüber hinaus weisen raue Gläser im Vergleich zu glatten Glasoberflächen eine große Oberfläche auf, die korrosionsbedingtem Angriff ausgesetzt ist.

Glaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Glases bestimmt in hohem Maße die Beständigkeit, wobei selbst kleine Veränderungen bedeutende Auswirkungen auf die Korrosionsempfindlichkeit haben können (ELS-73). Zahlreiche Untersuchungen zur Korrosion binärer Gläser (Gläser aus 2 Komponenten) zeigten eine hohe Komplexität, die für mehrkomponentige historische Gläser schwer überschaubar wird. Für die Abschätzung der chemischen Beständigkeit genügt es nicht, sich auf einzelne Komponenten des Glases zu beziehen, auch wenn das in der Literatur immer wieder beschrieben wird. Vielmehr ist das Verhältnis der Glasbestandteile zueinander entscheidend.

⁴⁸ Die intakte Glasoberfläche wird im Bereich der Restaurierung häufig mit *Feuerschmelz* bezeichnet und im technischen Bereich wird von *Feuerpolitur* gesprochen.

3.3.5 VERWITTERUNG VON HISTORISCHEN GLÄSERN IN DER ATMOSPHERE

Der Begriff der Verwitterung bezieht sich ausschließlich auf den Angriff in der Atmosphäre. Neben dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit und direktem Regenwasser können auch Luftschadstoffe wie Schwefeldioxid (SO₂) und Luftbestandteile wie Kohlendioxid (CO₂) eine wesentliche Rolle spielen (RÖM-99a).

Die Prozesse der Auslaugung und Auflösung laufen im Gegensatz zur Bodenlagerung nicht in Lösung ab, sondern in einem dünnen Wasserfilm auf der Glasoberfläche.⁴⁹ Ein bedeutender Unterschied zur Korrosion im Boden liegt demzufolge in der Menge des zur Verfügung stehenden Wassers. Ein Umschlag des pH-Wertes in den basischen Bereich ist, bedingt durch die kleinere Wassermenge bei gegebener Glasoberfläche, schnell möglich. Mit dem Anstieg des pH-Wertes geht der Korrosionsmechanismus der selektiven Auslaugung zunehmend in den Prozess der Auflösung über.

Bestandteile der Luft lösen sich in der Wasserschicht und führen zu einem sauren Angriff. Bereits ausgelaugte Netzwerkandler werden entweder durch ablaufende Tropfen abgespült, oder verbleiben auf der Oberfläche. Sie bilden beim Abtrocknen des Feuchtfilms Kristallverbindungen, z. B. Kalium-Calciumsulfat oder Kaliumcarbonat (RÖM-99a, ULI-92, NEW-89, S. 152 f.). Im Ergebnis finden sich neben der ausgelaugten Gelschicht auf den Glasoberflächen oft auch Kristalle⁵⁰ und – vor allem an mittelalterlichem Fensterglas – häufig eine Korrosionskruste (RÖM-99a).

⁴⁹ Ein Feuchtfilm bildet sich auch in einer nicht mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, wobei die Stärke des Feuchtfilms in Abhängigkeit von der umgebenden relativen Luftfeuchte schwankt (BAT-85, FIT-84). Der Feuchtfilm kann bis zur Bildung von Tropfen anwachsen, die dann ablaufen. Bei Unterschreiten des Taupunktes an kalten Oberflächen bildet sich sogenannte Kondensfeuchte, die als Kondenswasser abläuft.

⁵⁰ Es gibt sogenannte „trärende“ oder „weinende“ bzw. „schwitzende“ Gläser, bei denen sich durch die Bildung von hygroskopischen Kristallen auf der Oberfläche zusätzlich Wasser anlagert (ULI-92 S. 1-3, Kun-08, Dav-03, S. 191 f.).

3.3.6 ABSCHÄTZUNG DER CHEMISCHEN BESTÄNDIGKEIT

Um die chemische Beständigkeit von Gläsern gegenüber wässrigen Lösungen und atmosphärischem Angriff abzuschätzen, kann auf theoretische oder empirische Modelle zurückgegriffen werden. Theoretische Berechnungen sind in der Regel sehr genau, erfordern aber thermodynamische Daten, die zum Teil erst durch umfangreiche Messungen ermittelt werden müssen (JAN-92, CON-96).

Eine grobe Abschätzung der Beständigkeit von Alkali-Erdalkali-Silicatgläsern ist auch über ein empirisches Modell möglich, das von ILIFE und NEWTON (ILI-76) eingeführt wurde. Dafür werden die analysierten Glasbestandteile (in Mol-Prozent) zunächst nach folgender Systematik gruppiert:

- „SiO₂“ Netzwerkbildner, in der Regel SiO₂
- „R₂O“ Netzwerkwanler, einwertige Oxide wie z. B. Na₂O, K₂O, Sn₂O
- „RO“ Netzwerkwanler, zweiwertige Oxide wie z. B. CaO, MgO, MnO
- „R₂O₃“ Oxide wie z. B. Al₂O₃, Fe₂O₃

Die entsprechend gruppierten Werte werden für die Eintragung ins ternäre Zustandsdiagramm analog Tabelle 3-1 aufbereitet.⁵¹ ILIFE und NEWTON verwenden als Achsenbeschriftungen „SiO₂“ sowie „R₂O“ und „RO“.

Tabelle 3-1: Systematik zur Aufbereitung der Glasanalysewerte für die Eintragung ins Zustandsdiagramm. (Zusammenstellung nach ILI-76).

| Achsenbezeichnung | Berechnung des Achswertes |
|---------------------|-------------------------------------|
| „SiO ₂ “ | SiO ₂ + $\sum 2(R_2O_3)$ |
| „R ₂ O“ | $\sum R_2O - \sum R_2O_3$ |
| „RO“ | $\sum RO$ |

⁵¹ Die molaren Stoffmengenanteile von Al₂O₃, Fe₂O₃ etc. werden laut ILIFE und NEWTON mit den Netzwerkbildnern und den einwertigen Oxiden nach oben stehender Gleichung verrechnet, was wie folgt begründet wird: „They are all of the Type R₂O₃ and they can both enter the network *and* immobilise an alkali atom.“ Am Beispiel für Aluminiumoxid wird wie folgt verfahren: „Alumina has to be treated in a special way because aluminium is trivalent. The silica is increased by two moles for every one mole of Al₂O₃ (or Fe₂O₃, etc.), and the R₂O is reduced by 1 mole for every 1 mole Al₂O₃ etc.“ (ILI-76).

Die Grundlage für dieses empirische Modell bildeten Glasanalysen, vorwiegend mittelalterlicher, atmosphärisch bewitterter Gläser mit der entsprechenden Zuordnung bestimmter Korrosionsphänomene (Abb. 3-9). Aus dem Diagramm lassen sich demnach Zusammensetzungsbereiche ableiten, in denen die Gläser besonders stabil sind oder aber zu bestimmten Korrosionsphänomenen neigen.

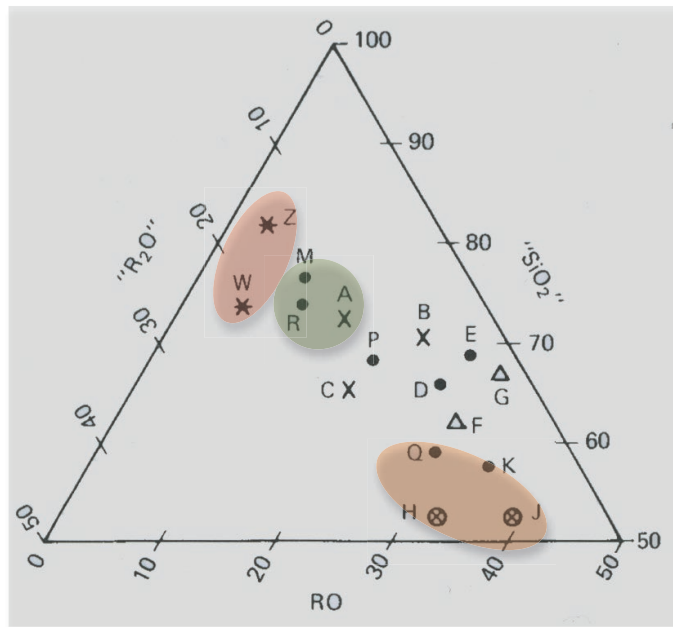


Abb. 3-9: Ternäres Zustandsdiagramm mit aufbereiteten Glasanalysen verschiedener Gläser. Stabile Gläser (A, M, R, grün markiert) liegen etwa in der Mitte des Diagramms, sehr korrosionsempfindliche Gläser (H, J, Q, orange markiert) befinden sich am unteren rechten Rand, die Gläser W und Z zeigen selbst im Museum Schäden (rot markiert). Die übrigen Gläser zeigen verschiedene Korrosionsphänomene. (Bild aus DAV-03, S. 180).⁵²

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit dem empirischen Modell gearbeitet. Für eine Eintragung ins Zustandsdiagramm ist eine Umrechnung der in Gewichtsprozent vorliegenden Analysewerte in Mol-Prozent erfolgt.

⁵² A: modernes Floatglas; B: „weniger beständiges“ Fensterglas (1710), Gabwer, Yorkshire; C: „weniger beständiges“ Flachglas (1855), St. Helens, Lancashire; D: bodengelagertes Glas (1535) ohne Korrosionskruste, Bagot's Park, Staffordshire; E: bodengelagertes Glas ohne Korrosionskruste, Rosedale; F: bodengelagertes Glas mit Korrosionskruste, Bagot's Park, Staffordshire; G: bodengelagertes Glas mit Korrosionskruste, Hutton, Yorkshire; H: sehr stark korrosionsgeschädigtes mittelalterliches Fensterglas, Österreich; J: sehr stark korrosionsgeschädigtes mittelalterliches Fensterglas, Lady Chapel, Ely Cathedral; K: mittelalterliches Glas, Weobley Castle; M: stabiles Sächsisches Fensterglas, Monkwearmouth; R: gut erhaltenes Römisches Fensterglas; P: kaum korrodiertes Fensterglas (12. Jh.), York Minster; Q: stark korrodiertes Fensterglas (12. Jh.), York Minster; W: „tränenendes“ Glas; Z: Glas mit „Crizzling“. (Angaben aus DAV-03 und ILI-76).

4 SCHADENSCHARAKTERISIERUNG

4.1 Rissbildungsphänomene an historischen Gläsern

4.1.1 RISSDEFINITION UND RISSAUSBREITUNG

Ein Riss ist gekennzeichnet durch aufgebrochene chemische Bindungen, wobei ein Spalt entsteht. Oberflächliche Mikrorisse finden sich selbst auf frisch hergestellten Gläsern und vermindern die Stabilität des Glases deutlich. Rissfreie Gläser lassen sich unter Hochvakuum-Bedingungen herstellen oder aber durch gezieltes Abätzen der Oberfläche erzeugen. Ein Glas ohne Mikrorisse zählt zu den stabilsten Materialien. Es kann zehnfach höheren Zugkräften widerstehen als die meisten herkömmlichen Metalllegierungen (MIC-87).

Die Verlängerung oberflächennaher Mikrorisse durch Risswachstum wird schließlich zum Bruch führen. Der Bruch kennzeichnet sich durch eine vollständige Materialdurchtrennung. Die Geschwindigkeit der Rissausbreitung kann sehr stark variieren - von hunderten Metern pro Sekunde (z. B. Glassprung durch Krafteinwirkung) bis hin zu weniger als 10^{-12} Zentimetern⁵³ pro Stunde (MIC-87). Schnelle bzw. langsame Rissausbreitungsgeschwindigkeiten werden auch als *kritisch* bzw. *unterkritisch* bezeichnet. Die Rissausbreitung ist ein kontinuierlicher Prozess, der von der umgebenden Krafteinwirkung sowie dem Vorhandensein von Wasser (Luftfeuchtigkeit) abhängt.

Durch wechselnde Druck- und Zugspannungen kann es zur Spannungsüberhöhung an der Rissspitze kommen, was zur Spaltung der Bindungen und somit zur Ausweitung des Risses führt (MIC-87, ETH-79). Die Spaltprodukte reagieren wiederum mit Wasser zu Si-OH Gruppen. Der Prozess, der auch als Spannungsrisskorrosion bezeichnet wird, ist für ein reines Silicatglas schematisch in Abbildung 4-1 veranschaulicht. Im Gegensatz zu reinem Silicatglas sind bei mehrkomponentigen Gläsern Auslaugzonen möglich.

⁵³ Die Angaben aus der amerikanischen Literaturquelle wurden aufgrund der enormen Dimension nur grob gerundet. Der genaue Wortlaut besagt: „Cracks in glass can grow at speeds of less than one-trillionth of an inch per hour ...“ (MIC-87). Die exakte Umrechnung der Einheiten beträgt: one-trillionth = 10^{-12} = 1 billionstel und 1 inch = 2,54 cm.

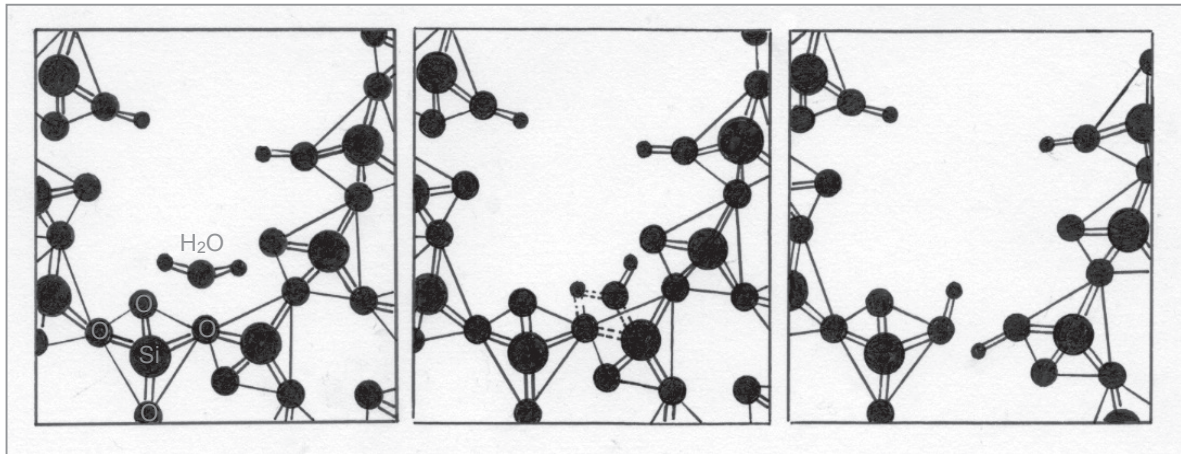


Abb. 4-1: Schematische Darstellung des Risswachstums einer unter Spannung stehenden Risspitze, links: ein Wassermolekül (Dimension von H_2O : 0,26 nm) befindet sich in einer Risspitze des Glases (Netzwerk aus SiO_4 -Tetrahedern), Mitte: Durch Zugspannungen kommt es zur Spaltung von Bindungen im Glas und das Wassermolekül lagert sich an, rechts: Rissverlängerung unter Bildung von Silanol-Gruppen ($\equiv Si-OH$). (Bild: Wittstadt nach MIC-87, S. 81).

Risspitzen bzw. Risse können sich demnach zunächst auf Spaltbreiten von wenigen Nanometern beschränken. Visuell sichtbar sind Risse erst ab deutlich größeren Spaltbreiten. Aufgrund der Transparenz des Glases und dem unterschiedlichen Brechungsindex sind Risse im Glas jedoch prinzipiell besser erkennbar als bei anderen nicht transparenten Materialien. Ist schließlich ein Bruch entstanden, lassen sich aus der Untersuchung der Bruchflächen, insbesondere für kritische Rissausbreitungsgeschwindigkeiten, die Bruchrichtungen und Bruchgeschwindigkeiten ableiten (KER-80). Charakteristische Merkmale auf den Bruchflächen für eine Biegebruchfläche sind in Abbildung 4-2 schematisch dargestellt.

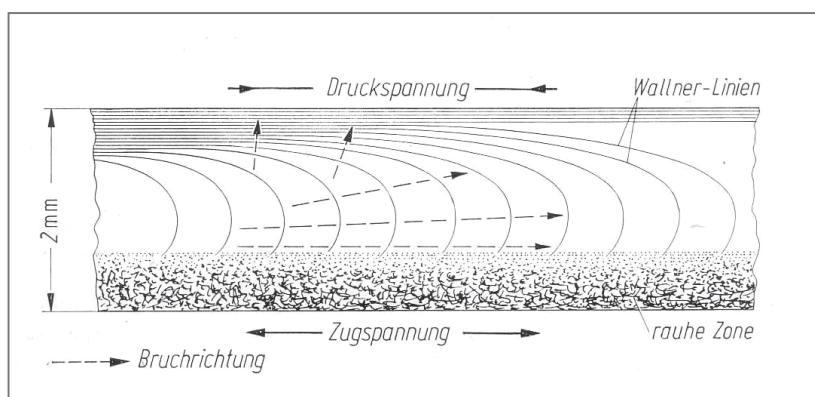


Abb. 4-2: Schematische Darstellung einer Biegebruchfläche mit charakteristischen Merkmalen. (aus KER-80, S. 574).

4.1.2 SCHADENSBLDER MIT RISSBILDUNG AN HISTORISCHEN GLÄSERN

Die Initiierung von Rissen an Gläsern kann verschiedene Ursachen haben und führt häufig zum Sprung oder Bruch des Glases. Die Geometrie des Bruchverlaufes bzw. die Form des Rissmusters können vielfältige Gestalt annehmen und lassen zum Teil Rückschlüsse auf die Auslöser zu.

Der spröde Werkstoff Glas neigt unter anderem bei mechanischer Belastung, durch starke (lokale) Hitzeeinwirkung oder bei zu schnellem Temperaturwechsel zur Rissbildung bzw. zum Bruch (Abb. 4-3). Entstehende Sprünge betreffen in der Regel die gesamte Dicke des Glases und die Bruchkanten weisen charakteristische Merkmale auf (vgl. Kap. 4.1.1). Das Sprungbild lässt in vielen Fällen eine Lokalisierung des Bereiches zu, an dem der Bruch ausgelöst wurde. Sogenannte Spannungsrisse können durch lokale Überhitzung während des Schleifens oder Polierens entstehen (LIE-99, S. 18).

Archäologische Gläser aus Feuerbestattungen können bedingt durch die Hitzeeinwirkung und das Abschrecken, z. B. durch Löschen des Feuers, auf der Glasoberfläche ein engmaschiges Rissmuster ausbilden (Abb. 4-4, sowie EGG-90, EGG-07). Dieses Schadensbild ist bei genauer Untersuchung allerdings nur einseitig und auf der abgeschreckten Glasoberfläche zu finden.



Abb. 4-3: Krautstrunk mit sternförmigem Rissverlauf aufgrund punktueller mechanischer Einwirkung; Museum August Kestner, Hannover, Inv. Nr. XX1a, 29. (Bild: Wittstadt).

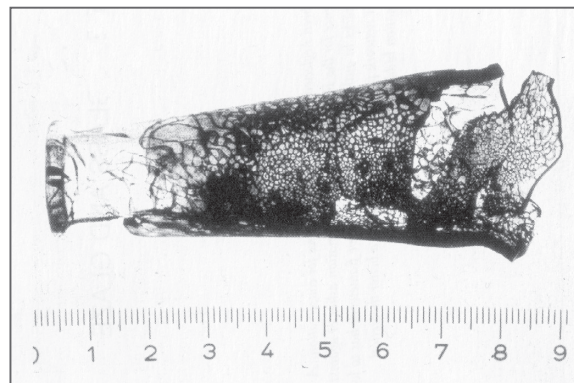


Abb. 4-4: Flaschenhals mit kleinteiligem, oberflächlich ausgeprägtem Rissnetz, römisch; LVR-LandesMuseum Bonn, Inv. Nr. E77/89. (aus EGG-06, S. 70).

Andere Gläser bilden ein oberflächliches, sehr feingliedriges Rissnetz aus, das im unmittelbaren Zusammenhang mit Auslaugungsprozessen des Glases und der Ausbildung einer oberflächlichen Gelschicht zu sehen ist.⁵⁴ Teilweise sind diese Rissysteme mit dem bloßen Auge wahrnehmbar (Abb. 4-5) und führen häufig visuell zu einer Trübung des Objektes. In anderen Fällen wird das Schadensbild erst bei mikroskopischer Vergrößerung deutlich (GEI-60, DAV-03, S.180 ff, KUN-08, MÜL-03).



Abb. 4-5: Fragmentarisch erhaltener Kelch (undatiert, Fraunhofer ISC); b) Feines oberflächliches Rissnetz ist mit dem Auge gut erkennbar und führt zu einer Trübung des Glases; c) Mikroskopische Vergrößerung zeigt ein feines Rissnetz, Trübungen und die Ausbildung von Schollen. (Bilder: Wittstadt).

Wie in Kap 3.3.3 erläutert führt die Abgabe von Wasser aus der Gelschicht zu Schrumpfungsprozessen, was mit einer Rissbildung verbunden ist. Der Rissverlauf beschränkt sich häufig auf den Bereich der Gelschicht. Zumeist werden die Risse noch vor Erreichen des Kernglases oder aber im Bereich der Grenzfläche zum intakten Glas parallel zum Kernglas umgelenkt (MÜL-03). Der Prozess der *Delamination* kann zum Haftungsverlust und Abplatzen von Schollen führen. Setzen sich Risse weiter ins Kernglas fort, führt dies zu einer tiefer gehenden Schädigung (KOO-06, MÜL-03). Durch den Zutritt von Feuchtigkeit können in bislang ungeschädigten Bereichen korrosive Prozesse in Gang gesetzt werden, insbesondere da das Verhältnis der Glasoberfläche zum Volumen an Wasser in den Spalten besonders groß ist (vgl. Kapitel 3.3.4).

⁵⁴ Dieses Schadensbild wird häufig als „Craquelé“ bzw. „Crizzling“ bezeichnet. Für den englischen Sprachgebrauch liegt eine weitere Unterteilung entsprechend der Schadensintensität vor: initial stage, incipient crizzling, full-blown crizzling, advanced crizzling, fragmentation stages (KOO-06).

Wie aus verschiedenen Untersuchungen hervorgeht, können Risse bzw. der Rissverlauf im Bereich der Gelschicht unterschiedlich ausgeprägt sein. In Abbildung 4-6 sind Untersuchungsergebnisse an Querschliffen historischer Gläser (MÜL-03, DAV-03, RÖM-04, MÜL-05, KUN-08) als schematische Darstellungen grafisch umgesetzt.

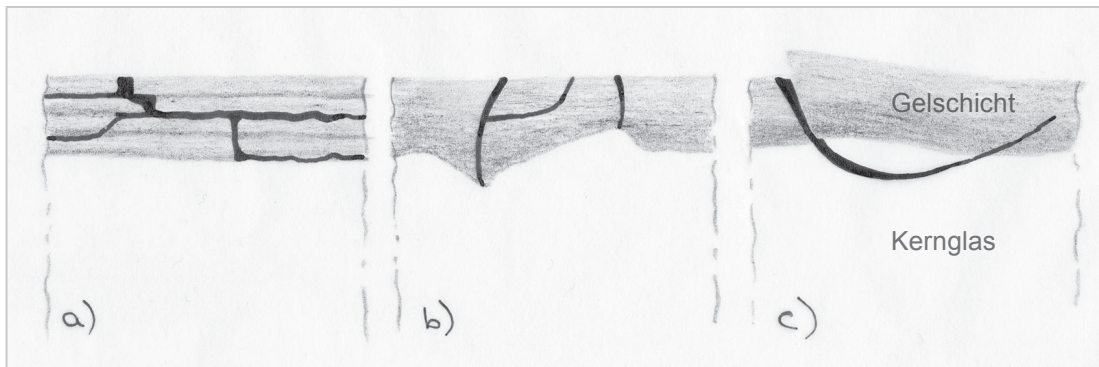


Abb. 4-6: Schematische Darstellung korrosionsbedingter Rissysteme im Querschnitt, nicht maßstabsgerecht. a) Risse innerhalb einer zonierten Gelschicht verlaufen häufig entlang von Zonengrenzen; b) Risse innerhalb von homogenen Gelschichten; c) Oberflächennahe Risse, die unmittelbar nach Erreichen des Kernglases umgelenkt werden – Delamination. (Bilder: Wittstadt).

Wie in Kapitel 3.3.3 erläutert kann die oberflächliche Gelschicht sehr empfindlich auf Änderungen der Umgebungsbedingungen reagieren. Für archäologische Gläser stellt insbesondere der Prozess der Bergung eine dramatische Veränderung der Umgebung dar. So kann die Gelschicht von frisch aus dem Erdreich geborgenen Gläsern beim Kontakt mit der Luft unmittelbar zu reißen beginnen (z. B. NEW-89, S. 156 f., HER-90, S. 123, DAV-03, S. 183 ff., MÜL-95). Das führt zu einer optischen Veränderung des Objektes sowie mechanischer Destabilisierung. Objekte mit dicker Gelschicht reagieren empfindlicher als Gläser mit dünn ausgeprägter Gelschicht. Ohne Vorkehrungen zerfällt das Objekt im schlimmsten Fall nach der Bergung in Teilstücke.

4.1.3 TIEFENRISSKORROSION

Bei Grabungen und während Restaurierungsmaßnahmen fallen immer wieder Objekte auf, die über die gesamte Materialstärke hindurch von einem verzweigten Rissnetz durchzogen bzw. von einem kleinscherbigen Rissmuster betroffen sind (Abb. 4-7).

Charakteristisch für diese Gläser ist, dass sie trotz der augenscheinlichen Fragilität häufig dennoch nicht ohne Weiteres in Einzelscherben zerfallen. Bei Schüsseln und Tablettis ist der Schaden zumeist gleichmäßig und vergleichsweise stark ausgeprägt. Im Gegensatz dazu weisen Gefäße wie Becher, Kannen und Flaschen häufig an der Gefäßmündung sowie an Henkeln eine starke Schädigung auf, während die Gefäßwandung hingegen eine deutlich geringere Schädigung zeigt (PIL-02, HUI-08)⁵⁵. Der Schaden wird sowohl an mundgeblasenen Gläsern mit und ohne nachträglichen Schliff beobachtet als auch an kalt bearbeiteten Glasobjekten (PIL-02, EGG-90, HUI-08).



Abb. 4-7: Glasteller, Grabfund 46, Luxemburg, 2. Jh. n. Chr., Schädigung durch feinteiliges Rissnetz, stabiler Randereich und angrenzende Bereiche sind bereits zerfallen; Römisch-Germanisches Museum, Köln, Inv. Nr. 67,807. (Bild: Wittstadt).

⁵⁵ PILOSI bezieht sich auf einen hellenistischen, kalt bearbeiteten farblosen Skyphos und HUISMAN bezieht sich auf geblasene, zumeist farblose, römische Glasgefäße.

Die Glasoberflächen der betroffenen Objekte können weitestgehend frei von Korrosion sein, sodass die glaseigene Transparenz erhalten bleibt. Andere Objekte hingegen zeigen Korrosionskrusten bzw. Einlagerungen, was zur Veränderung des Erscheinungsbildes führt (Abb. 4-8 und 4-9). Die Ursachen sind bislang für die jeweiligen Objekte nicht systematisch untersucht worden.

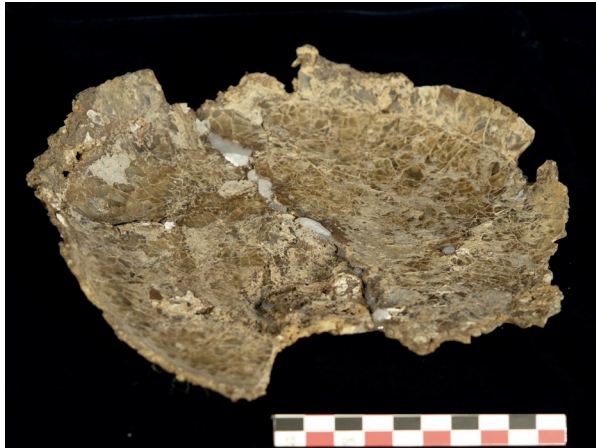


Abb. 4-8: Glasschliffsteller mit feinteiligem Rissnetz und oberflächlicher Korrosion, Fundort Rommerskirchen, 3. Jh. n. Chr.; LVR-LandesMuseum, Bonn, Inv. Nr. OV05/1023. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn).

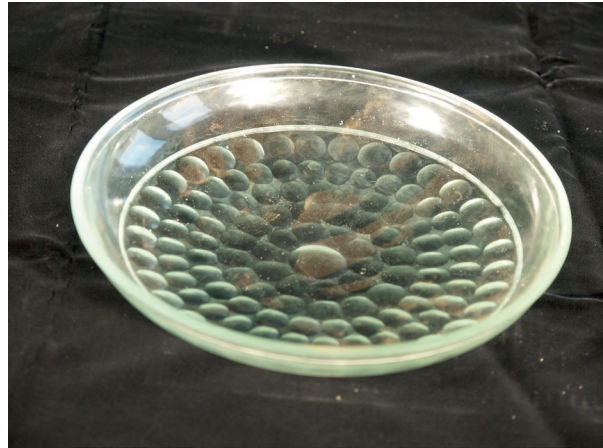


Abb. 4-9: Rekonstruktion des Glasschliffstellers aus nebenstehender Abbildung. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn).

Der Grad der Fragmentierung kann von einigen Quadratzentimetern bis hin zu Bruchstücken von wenigen Quadratmillimetern variieren. Eine Schadensklassifizierung nach Splittergröße hat HUISMANN auf der Grundlage eines römischen Grabfundes (Bochholz, Niederlande) mit 28 unterschiedlich stark geschädigten Glasgefäßen des 2./ 3.Jh. vorgenommen (Tabelle 4-1). Die Klassen 3 bis 5 lassen sich dem bei Archäologen geläufigen Ausdruck *Zuckerglas* (*sugar glass*) zuordnen. Der Begriff hat sich unter Archäologen und Restauratoren eingebürgert, taucht in der Fachliteratur jedoch nicht oder nur sehr selten auf (Hui-08).

Tabelle 4-1: Klassifizierung des Schädigungsgrades archäologischer Gläser nach dem Grad der Fragmentierung (Zusammenstellung nach Angaben aus Hui-08)

| Schadens- klasse | Grad der Fragmentierung | Scherbendiagonale in [cm] |
|---------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Klasse 1 | Keine oder gering | > 5 |
| Klasse 2 | Moderat | 1,0 - 5,0 |
| Klasse 3 | Stark | 0,5 - 1,0 |
| Klasse 4 | Sehr stark | 0,1 - 0,5 |
| Klasse 5 | Pulver mit vereinzelt Stücken | < 0,1 |

Untersuchungen an einem geschädigten Fensterglasfragment mittels Computertomographie⁵⁶ ergaben trotz des visuell gut wahrnehmbaren Schadensbildes kaum verwertbare Ergebnisse. Das Schadensbild ließ sich nur sehr schwer und unzureichend rekonstruieren. Es wurde vermutet, dass es sich bei der Schädigung um Haarrisse handeln muss, die unterhalb bzw. im Bereich der Auflösungsgrenze liegen (RÖM-08).⁵⁷

⁵⁶ Die erste Untersuchung erfolgte 2007 am Synchrotron bei ELETTRA in Trieste, SYRMEP beamline. Im Jahr 2010 sind an der Universität Gent und am Fraunhofer ISC, Außenstelle Bayreuth, zwei weitere Untersuchungen vorgenommen worden.

⁵⁷ Es ist stets das gleiche Glasfragment verwendet worden (Dimensionen: 2 mm x 4 mm x 2 mm). Wie sich später im Laufe dieser Arbeit herausstellte, ist die visuelle Wahrnehmbarkeit des Schadensbildes mit dem Auge tatsächlich nicht zwangsläufig ein Hinweis auf einen detektierbaren Riss (vgl. Kapitel 4.3.3.2, S. 59).

4.1.3.1 Regionale und zeitliche Verbreitung

Das Schadensbild tritt vermehrt an Glasobjekten der spätrömischen Kaiserzeit bzw. Spätantike auf und betrifft vorwiegend farblose Gläser (Abb. 4-10).⁵⁸ Es sind allerdings auch Glasfunde anderer Zeiten und geografischer Verbreitung von dem Schaden betroffen, wie die ägyptischen Glasbecher⁵⁹ aus der auf 974 v. Chr. datierten Grablege Nesikhons (SCHL-03). Auch scheinen einzelne Glasperlen aus einem Grab des frühen 4. Jh. v. Chr. in West Zentral Thailand (Ban Don Ta Phet in Kanchanaburi) einen vergleichbaren Schaden zu zeigen (GLO-01). Darüber hinaus kommt es vor, dass atmosphärisch bewitterte Schmuckemails des 17./18. Jahrhunderts (RIC-98, WAG-05) oder auch Fensterglas des 19. Jahrhunderts (MÜL-03, WIT-09) ebenfalls eine ähnliche Schadensausprägung aufweisen (Abb. 4-11).



Abb. 4-10: Detailaufnahmen eines Trinkhorns, 4. Jahrhundert, Henkel und Mündung mit besonders starker Schädigung; LVR-Landesmuseum Bonn, Inv. Nr. HA 132, 150-31. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn).

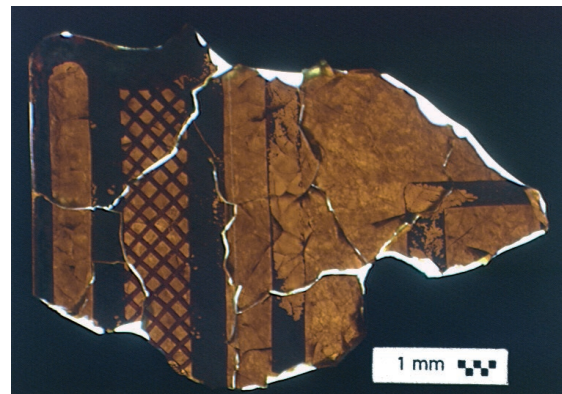


Abb. 4-11: Teilstück eines stark durch Risse geschädigten Fensterglases mit schwarzer Malschicht; Welterfenster, um 1870, Kölner Dom. (Bild: Fraunhofer ISC).

⁵⁸ Ein niederländischer Fund aus Nijmegen datiert ins Ende des 1. Jahrhunderts (KOS-06). Die bereits erwähnte Grabstätte von Bochholz wurde für Ende des 2. bzw. Anfang 3. Jahrhunderts datiert (HUI-08). Nach persönlicher Einschätzung von Herr Dr. Steidl, Archäologische Staatssammlung, München, betrifft dieser Schaden vermehrt Gläser des 3./4. Jahrhunderts. Sammlungsobjekte des Römisch-Germanischen Museums in Köln fallen ebenfalls in diesen Zeitraum (z. B.: Inv. Nr. RGM 29.1819).

⁵⁹ Der Zustand der beiden Becher aus dem Ägyptischen Museum in Cairo wird wie folgt eingeschätzt: „Although an iridescent layer of corrosion is not visible, the glass of some of the vessels (J.26247A and B, and J. 26245B) is in a very fragile state, and it may be that the assembled fragments and the still complete parts of the walls are cracking apart.“ (SCHL-03, S. 22).

4.1.3.2 Mögliche Schadensursachen

Die Auslöser und Gründe für das Schadensbild sind bislang nicht systematisch untersucht worden und weitestgehend unbekannt. Aus der genauen Fundbeschreibung und Beobachtungen geschädigter Objekte sind erste Vermutungen abgeleitet worden.

Die sogenannte Tiefenrisskorrosion archäologischer Gläser könnte im Zusammenhang mit Verletzungen (Mikrorissen) der Oberfläche, z. B. durch Gebrauch oder Schliffdekore (EGG-90, PIL-02), stehen. Da die Rissbildung bei einigen Objekten insbesondere im Bereich des Schliffdekors zu finden ist, wird darüber hinaus auch von Spannungsrissen aufgrund der Erhitzung während des Schleifens ausgegangen (LIE-99, S. 25). Es sind allerdings auch Objekte von Tiefenrissen betroffen, die keine mechanische (Nach-)Bearbeitung erfahren haben.⁶⁰

Eine Ursache wird auch in der Glaszusammensetzung vermutet, wenn gleich diese für die archäologischen Gläser nicht signifikant von der mittleren Zusammensetzung römischer Soda-Kalk-Gläser abweicht (SCHL-03, HUI-08). Allerdings wird die Ausbildung von Rissen vor allem an Alkali-Gläsern beobachtet, die vergleichsweise niedrige Gehalte an Netzwerkstabilisatoren aufweisen, vornehmlich Calcium (ILI-76, ULI-92, TOR-97, BRI-99, S. 300 f., KUN-08). Für die Auswertung von Glasanalysedaten wird in diesem Zusammenhang häufig eine Darstellungsweise gewählt, bei der die Gehalte an Alkalien gegen die Calcium-Werte aufgetragen sind. Angaben zu Grenzwerten wurden daraus dennoch nicht abgeleitet.

Man vermutet weiterhin, dass Zyklen mit Feucht-Trocken-Wechseln den Schaden maßgeblich beeinflussen und forcieren könnten (HUI-08). Die Gelschicht wird durch Quellungs- und Schrumpfungsvorgänge besonders stark beansprucht und begünstigt dabei möglicherweise einen Rissverlauf, der sich nicht auf die Auslaugzone beschränkt, sondern gerade ins intakte Kernglas fortsetzt.

Aus den Beobachtungen an den archäologischen Funden aus Bochholz schlussfolgerte HUISMAN für die Neigung zur Rissbildung eine Dickenabhängigkeit des Glases, wobei dickeres Glas empfindlicher reagiert und kleinteiliger zerfällt als dünnwandige Bereiche. Eine mögliche Erklärung sieht er darin, dass dickwandiges Glas die entstehenden Spannungen während Schrumpfungs- und Quellungsprozessen der oberflächlichen Gelschichten schlechter ausgleichen kann als dünnwandiges Glas. Prinzipiell könnten auch Thermoschock-Effekte bzw. latente thermische Spannungen in den dickwandigeren Bestandteilen durch (zu) schnelle Abkühlung nach der Glasbearbeitung eine Ursache hierfür sein (KER-80).⁶¹

⁶⁰ Auch die Fenstergläser des 19. Jahrhunderts, die ein vergleichbares Schadensbild zeigen, sind nicht kalt nachbearbeitet worden.

⁶¹ Die benötigte Kühldauer (Tempern) verlängert sich mit steigender Materialstärke. So kann die Kühldauer für dünnwandige Bereiche eines Glasobjektes ausreichend gewesen sein, sie hätte aber für die dickwandigeren Bereiche länger sein müssen.

Auch eine Abhängigkeit des Schädigungsgrades von der Form wird in diesem Zusammenhang in Erwägung gezogen. SCHÖFFER vermutet, dass in Henkeln und Gefäßböden aufgrund der Krümmung Spannungen im Glas herrschen und diese die Rissbildung mit einsetzender Tiefenrisskorrosion forcieren (SCHÖ-12).

In der Fachliteratur wird das Phänomen des „sugarings“ nur sehr selten erwähnt. HUISMANN zieht in Betracht, dass „Zuckerglas“ während der Bergung häufig nicht als solches erkannt wird, insbesondere wenn die umgebende Bodenstruktur inhomogen und grobkörnig ist, und eine Unterscheidung zum stark geschädigten Glas sehr schwierig wird. Bei Glasobjekten mit weniger starker Fragmentierung wird das Bruchmuster vermutlich häufig als mechanisch bedingter Glasbruch interpretiert und findet keine gesonderte Erwähnung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass aus der Beobachtung an Gläsern einige mögliche Ursachen geschlussfolgert wurden, die sich allerdings zum Teil auch widersprechen. Der genaue Einfluss der einzelnen Parameter ist bislang nicht bekannt und nicht belegt.

Folgende Parameter könnten eine Rolle bei der Schadensentwicklung spielen:

- Hohes Feuchteangebot, Zyklen mit Feucht-Trocken-Wechseln,
- pH-Wert des Bodens, Bodentyp (Zusammensetzung),
- Besonderheiten der Glaszusammensetzung,
- Oberflächenbeschaffenheit des Glases (kalte/warme Glasbearbeitung),
- Materialstärke des Glases (dünne/dicke Bereiche).

4.2 Untersuchungs- und Analysemethoden

Historische Gläser können mit einer Vielzahl von Analysemethoden untersucht werden (MAS-99, HOG-99, KUN-09, MEL-10). Für die genaue Charakterisierung des Schadensbildes sind in dieser Arbeit unterschiedliche Verfahren und Geräte eingesetzt worden, die im Folgenden näher erläutert werden sollen.

4.2.1 LICHTMIKROSKOPIE

Die Lichtmikroskopie ist eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode und ein wichtiges Werkzeug bei der Charakterisierung von Schadensphänomenen an Gläsern. Aufgrund der Transparenz des Glases können zusätzlich zur Charakterisierung von oberflächlichen Veränderungen auch Informationen zu Schäden unterhalb der Glasoberfläche gewonnen werden.

Im Mikroskop wird sichtbares Licht über Linsensysteme geleitet und ermöglicht mit dem verwendeten Typ (Leica DM RX/E) Vergrößerungen von 25-fach bis 500-fach. Verschiedene Beleuchtungstechniken im Auf- und Durchlicht sowie der Einsatz von Filtern lassen sich entsprechend kombinieren.

4.2.2 SPANNUNGSOPTISCHE MESSUNGEN

Eigenspannungen im Glas beeinflussen die Polarisation des Lichtes über den Effekt der Spannungsdoppelbrechung. Im Polariskop wird linear polarisiertes Licht erzeugt, dass 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.⁶² Die Messwerte werden farbcodiert als Falschfarbenbild⁶³ 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 ist zwar

⁶² 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.

⁶³ Von blau über grün und gelb zu rot nimmt der Polarisationswinkel zu und somit auch die Eigenspannung.

ohne Einfluss auf die Polarisierbarkeit, aber aus der geringen Restintensität ergab sich ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis.

Die spannungsoptische Messung erfolgte multidirektional mit dem Gerät Ilis Strainmatic M2-050.

4.2.3 UV/Vis-SPEKTROSKOPIE

Die UV/Vis-Spektroskopie wird zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen eingesetzt, wobei elektronische Übergänge in den äußeren Elektronenschalen angeregt werden. Die Proben werden dabei mit einer definierten Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes und einem UV-Anteil im Spektralbereich von 300 nm bis 780 nm durchstrahlt.

Diese Methode schien geeignet, um den Grad der Schädigung von Modellgläsern zu charakterisieren. Aus der Betrachtung ohne Hilfsmittel ergibt sich bereits der Zusammenhang, dass mit zunehmendem Schädigungsgrad der Modellgläser die Lichtdurchlässigkeit abnimmt. Bei der spektroskopischen UV/Vis-Untersuchung wurde für diese Fragestellung lediglich der Grad der Transmission bewertet.

Die Untersuchungen erfolgten mit dem Spektrometer vom Typ Varian Cary 100 Bio.

4.2.4 ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE VERFAHREN (REM-EDX, TEM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie lassen sich mikrostrukturelle Untersuchungen der unmittelbaren Probenoberfläche durchführen. Die Untersuchungsmethode beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit den Atomen der 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.

Zur Abbildung der Topografie einer Oberfläche wird aus Sekundärelektronen der angeregten Atome ein *Sekundärelektronenbild* (SE-Bild) erzeugt. Das *Materialkontrastbild* (BSE-Bild) hingegen lässt Rückschlüsse auf die chemische Natur der Probe zu. Hierfür werden an der Materialoberfläche zurück gestreute Elektronen (backscattered electrons) des Elektronenstrahls detektiert. Die Intensität der Rückstreuung ist abhängig von der mittleren Ordnungszahl des Materials.⁶⁴

Die REM-Untersuchungen erfolgten an Geräten der Firma Zeiss vom Typ EVO LS 10 sowie vom Typ Ultra 55. Die verwendete Auflösung lag zwischen ca. 40-fach und ca. 25000-fach.

Die Untersuchung der Schadensbilder im Niedervakuum war aufgrund der zu geringen Auflösung nicht möglich. Aus diesem Grund wurde im Hochvakuum gearbeitet. Die Betrachtung unter Hochvakuum könnte im Bereich der Auslaugungszonen zu Rissbildung oder Risserweiterung geführt haben.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wird die Streuung des Elektronenstrahls bei Durchstrahlung einer sehr dünnen Probe (Dicke ≤ 100 nm) gemessen; der Detektor befindet sich hier unterhalb der Probe. Es musste unter Cryobedingungen (unter -130 °C) gearbeitet werden, um Strahlschädigungen an den empfindlichen Proben so gering wie möglich zu halten.

⁶⁴ Bleihaltige Verbindungen erscheinen durch das „schwere“ Element Blei im Materialkontrastbild des REM's fast weiß; der Grauton des Kernglases ist bei den untersuchten Gläsern heller als der Grauwert der Gelschicht, da diese an den „leichten“ Elementen wie Natrium verarmt ist.

Bei der Hellfeldabbildung, die aus dem Signal der nicht gebeugten Elektronen erzeugt wird, ist die Grauwertabstufung komplementär zum Materialkontrastbild des REM.⁶⁵

Die Untersuchungen wurden mit dem Transmissionsrasterelektronenmikroskop vom Typ JEM 2011 der Firma JEOL durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe im REM und TEM werden auch Röntgenquanten mit elementspezifischer Energie emittiert. Diese nutzt man für die Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Alle für die Glasanalysen relevanten Elemente werden in ihrer Oxidform angegeben und automatisch auf 100 % aufsummiert.⁶⁶ Die Fehlergrenze der Methode liegt bei bis zu 15 %. Elemente unterhalb der Ordnungszahl 6 (Kohlenstoff) können nicht erfasst werden.

Semiquantitative EDX-Messungen zur Bestimmung der Glaszusammensetzung sowie der Gelschichten und von Korrosionsprodukten sind in der Regel mit einer Spannung von $U = 20$ kV über eine Dauer⁶⁷ von 200 Sekunden erfolgt. Im Einzelfall ist auch mit einer niedrigeren Spannung gearbeitet worden. Aus drei Einzelmessungen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

Für die Untersuchungen im REM der Firma Zeiss (Typ EVO LS 10) ist die EDX-Einheit Swift-ED von Oxford Instruments verwendet worden. Am REM Typ Ultra 55 befindet sich die EDX Einheit Pegasus XM 4 der Firma Ametek GmbH. Der EDX-Detektor im TEM stammt von der Firma EDAX.

⁶⁵ Kontraste in der Abbildung entstehen, wenn Elektronen aus dem Strahl hinausgebeugt werden, z.B. durch die Beugung an kristallinen Strukturen (Beugungskontrast). Weiterhin führt auch eine signifikant unterschiedliche Massendicke zu Kontrasten in der Abbildung (Massendickenkontrast). In diesem Fall variiert die Probendicke und/oder die Dichte (chemische Zusammensetzung).

⁶⁶ Für Analysen des Kernglases liefert diese Methode gute Ergebnisse. In Auslaugungszonen jedoch sind Bestandteile des Glases durch Wasser (H_2O) ersetzt, wobei das Element Wasserstoff als solches mittel 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.

⁶⁷ Eine Verlängerung der Messdauer von 200 s auf 300 s ergab vergleichbare Werte, sodass standardmäßig mit 200 s gemessen wurde.

4.2.5 PROBENPRÄPARATION

Fragmente von Glasobjekten konnten beispielsweise für die Betrachtung im Lichtmikroskop 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.

Aufgrund der Fragilität der zu untersuchenden Schadensbereiche sowie der Gefahr, die feinen Spaltsysteme durch Präparationsreagenzien zu verschließen, mussten neue Wege zur Probenpräparation beschritten werden. Hochauflösende Untersuchungen im REM sowie die Betrachtung im TEM waren an eine teils sehr aufwändige Probenaufbereitung gebunden, die sich modernster technologischer Verfahren bediente. Die folgenden Tabellen 4-2 und 4-3 geben eine Übersicht über die verschiedenen Präparationsverfahren, die für die Probenaufbereitung verwendet wurden.

Tabelle 4-2: Varianten der manuellen Probenpräparation mit Vorteilen (linke Spalte) und Nachteilen (rechte Spalte) in Bezug auf die untersuchten Glasproben.

| | |
|--|---|
| Frische Bruchfläche: Handwerkzeuge | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Schnelle Präparation - Unverfälschte Zusammensetzung (EDX) | <ul style="list-style-type: none"> - Starke mechanische Beanspruchung - Ggf. Streuung des Elektronenstrahls (EDX) durch nicht völlig ebene oder raue Oberfläche |
| Anschliff (trocken) mit Siliciumcarbidpapier | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Probe kann wieder ins Original integriert werden - Minimalinvasiv - Unveränderte Zusammensetzung | <ul style="list-style-type: none"> - Mechanische Beanspruchung der oberflächennahen Bereiche - Schlecht geeignet zur Betrachtung im REM, da Präparation bis zu guter Oberflächenbeschaffenheit sehr aufwändig - Unter Umständen Einlagerung von Si-Partikeln |
| Querschliff: Einbettung und Schleifen ⁶⁸ | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Genaue Untersuchung des Probenquerschnittes im LM bzw. REM möglich | <ul style="list-style-type: none"> - Chemische Veränderung durch Auslaugung mit Wasser und Poliersuspension - Wasserfreie Präparation führt zu qualitativ schlechteren Ergebnissen - Unter Umständen Einlagerung von Si-Partikeln |

⁶⁸ Einbettung mit EpoFix (Struers); Schleifen mit Siliciumcarbidpapier, Poliersuspension 3 µm und 1 µm (Buehler GmbH), OP-S Suspension (Struers), wasserfreie Präparation mit Paraffin oder AutoMet[®] Lapping Oel (Buehler GmbH).

Tabelle 4-3: Varianten der technischen Probenpräparation mit Vorteilen (linke Spalte) und Nachteilen (rechte Spalte) in Bezug auf die untersuchten Glasproben.

| | |
|---|---|
| Ionenböschung (Cross Section Polishing, CSP) Materialabtrag durch Argon-Ionenstrahl | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Rückstandsfrei - Ohne mechanische Beanspruchung - Unveränderte Zusammensetzung - Plane Untersuchungsebene - Minimalinvasiv | <ul style="list-style-type: none"> - Kleine Probenfläche von ca. 2 mm x 2 mm - Technisch aufwändige Methode |
| Fokus Ion Beam (FIB-Präparation) ⁶⁹ technisch anspruchsvolle Präparation einer Lamelle (Dicke ≤ 100 nm) durch den Beschuss von Gallium-Ionen | |
| <ul style="list-style-type: none"> - Rückstandsfrei - Ohne mechanische Beanspruchung - Unveränderte Zusammensetzung - Plane Untersuchungsebene - Hochauflösende Betrachtung im TEM - Minimalinvasiv | <ul style="list-style-type: none"> - Kleine Probenfläche von ca. 5 µm x 4 µm - Technisch aufwändige Methode |

Frisch präparierte Glasproben sind aufgrund der starken Hygroskopizität⁷⁰ entweder sofort untersucht oder im Exsikkator aufbewahrt worden.

⁶⁹ Die Probenpräparation einer empfindlichen Lamelle in diesen Dimensionen erwies sich als besonders schwierig, da der zu untersuchende Probenbereich eines Risses bzw. Gelschichtkanals ohnehin mechanisch instabil war.

⁷⁰ Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft; dabei entsteht ein oberflächlicher Feuchtefilm bzw. Tröpfchen auf der Glasoberfläche, die mit der Glasoberfläche reagieren und somit die Probe chemisch verändern.

4.3 Schadensuntersuchung an Originalgläsern

4.3.1 AUSWAHL DER ORIGINALGLÄSER

Im Rahmen der Arbeit sind Objekte aus dem LVR-LandesMuseum Bonn, der Antikensammlung des Martin von Wagner Museums in Würzburg, der Archäologischen Staatssammlung in München sowie dem Römisch-Germanischen Museum in Köln begutachtet worden. Genauere Untersuchungen erfolgten exemplarisch an zwölf antiken Gläsern, an denen zum Teil Probenentnahmen für analytische Zwecke möglich waren (Tabelle A1, Anhang). Die Gläser stammen vornehmlich aus der späten Römischen Kaiserzeit bzw. Spätantike. Alle Gläser sind farblos, mundgeblasen und zum Teil mit Schliiffdekor versehen.

Darüber hinaus konnten sechs Fenstergläser aus Glasmalereien des 19. Jahrhunderts für analytische Untersuchungen mit einbezogen werden (Tabelle A1, Anhang). Hier bot sich die besondere Möglichkeit, Testreihen an umfangreicherem Probenmaterial zum Schadensfortschritt durchzuführen. Die Gläser sind im Zylinderblasverfahren hergestellt worden und flächig bemalt.⁷¹

⁷¹ Zur Technik des Zylinderblasverfahrens sowie der Glasmalerei siehe unter anderem: DAV-03, S. 126 ff. und S. 130 ff.

4.3.2 BESCHREIBUNG DES SCHADENSBILDES

Bei der Begutachtung von Objekten in den genannten Museen bzw. deren Depots fanden sich geschädigte archäologische Gläser aller Schadensklassen. Ein archäologisches Glas, das im Depot lagerte, war bedingt durch den Schadensfortschritt partiell in kleine Bruchstücke zerfallen. Detaillierte Untersuchungen erfolgten an den aufgeführten Gläsern mit den Schadensklassen 1 bis 5. Der Schädigungsgrad der drei untersuchten Fenstergläser lag bei 1, 3 bzw. 5. Es zeigte sich bereits in den lediglich vier besuchten Museen das breite Spektrum der Schadensklassen mit den damit verbundenen Problemen.

Das Schadensbild wies zwar für jedes der Objekte eine spezifische Ausprägung auf, allerdings sind folgende charakteristische Merkmale an allen Gläsern gefunden worden:

- Das Rissnetz betrifft die gesamte Dicke des Glases.
- Der Schaden scheint nicht bevorzugt von einer Seite auszugehen (Innenseite oder Außenseite des Objektes).
- Das Rissnetz betrifft das gesamte Objekt, wobei es lokal engmaschiger werden kann (z. B. am Ausguss einer Flasche, Henkel).
- Ein gemeinsamer Ausgangspunkt (Zentrum) für den Schaden ist nicht erkennbar.
- Der Verlauf der Risse ist meist nicht geradlinig, sondern sie sind oft in sich geschwungen und kreuzen sich; der Rissverlauf wirkt dynamisch.
- Ein geradliniger Schadensverlauf führt bevorzugt zum Bruch.
- Einige Risse scheinen im Glas zu enden (Einlauf⁷²) und zum Teil auch unabhängig von anderen Rissen zu beginnen.
- Die optische Erscheinung des Rissystems kann variieren. Manche Abschnitte glänzen, einige wirken stumpf als dunkle Linie, andere erscheinen nicht klar begrenzt (wolkig-diffus) oder weisen zum Teil eine leicht veränderte Farbigkeit auf (gelb-braun).

Archäologische Proben können eine deutliche Korrosion der Oberfläche zeigen, was die Transparenz und Farbigkeit des Glases beeinträchtigt. Die Mehrzahl der Gläser wies jedoch kaum oberflächliche Veränderungen auf. Das Spektrum der Oberflächenbeschaffenheit reichte vom typischen Glanz des Glases bis zu einer flächig matten Erscheinung. Bei den Glasmalereien ist eine solche Unterscheidung aufgrund der flächigen Bemalung nur bedingt möglich.

⁷² Als Einlauf wird ein Riss im Glas bezeichnet der im Glas endet und noch nicht zum Brechen des Glases führt.

Die folgenden Abbildungen (4-12 bis 4-19) sollen die genannten Charakteristika illustrieren.



Abb. 4-12: Flasche, 4. Jh., Höhe ca. 9,5 cm, Schadensklasse 2 bis 3, stärkere Schädigung im Bereich der Gefäßmündung; LVR-LandesMuseum Bonn, HA 132, 146-9. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum Bonn).

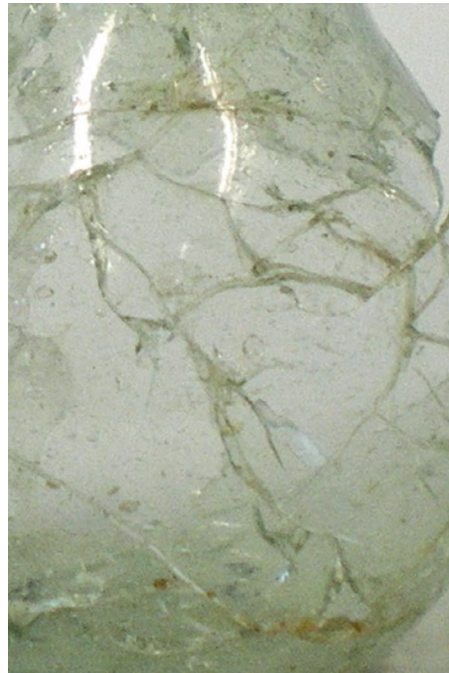


Abb. 4-13: Detailvergrößerung, Risse verzweigen sich und sind zum Teil in sich geschwungen, einige Risse enden als Einlauf. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum Bonn).



Abb. 4-14: Schüssel mit umlaufendem Schliffdekor, 4. Jh., Schadensklasse 2., Risse vor allem am Boden und Rand; LVR-LandesMuseum Bonn, HA 132, 165-29. (Bild: Dirsch, LVR-LandesMuseum Bonn).

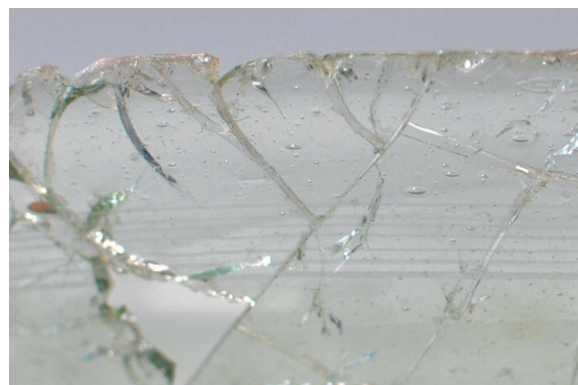


Abb. 4-15: Detailvergrößerung aus Abb. 4-14, vermehrt Risse im Randbereich des Objektes, kein eindeutiger Zusammenhang mit umlaufenden Schliff erkennbar. (Bild: Wittstadt).

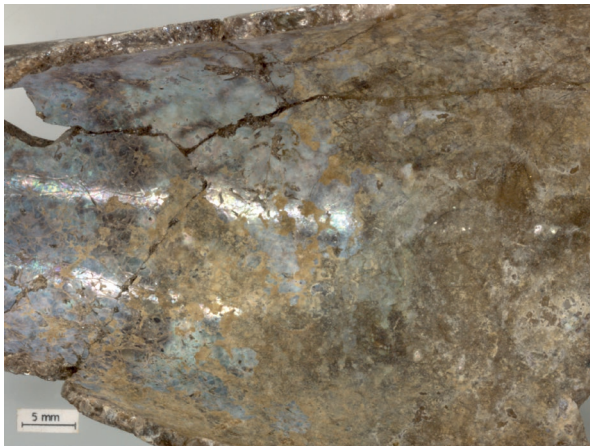


Abb. 4-16: Fragment einer spätrömischen Flasche, Schadensklasse 4 bis 5, oberflächliche Korrosion, Auflichtaufnahme; Martin von Wagner Museum, Würzburg, H 5699. (Bild: Wittstadt).

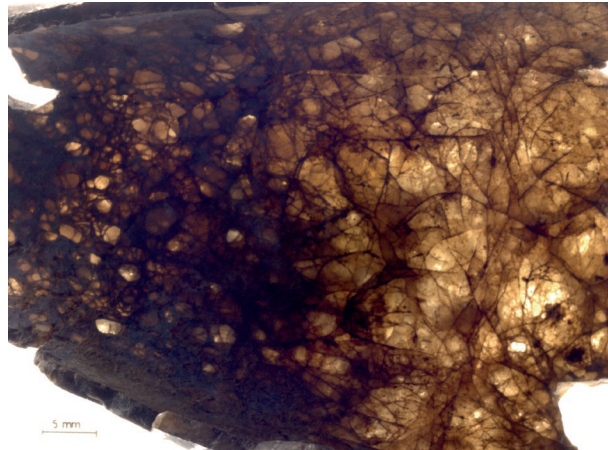


Abb. 4-17: Die Durchlichtaufnahme des nebenstehenden Glasfragments verdeutlicht den kleinteiligen Charakter des Schadensbildes. (Bild: Wittstadt).

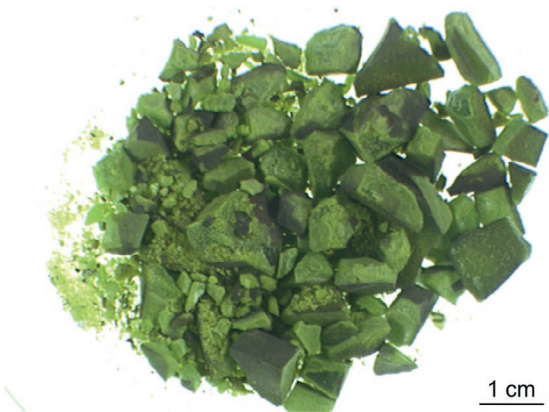


Abbildung 4-18: Fragmente einer Glasmalerei, Schadensklasse 4 bis 5, Verlust der Transparenz aufgrund sehr starker Schädigung; St Peters Church, Pembury, England. (Bild: Wittstadt).

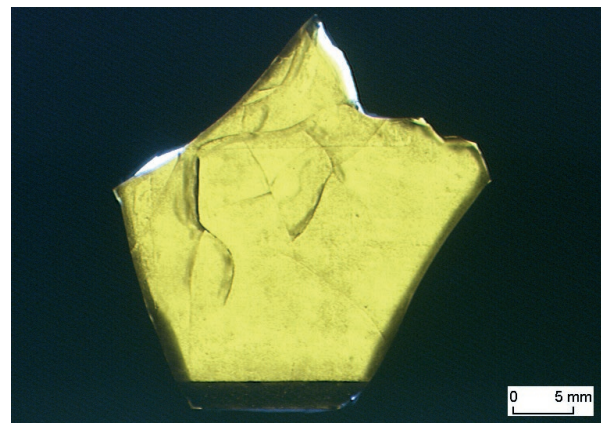


Abb. 4-19: Teilstück einer Glasmalerei, Schadensklasse 2 bis 3, in sich geschwungener Rissverlauf, Risse enden teils im Glas als Einlauf; Mildefenster, Kölner Dom. (Bild: Fraunhofer ISC).

4.3.3 ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kann das Schadensbild verschiedene Formen annehmen. Das betrifft sowohl die Beschaffenheit der Glasoberfläche als auch die Ausbildung von Tiefenrissystemen, die das gesamte Material durchlaufen.

4.3.3.1 Charakterisierung der Glasoberfläche

Die Beschaffenheit der untersuchten Gläser reicht von einem visuell intakten Erscheinungsbild bis hin zu deutlich korrodierten Oberflächen, zum Teil mit Auflagerungen/Krusten (vgl. Tabelle A1, Anhang). Beispielsweise weist die Oberfläche der Probe HA 132, 152-15 lichtmikroskopisch nur einige Kratzer auf, und auch der REM-Querschliff zeigt lediglich eine dünne homogene Auslaugungszone an der Oberfläche (Abb. 4-20, 4-21). Dem gegenüber zeigt die Probe H 5699 kompakte Auflagerungen und eine differenzierte Gelschicht, was die Verminderung der Transparenz und Veränderung der Farbigkeit erklärt (Abb. 4-22, 4-23). Die vorgefundenen Erscheinungsformen der Oberflächen entsprechen typischen Beobachtungen an historischen Gläsern, wie sie auch in Kapitel 3.3.3 (Gelschicht) beschrieben sind.

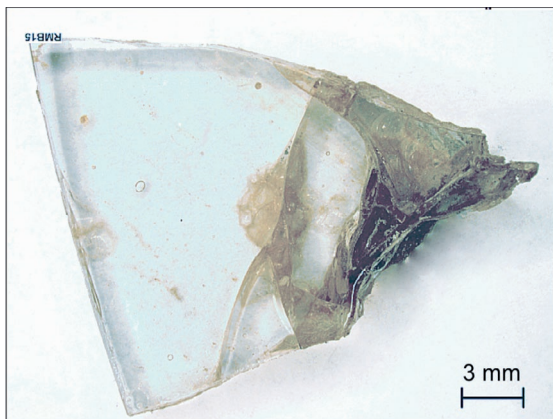


Abb. 4-20: Im ungeschädigten Bereich (links) wirkt das Glas farblos und transparent, der rechte Teilbereich der Probe weist Risse auf; Probe HA 132, 152-15. (Bild: Wittstadt).

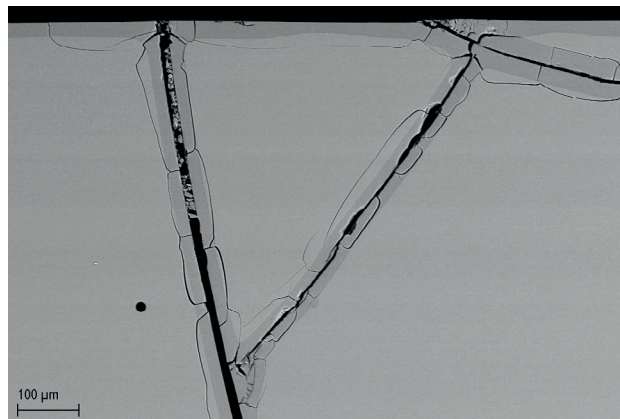


Abb. 4-21: REM-Querschliff der Probe zeigt eine dünne Gelschicht von ca. 20 µm an der Oberfläche (dunkelgrau). (Die Tiefenrisse werden im folgenden Kapitel besprochen.); Probe HA 132, 152-15. (Bild: Fraunhofer ISC).



Abb. 4-22: Übersicht, Transparenz und Farbigkeit des Glasstückes sind durch Korrosionen verändert; Museum Martin von Wagner, Probe H 5699. (Bild: Wittstadt).

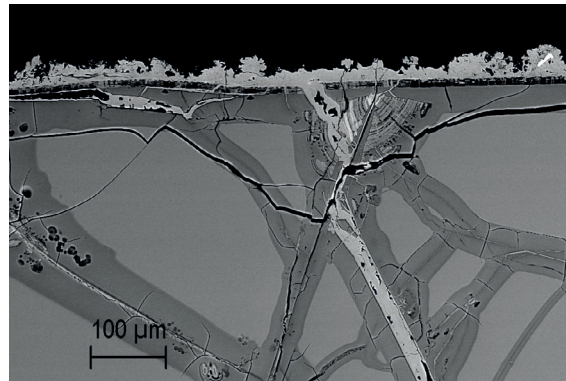


Abb. 4-23: REM-Querschliff zeigt Auflagerungen (weiß) an der Oberfläche und eine ca. 90 µm bis 200 µm starke oberflächliche Gelschicht (dunkelgrau). (Die Tiefenrisse werden im folgenden Kapitel besprochen.); (Bild: Fraunhofer ISC).

4.3.3.2 Charakterisierung der Tiefenrisse

Bei allen untersuchten Gläsern verlaufen ausgehend von der Glasoberfläche Risse durch das Glas. Bei der Betrachtung von Querschliffproben zeigt sich, dass der Tiefenrissverlauf geradlinig sein kann oder dass sich die Risse kreuzen und teilweise im Kernglas enden. Exemplarisch ist dies für die sehr kleinteilig geschädigte Probe H 5699 in Abbildung 4-24 und 4-25 dargestellt. Bedingt durch die zahlreichen Rissysteme entstehen an dieser Probe Teilstücke von weniger als 100 µm Breite. Bei der lichtmikroskopischen Betrachtung werden die Tiefenrisse als dunkle Linie bzw. Schatten aufgrund der Brechung und Reflektion des Lichtes an den Phasengrenzen deutlich. Im REM-Bild erscheinen die Risse durch eine andere Zusammensetzung im Vergleich zum Kernglas als dunkler Grauwert.



Abb. 4-24: Querschliff bei lichtmikroskopischer Betrachtung zeigt sehr kleinteilige Schädigung; Museum Martin von Wagner, Probe H 5699. (Bild: Fraunhofer ISC).

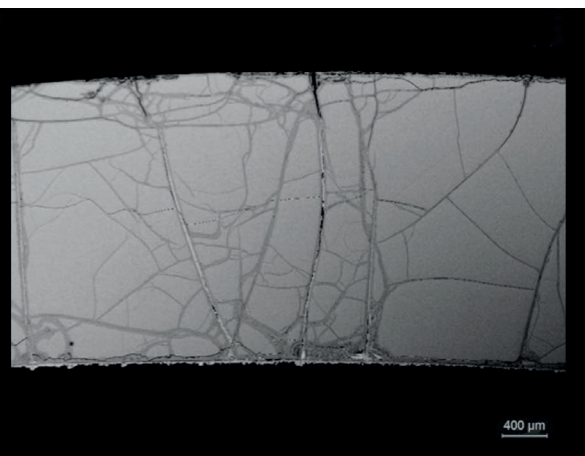


Abb. 4-25: Selber Probenausschnitt wie in Abb. 2-24, REM, Kernglas – hellgrau – mit zahlreichen, stark verzweigten Rissen – dunkelgrau. (Bild: Fraunhofer ISC).

Spaltsysteme

Eine genauere Betrachtung von Rissen bei höherer Vergrößerung zeigt, dass die Spaltbreiten innerhalb einer Probe und selbst innerhalb eines Risses deutlich variieren können. Die Dimensionen liegen aber in der Regel im Bereich weniger Mikrometer. Besonders breite Spalte von beispielsweise 30 μm finden sich zumeist an Rissen, die über die gesamte Stärke des Glases verlaufen. In breiten Spalten lassen sich vereinzelt auch Einlagerungen bzw. Korrosionsprodukte beobachten, die zum Teil durch EDX-Analysen nachweisbar sind (vgl. auch Tabelle A6).

Entlang der Tiefenrisse ist in der Regel eine Gelschicht ausgebildet (Abb. 4-26). Vergleichsweise schmale Spalte verjüngen sich häufig im Verlauf von der Oberfläche in das Kernglas hinein, bis sie im REM nicht mehr auflösen sind. An Stelle des fortlaufenden Risses ist aus dem Graustufenbild lediglich eine weiterführende Gelschicht abzulesen.

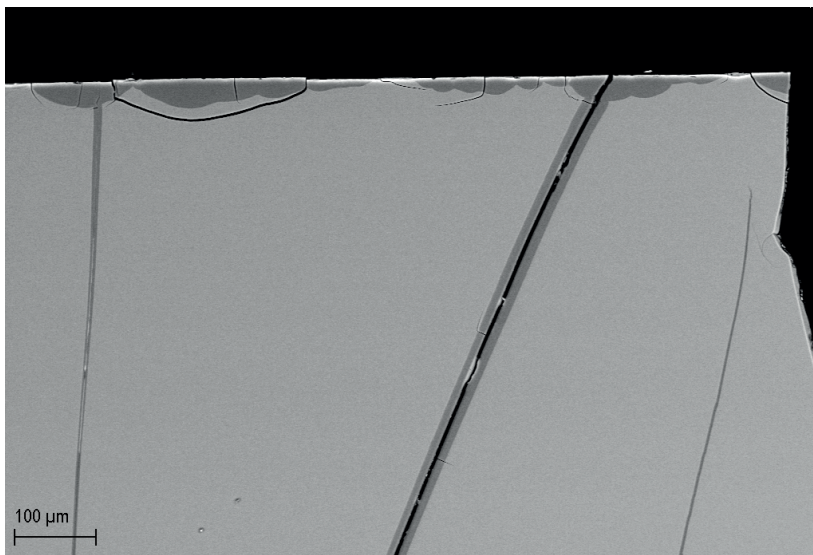


Abb. 4-26: REM-Querschliff, dünne oberflächliche Gelschicht, zwei Ausläufer der Gelschicht setzen sich ins Kernglas fort, rechts im Bild endet ein von unten kommender Ausläufer vor Erreichen der Glasoberfläche; Spalt (schwarz) im mittleren Gelschichtausläufer ist kapp 10 μm breit; Welterfenster, Kölner Dom. (Bild: Fraunhofer ISC).

Gelschichtkanäle

Das Schadensbild der Tiefenrisskorrosion ist bei lichtoptischer Betrachtung im Durchlicht aufgrund der Lichtbrechung als Schatten bzw. Verdunkelung im Glas eindeutig wahrnehmbar. Die hochauflösende Untersuchung der geschädigten Bereiche im REM bzw. TEM liefert zusätzliche Informationen: neben der bereits beschriebenen Bildung von Spalten zeigte sich, dass in etlichen Fällen lediglich kanalartig ausgebildete Gelschichten nachweisbar sind - eine Spaltbildung ist nicht immer erkennbar. Diese kanalartig ausgebildeten Gelschichten ohne Spalt werden im Folgenden auch als Gelschichtkanäle bezeichnet.

Als Beispiel ist die Querschliffprobe des Welterfensters in den Abbildungen 4-27 bis 4-30 wieder gegeben. An diesem Querschliff war zusätzlich eine Ionenböschung (CSP) vorgenommen worden. Der präparationsbedingte Böschungskrater entspricht der Form einer Gaußkurve. Durch die berührungsfreie Präparationsmethode war es möglich, eine ca. 100 µm tiefe Stufe zu präparieren, die in die Probe hinein reicht. Im Bereich der Böschungskanten lässt sich der Verlauf der Gelschichtkanäle auch bei der Betrachtung im REM in die Tiefe verfolgen (Abb. 4-29).

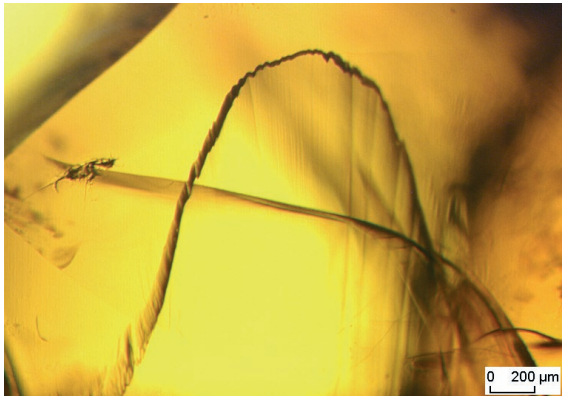


Abb. 4-27: Lichtmikroskopie eines Querschliffes und CSP Präparation, deutlich erkennbarer Tiefenriss von rechter Bildecke ausgehend; Welterfenster, Kölner Dom. (Bild: Fraunhofer ISC).

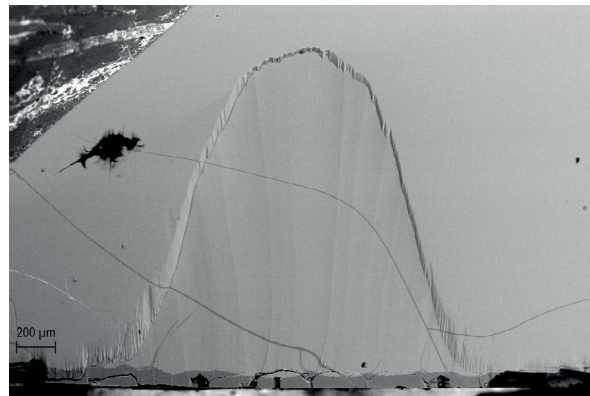


Abb. 4-28: Selbes Detail wie Abb. 4-27, REM-Aufnahme, mehr Tiefenrisse erkennbar und teils von Durchlichtmikroskopie abweichender Verlauf. (Bild: Fraunhofer ISC).

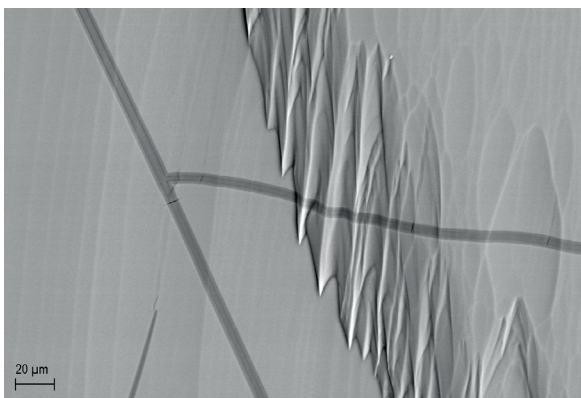


Abb. 4-29: REM-Vergrößerung aus Abb. 4-28, rechter Randbereich des Böschungskraters, kanalartige Gelschicht verläuft gleichmäßig in die Tiefe. (Bild: Fraunhofer ISC).



Abb. 4-30: REM-Vergrößerung aus Abb. 4-29, kanalartig ausgebildete Gelschicht, kein Spalt erkennbar. (Bild: Fraunhofer ISC).

Die Gelschichtkanäle stellen entweder Ausläufer aus der typischen oberflächlichen Gelschicht dar oder sie haben ihren Ursprung in einer Verzweigung mit anderen Gelschichtkanälen bzw. Rissen im Kernglas (Abb. 4-31). Sie sind jedoch nicht zwangsläufig die Fortsetzung von (Schrumpfungs-)Rissen der Gelschicht der Glasoberfläche (Abb. 4-32).

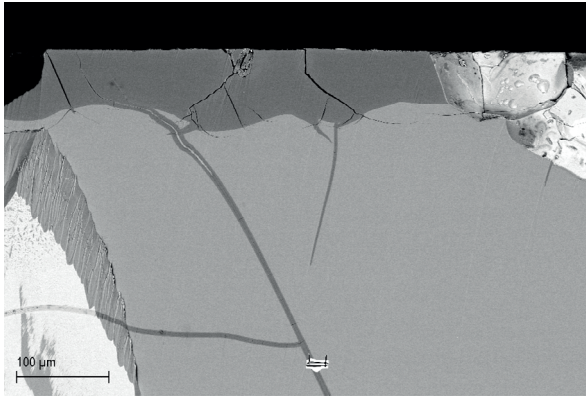


Abb. 4-31: REM-Querschliff, oberflächliche Gelschicht mit kanalartigen Ausläufern ins Kernglas – dunkelgrau – sowie Verzweigung mit weiterem Gelschichtkanal; Welterfenster, CSP-Präparation. (Bild: Fraunhofer ISC).

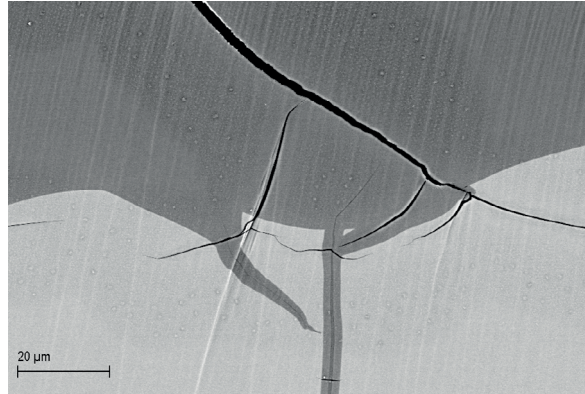


Abb. 4-32: Detailvergrößerung aus Abb. 4-31, oberflächliche Gelschicht mit Rissen sowie kanalartigen Gelschichtausläufern. (Bild: Fraunhofer ISC).

Die Breite der Gelschichtkanäle kann sehr stark variieren. Zum Teil gehen dünnere und breitere Bereiche in einander über oder kreuzen sich (Abb. 4-33). Breite Abschnitte befinden sich bevorzugt im Bereich der Glasoberfläche oder an Kreuzungspunkten. Es sind mehrfach auch Ausprägungen zu beobachten, bei denen sich ein Gelschichtkanal in regelmäßigen Abständen teilt und wieder zusammengeführt wird. Diese Erscheinungsform wird als „Kordelphänomen“ bezeichnet (Abb. 4-34).

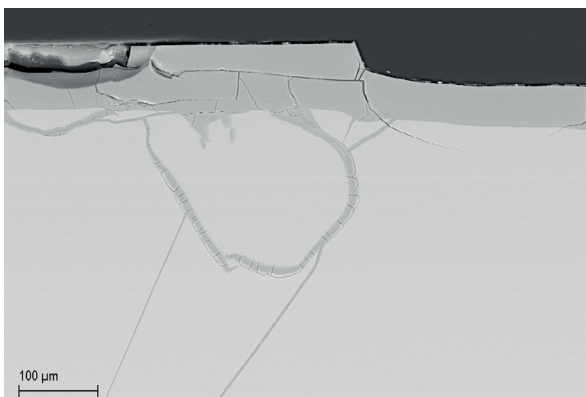


Abb. 4-33: REM-Querschliff, Gelschichtausläufer mit Verzweigungen, Breiten von ca. 3 µm bis etwa 15 µm; Welterfenster. (Bild: Fraunhofer ISC).

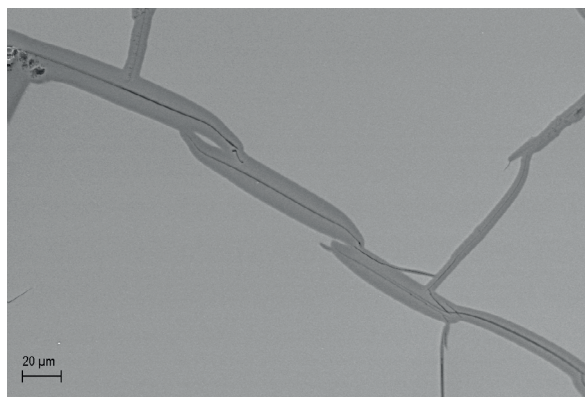


Abb. 4-34: REM-Querschliff, besonderer Formverlauf des Gelschichtkanals wurde als „Kordelphänomen“ bezeichnet; Probe H 5699. (Bild: Fraunhofer ISC).

Querrisse in den Gelschichtkanälen

Bei vergleichsweise breiten Gelschichtkanälen fallen häufig Querrisse auf, die sich in der Regel auf die Zone des Gelschichtkanals beschränken oder unmittelbar nach Erreichen des Kernglases umgelenkt werden (Abb. 4-35). Der Prozess der Rissbildung und Delamination ist für Gelschichten der Oberflächen bekannt (vgl. Kap. 3.3.3). Ausgehend von den Querrissen können im Kernglas allerdings auch neue Auslaugprozesse in Gang gesetzt werden (Abb. 4-36). Vergleichsweise dünne Gelschichtkanäle weisen selten Querrisse auf. Ein ungefährender Wert, ab welcher Breite des Gelschichtkanals Querrisse auftreten, kann nicht gegeben werden, da er für die untersuchten Proben unterschiedlich ausfiel.

Eine lange Betrachtungsdauer der Proben im Hochvakuum des REMs kann in einigen Fällen zu Rissen im Bereich der Gelschicht führen, was bei der Bewertung der REM-Aufnahmen berücksichtigt wurde.

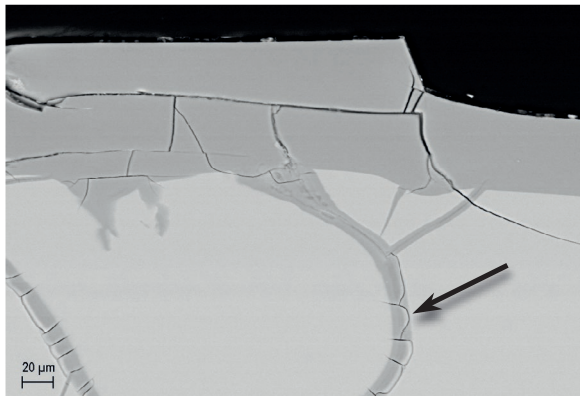


Abb. 4-35: REM-Querschliff; Vergrößerung aus Abb. 4-33, ca. 20 µm breite Gelschichtkanäle verlaufen in das Kernglas hinein und weisen zahlreiche Querrisse auf, die im Übergang zum Kernglas umgelenkt werden; Welterfenster. (Bild: Fraunhofer ISC).

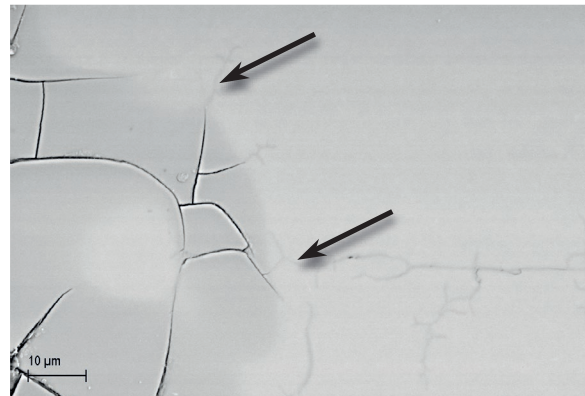


Abb. 4-36: REM-Querschliff; Vergrößerung des Randbereiches eines Gelschichtkanals, Risse im Gelschichtkanal lösen im Kernglas neue Auslaugprozesse aus, die sich in der Abbildung als dunkelgraue Linien im Kernglas fortsetzen; Probe KJH-A. (Bild: Fraunhofer ISC).

Zusammensetzung und Struktur der Gelschichtkanäle

Die Elementzusammensetzungen von oberflächlicher Gelschicht, Gelschichtkanälen und Kernglas sind in dieser Arbeit für sieben Proben bestimmt worden (Tabelle A4, Anhang). Dabei zeigt sich, dass die Auslaugungszonen auf der Oberfläche und die der Gelschichtkanäle vor allem an Alkalien verarmt sind und sich deutlich vom Kernglas unterscheiden.

Um die Auslaugung von Alkalien und Erdalkalien gegenüber dem Kernglas zu verdeutlichen sind die entsprechenden Summen für die Alkalien (Natrium und Kalium) sowie die Calciumgehalte in Tabelle 4-4 aufgeführt. Diese Daten lassen zwar keine statistisch belegbaren Aussagen zu, hierfür wäre eine deutlich höhere Probenzahl notwendig, aber es lassen sich bereits Trends ableiten.

Tabelle 4-4: Elementkonzentrationen für die Summe an Alkalien sowie Calcium (Gew.%) in verschiedenen Messbereichen an sieben Proben mittels REM-EDX; Mittelwert aus je 3 Einzelmessungen.

| Probenbezeichnung | Na ₂ O + K ₂ O | | | CaO | | |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------|----------|-----------------------|------------------|
| | Kernglas | Gelschicht-Oberfläche | Gelschicht-Kanal | Kernglas | Gelschicht-Oberfläche | Gelschicht-Kanal |
| MDS8-H | 21,8 | 4,6 | 5 | 0,8 | 1,2 | 2,2 |
| HA 132, 152-15 | 15,1 | 1,1 | 1,3 | 6,7 | 7,6 | 7,5 |
| H 5699 | 15,9 | 1,3 | 1,9 | 7,6 | 7,7 | 7,8 |
| W-1a | 24,5 | 5,6 | 8 | 3,9 | 5,6 | 4,3 |
| M-2a | 23,5 | 4,1 | 6 | 5,7 | 7,6 | 4,8 |
| KJH-B | 12,2 | 7,6 | 5,5 | 0,5 | 0,0 | 0,0 |
| KJH-A | 17,4 | 4,5 | 7,4 | 0,3 | 0,0 | 0,0 |

So zeigt sich, dass bezüglich des Gehaltes an Alkalien sehr große Unterschiede zwischen den Auslaugzonen und dem Kernglas bestehen. Die Auslaugzonen (Gelschicht-Oberfläche und Gelschicht-Kanal) weisen untereinander ähnliche Werte auf. Die Gehalte an Calcium scheinen hingegen für alle Bereiche in etwa unverändert zu sein. Eine leichte Tendenz zu einer möglichen Anreicherung in der oberflächennahen Gelschicht wäre durch weitere Probenuntersuchungen (bzw. exaktere Messmethoden) zu belegen. Eindeutig ist jedoch, dass sich die Gelschicht aufgrund des großen Verlustes glaseigener Bestandteile (Alkalien) chemisch und demzufolge auch strukturell deutlich vom Kernglas unterscheidet.

Eine Visualisierung der Auslaugung zeigte sich im REM sowie im zugehörigen Elementverteilungsbild (Mapping) der archäologischen Probe H 5699 in den Abbildungen 4-37 und 4-38 (weitere Elementverteilungsbilder im Anhang A7, A8). Hier wird die Auslaugung von Natrium deutlich. Im Gegensatz zu anderen untersuchten Proben dieser Arbeit weist das Glas H 5699 starke oberflächliche Ablagerungen auf. Wie das Elementverteilungsbild verdeutlicht, handelt es sich um calciumhaltige Ablagerungen auf der Oberfläche sowie calciumhaltige Einlagerungen im Spalt.

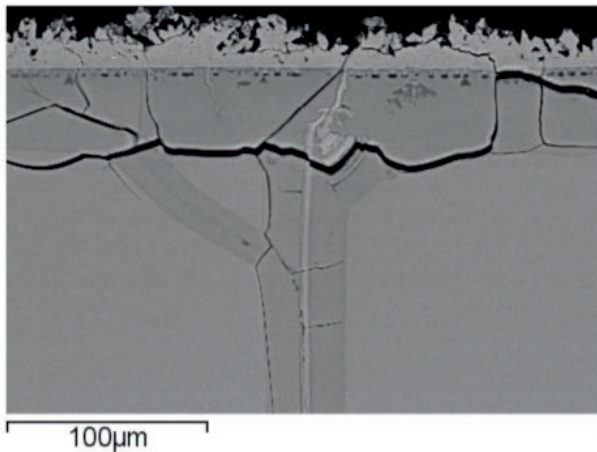


Abb. 4-37: REM-Querschliff eines oberflächennahen Bereiches der Probe H 5699 mit oberflächlicher Gelschicht und Gelschichtausläufer ins Kernglas. (Bild: Fraunhofer ISC).

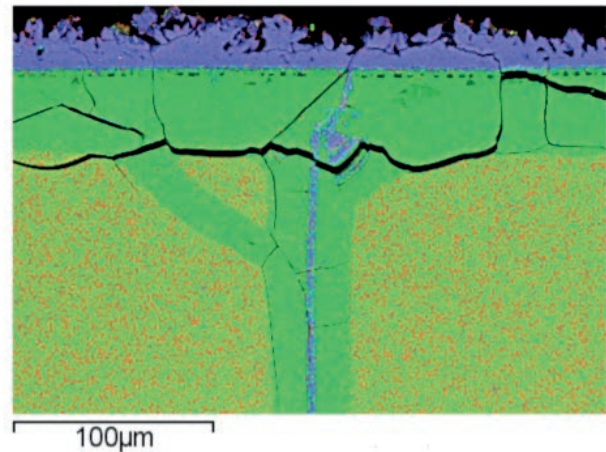


Abb. 4-38: Gemischtes Elementverteilungsbild, Natrium (rot), Silicium (grün), Calcium (blau); Natrium findet sich im Kernglas aber nur minimal in den Auslaugungszonen. (Bild: Fraunhofer ISC).

Bei der Betrachtung der Gelschichtkanäle im REM lässt sich in einigen Fällen eine symmetrische Zonierung beobachten, die sich durch unterschiedliche Grauwerte in der REM-Darstellung äußert. Diese Beobachtung trifft vor allem auf Gläser zu, deren Alkaliengehalt nicht nur aus Natrium, sondern auch aus deutlichen Anteilen Kalium besteht.

Die Zonierung kann als ein Hinweis auf selektive Auslaugungsvorgänge innerhalb eines Gelschichtkanals gedeutet werden. Demzufolge scheint es bevorzugte Diffusionswege für Wasser und gelöste Ionen zu geben. In einigen Fällen lassen sich die Transportwege sogar nachweisen. Durch die diffusionsgesteuerte Einwanderung von Fremdelementen, die im REM besonders gut visualisierbar sind, lassen sich diese Transportwege gut lokalisieren. Beispielsweise wurden an Fenstergläsern des Kölner Domes eingewanderte, bleihaltige Verbindungen nachgewiesen, die aus der Malschicht oder dem Bleidach stammen könnten (Abb. 4-39, 4-40). Die EDX-Messung ergab in dem relevanten Bereich etwa 8 Gew.% Bleioxid. Das Kernglas ist bleifrei.

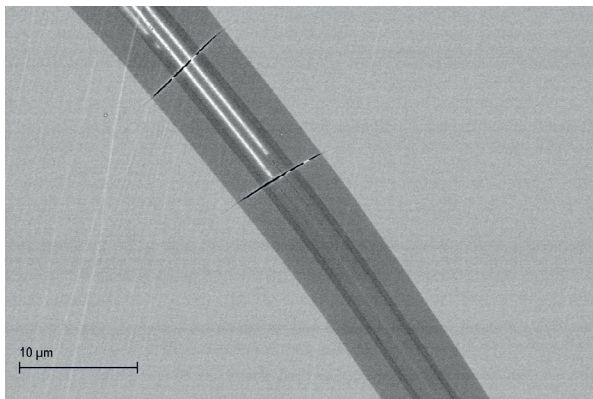


Abb. 4-39: CSP-Präparation, REM-Ansicht, mehrfach zonierter Gelschichtkanal mit bleihaltiger Einlagerung (weiß), Querrisse ebenfalls mit eingelagerter Bleiverbindung; Welterfenster. (Bild: Fraunhofer ISC).

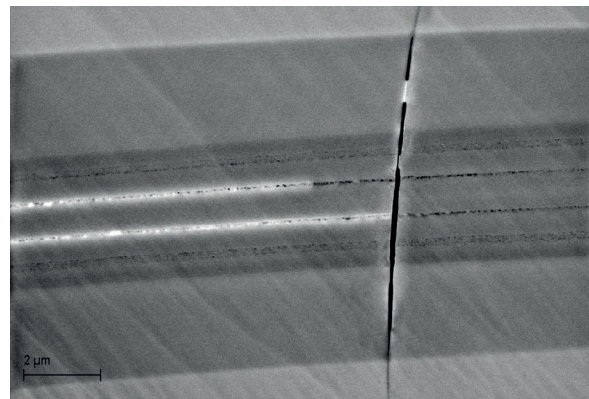


Abb. 4-40: Detailvergrößerung im Bereich eines Querrisses aus Abb. 4-39, Querriss setzt sich im Kernglas als feine Auslaugungszone fort; in besonders stark ausgelaugtem Bereich des Gelschichtkanals (dunkelgrau) sind „porenartige“ Strukturen erkennbar. (Bild: Fraunhofer ISC).

Die Elementverteilung eines zonierten Gelschichtkanals aus Abbildung 4-39 bzw. 4-40 ist mittels EDX genauer untersucht worden.⁷³ Die Verteilung der Elemente vom Kernglas ausgehend über den Spalt hinweg ist in Abb. 4-41 wiedergegeben.

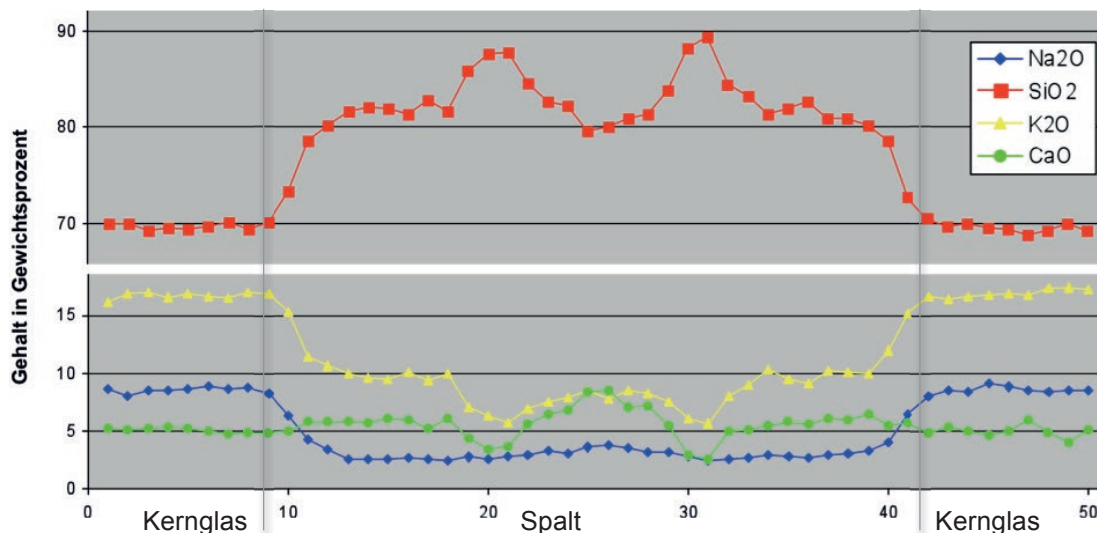


Abbildung 4-41: Elementverteilung vom Kernglas über einen zonierten Gelschichtkanal hinweg bis ins Kernglas, Zusammenstellung der EDX-Werte von 50 Messstellen; Welterfenster, Probe W-1f, CSP-Präparation. (Grafik: Fraunhofer ISC).

⁷³ Das untersuchte Fensterglas des Welterfensters zeigt eine ähnliche Schadensausprägung wie die archäologischen Gläser. Bezüglich der Zusammensetzung unterscheidet es sich jedoch leicht, da das Fensterglas neben Natrium auch signifikante Mengen an Kalium enthält (Tabelle A2, Probe W1a im Vergleich zu den archäologischen Gläsern).

Bei der Charakterisierung mittels EDX zeigte sich, dass Natrium über die gesamte Breite des Gelschichtkanals hinweg gleichmäßig stark ausgelaugt ist. Für die Gehalte an Kalium lässt sich eine abgestufte, ebenfalls deutliche Abnahme feststellen. Die Gehalte an Calcium nehmen lokal leicht ab und scheinen sich in der Mitte des Gelschichtkanals anzureichern. Die Elemente Kalium und Calcium zeigen diesbezüglich ein ähnliches Muster. Der absolute Anteil an Silicium bleibt in etwa unverändert, er erhöht sich lediglich infolge des Summeneffektes durch die Verringerung der Alkalien (vgl. Kapitel 4.2.1).

Fazit

Bei der Untersuchung von Proben unterschiedlicher Herkunft und unterschiedlichen Alters zeigten sich charakteristische Merkmale der Gelschichtkanäle, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- Breite von weniger als 1 μm bis über 50 μm ,
- Tendenziell Verbreiterung zur Glasoberfläche,
- Selektive Auslaugung von glaseigenen Elementen, Zonierung,
- Bevorzugte Transportwege innerhalb eines Gelschichtkanals,
- Strukturelle Veränderungen in Form von Querrissen,
- Einlagerungen nachweisbar,
- Spaltbildung.

4.3.4 UNTERSUCHUNG DES SCHADENSFortsCHRITTES

Die empirische Einteilung von geschädigten Proben in Klassen wurde in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Es ist offen, ob es sich bei den einzelnen Schadensklassen, die auf einem unterschiedlich kleinteiligen Schadensbild basieren, möglicherweise um einzelne Stufen eines kontinuierlich verlaufenden Schadensprozesses handelt. Dies würde bedeuten, dass sich der Zustand der Gläser mit niedrigen Schadensklassen durch fortschreitende Bewitterung bis hin zum Zuckerglasstadium verschlechtern kann.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurden bereits geschädigte Originalgläser im Labor gezielt künstlich weiter bewittert. Da es sich um eine zerstörende Testreihe handelte, für die zudem größere Teilstücke notwendig waren, bot sich die Verwendung von ähnlich geschädigten Glasmalereien an, die in größerem Umfang zur Verfügung standen. Für die beschleunigte Bewitterung wurden eine Temperatur von 40 °C sowie eine relative Luftfeuchte von 98 % gewählt.

Drei ausgewählte Glasstücke vom Welterfenster (Klasse 3) sowie dem Mildefenster (Klasse 1) des Kölner Doms und der Peterskirche Leipzig (Klasse 2) wurden zunächst lichtmikroskopisch und fotografisch dokumentiert und anschließend im Klimaschrank⁷⁴ künstlich bewittert. Bei regelmäßigen Zwischenkontrollen sind die Gläser vor der Zwischendokumentation zunächst für zwei Stunden bei Raumbedingungen getrocknet worden.

Alle drei Glasproben zeigten innerhalb der ersten fünf Tage einen deutlichen Schadensfortschritt. Nach weiteren fünf Tagen künstlicher Bewitterung waren nur noch leichte Veränderungen sichtbar. Da die Bewertungen nach 15 Tagen und nach 30 Tagen Expositionsdauer keinen signifikanten Schadenfortschritt mehr ergaben, wurde der Versuch beendet (Fotodokumentation im Anhang A9-A11).

Die Gläser zeigten unter den gewählten Bedingungen zwar einen Schadensfortschritt, der allerdings nur für eine Probe zu einer Veränderung der Schadensklasse um eins führte.⁷⁵

In diesem Versuch konnte unter den gewählten Bedingungen kein signifikanter Schadensfortschritt erzielt werden. Es bleibt fraglich, ob stark wechselnde Umgebungsbedingungen (an Stelle der konstant gewählten Parameter) zu anderen Ergebnissen geführt hätten, oder aber ob spezifische Glaseigenschaften den erreichbaren Grad der Schädigung beeinflussen.

⁷⁴ Klimaschrank SB 11 der Firma Weiss.

⁷⁵ Die Probe des Mildefensters vom Kölner Dom wurde durch die Bewitterung von Schadensklasse 1 zu Klasse 2 hoch gestuft. Die Probe des Welterfensters sowie der Peterskirche Leipzig blieben in Klasse 3 bzw. Klasse 2.

4.3.5 UNTERSUCHUNGEN ZUR GLASZUSAMMENSETZUNG

Da Tiefenrisse an Objekten unterschiedlicher Herkunft sowie Vorgeschichte auftreten, besteht die Vermutung, dass diese Objekte von besonderer Zusammensetzung sind. Vermehrt scheinen Gläser der spätrömischen Kaiserzeit bzw. Spätantike betroffen zu sein.

Durch HUISMAN liegt erstmals eine größere Serie mit 28 Glasanalysen eines systematisch aufgearbeiteten römischen Glasfundes vor. Darüber hinaus ließen sich aus den publizierten Glasanalysen nur drei weitere Angaben eindeutig mit archäologischen Gläsern dieses Schadensbildes in Zusammenhang bringen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Analysen an weiteren acht archäologischen Gläsern sowie sieben Fenstergläsern des 19. Jahrhunderts erfolgt (Tabelle A2, Anhang).

Die EDX-Werte der Glaszusammensetzungen wurden, wie in Kapitel 3.3.7 beschrieben, aufbereitet. Im Zustandsdiagramm (Abb. 4-42) sind sie im Vergleich zu Literaturwerten der mittleren Zusammensetzung von Gläsern anderer Zeitabschnitte dargestellt (vgl. Tabellen A5a und A5b, Anhang).

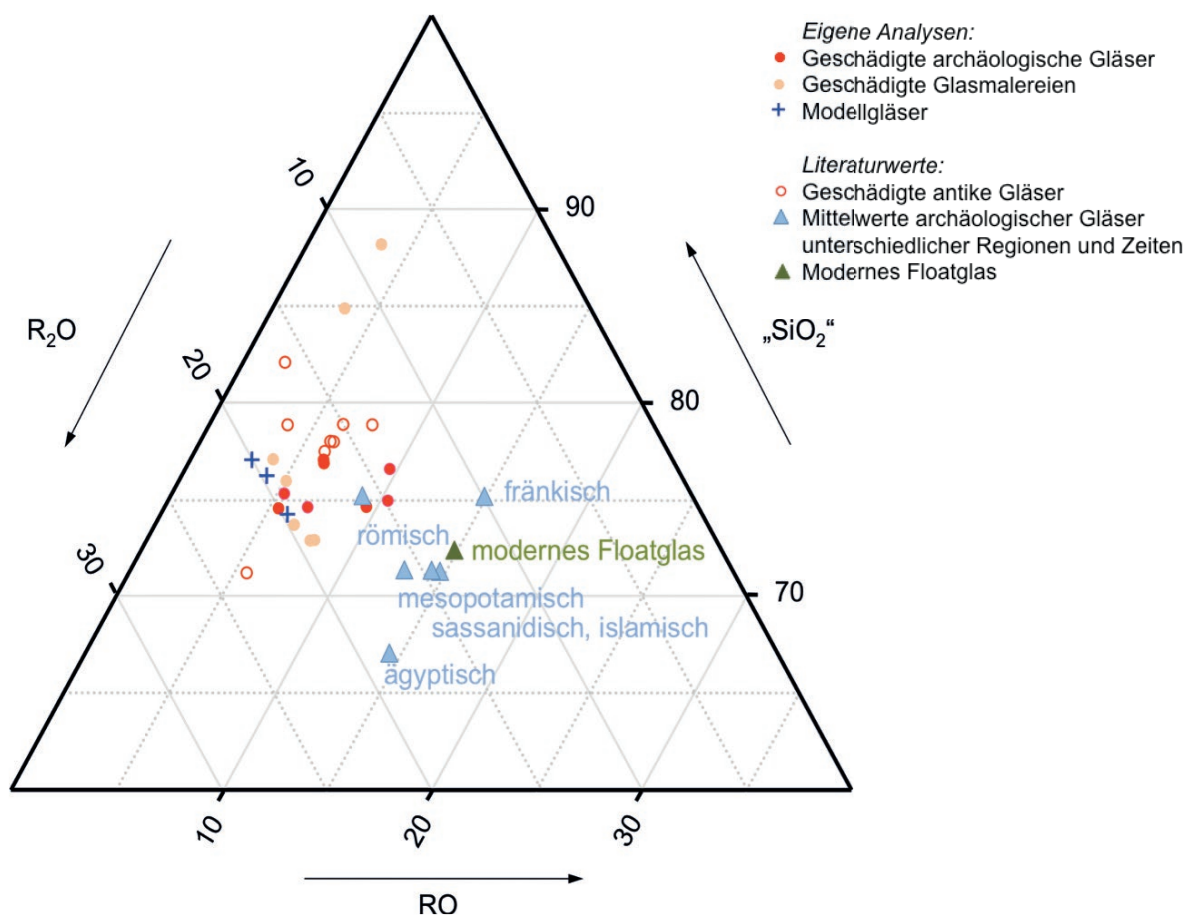


Abb. 4-42: Lage der Einzelwerte von geschädigten Gläsern mit Tiefenrissskorrosion (rot) im Vergleich zur Lage der mittleren Glaszusammensetzung von Glas verschiedener Regionen und Zeiten (hellblau, grün) sowie der synthetisierten Modellgläser im Dreistoffdiagramm. Angaben in mol%. (Grafik: Wittstadt).

Die Werte aus den mittleren Zusammensetzungen der verschiedenen Epochen liegen insbesondere für die sassanidischen und islamischen Gläser recht nah bei einander und in unmittelbarer Nähe zum heutigen Fensterglas. Charakteristisch sind Werte für die Glasstabilisatoren RO um die 15 mol% bzw. leicht darunter. Lediglich der Mittelwert der römischen Gläser liegt niedriger und somit leicht links verschoben im Diagramm. In dieser Darstellungsweise unterscheiden sich die Gläser der verschiedenen Epochen vor allem durch das Verhältnis der Netzwerk wandler R_2O zu den Netzwerk bildnern. Hierbei schwanken die Gehalte an Netzwerk wandlern zwischen etwa 10 mol% und knapp 20 mol%, wobei die entsprechenden Werte an Netzwerk bildnern „ SiO_2 “ zwischen 75 mol% und etwa 67 mol% liegen. Zu beachten ist, dass die eingetragenen Mittelwerte für Gläser verschiedener Epochen den Erhaltungszustand der Objekte nicht berücksichtigen. Im Gegensatz dazu betreffen die Einzelanalysen historischer Gläser ausschließlich durch Tiefenrisse geschädigte Glasobjekte (Tabelle A2, Anhang).

Alle durch Tiefenrissskorrosion geschädigten Gläser (bis auf drei Ausnahmen) liegen leicht links im Diagramm, da sie geringere Mengen an Netzwerk wandlern (RO) enthalten als römische Gläser im Mittel. Die drei Ausnahmen (geschädigte antike Gläser) liegen unmittelbar im Bereich der mittleren römischen Zusammensetzung. Sie unterscheiden sich von den übrigen geschädigten antiken Gläsern allerdings dadurch, dass sich der Wert für RO neben Calciumoxid auch aus bedeutenderen Anteilen Mangan- und Magnesiumoxid zusammensetzt.

Die Werte an Netzwerk wandlern R_2O schwanken zwischen ca. 8 mol% und etwa 20 mol%.⁷⁶ Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die beiden Werte von 8 mol% bzw. 12 mol% sehr stark geschädigten Gläsern⁷⁷ zuzuordnen sind und aus diesem Grund eventuell nicht das ursprüngliche Kernglas wiedergeben, könnte sich der untere Grenzbereich auf die nächst höheren Werte um die 14 mol% weiter einschränken lassen. Demzufolge lägen die Gehalte an Netzwerk wandlern zwischen etwa 14 mol% und 20 mol%. Unter Nicht-Berücksichtigung der beiden sehr stark geschädigten Gläser liegen die Werte für die Netzwerk bildner „ SiO_2 “ demzufolge zwischen gut 70 mol% bis hin zu knapp 85 mol%.

Die geschädigten antiken Gläser zeigen wie auch die Fenstergläser des 19. Jahrhunderts eine ähnliche Tendenz zu vergleichsweise niedrigen RO-Werten. Ein Grenzwert für die Gehalte an RO für Alkaligläser, der stabile Gläser von empfindlichen Gläsern unterscheidet, wird in der Literatur nicht gegeben. Allerdings ist die zunehmende Korrosionsneigung mit abnehmenden Gehalten von stabilisierenden Netzwerk wandlern, insbesondere im Hinblick auf Calcium, bekannt (vgl. Kapitel 4.1.3.2).

⁷⁶ Die Fenstergläser des 19. Jahrhunderts unterscheiden sich von den archäologischen Gläsern vor allem darin, dass der Anteil der Alkalien sowohl aus Natrium als auch aus deutlichen Mengen an Kalium gebildet wird. Bei den analysierten archäologischen Gläsern handelt es sich ausnahmslos um Soda-Kalk Gläser mit nur sehr geringen Anteilen an Kalium.

⁷⁷ Die beiden orange markierten Punkte links oben im Diagramm (Abb. 4-42) gehören zu Proben, die besonders stark geschädigt waren. Vermutlich sind die untersuchten Probenbereiche (Reste von Kernglas) ebenfalls bereits von Auslaugung betroffen. Das würde die hohen Werte für „ SiO_2 “ erklären, die durch den Summeneffekt bei der Analyse scheinbar ansteigen sowie die vergleichsweise niedrigen Werte für R_2O und auch RO. Die EDX-Ergebnisse entsprechen eher Werten für Gelschichten.

4.3.6 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Geschädigte Gläser verschiedener Epochen wurden analysiert, um die Oberfläche sowie die Tiefenkorrosion zu dokumentieren. Der Einsatz neuer Präparationsverfahren ermöglichte eine differenzierte Betrachtung der Feinstruktur des Rissnetzes. Letztlich lieferten die Untersuchungen an verschiedenen Originalgläsern völlig neue Erkenntnisse zum Schadensbild. Es zeigte sich, dass von der zumeist nur dünnen oberflächlichen Gelschicht ausgehend kanalartige Ausläufer in das Kernglas vorstoßen und das Glas in seiner gesamten Stärke durchziehen. Dabei kommt es unter anderem auch zu Querverbindungen innerhalb des Kernglases.

Durch die Lichtbrechung an den Phasengrenzen Glas-Gelschicht-Glas entsteht der visuelle Eindruck einer Fragmentierung des Objektes. Die Lichtreflexe wurden bislang fälschlicherweise als Sprünge oder Brüche interpretiert. Tatsächlich sind an den untersuchten Proben jedoch nur wenige Spalte nachweisbar. Diese Erkenntnis erklärt auch, warum viele Gläser mechanisch stabiler sind, als man bei der bloßen Betrachtung vermutet. Die kanalartige Gelschicht gewährleistet nach wie vor einen Zusammenhalt des Objektes, auch wenn die mechanische Belastbarkeit deutlich herab gesetzt ist. Klimatische Schwankungen durch die Bergung bzw. während der anschließenden Lagerung können die Stabilität deutlich reduzieren, da die Gelschicht empfindlich auf veränderte Umgebungsbedingungen reagiert und reißen kann.

Die kanalartig ausgebildete Gelschicht der Gläser ist vor allem verarmt an den Alkalien Natrium und Kalium, während die Werte für Calcium recht konstant bleiben. Im Unterschied zur oberflächlichen Auslaugungszone werden die Elemente in den kanalartigen Ausläufern selektiver ausgelaugt, was sich analytisch in einer Zonierung erkennbar machte. Die Diffusionswege des Wassers bzw. gelöster Ionen kennzeichnen sich teils durch Poren in der Dimension weniger Nanometer im Gelschichtkanal. Mit fortschreitender Auslaugung entstehen letztlich Spalte die das Glas weiter mechanisch destabilisieren. Vermutlich bedingt durch das veränderte Raumvolumen der Gelschichtkanäle gegenüber dem Kernglas sind etliche Querrisse entstanden, die wiederum Ausgangspunkte für neue Gelschichtkanäle darstellen können (z. B. Verzweigungen).

Die verschiedenen in der Literatur vorgeschlagenen Schadensklassen scheinen nicht zwangsläufig aufeinander aufzubauen. Der Schädigungsgrad hängt vermutlich viel mehr mit anderen, herstellungs- bzw. verarbeitungsbedingten Eigenschaften des Objektes zusammen.

Ein Vergleich der Glaszusammensetzung geschädigter Gläser zur mittleren Zusammensetzung von Gläsern derselben bzw. anderer Epochen zeigt, dass die tiefenrissgeschädigten Gläser tendenziell einen etwas geringeren Gehalt an Glasstabilisatoren (RO, vorwiegend Calcium) aufweisen. Die Differenz zu den als stabil geltenden römischen Gläsern, die im Verhältnis zu anderen historischen

Gläsern bereits vergleichsweise geringere Mengen an Glasstabilisatoren zeigen, ist allerdings nicht groß. Demzufolge tritt das Schadensphänomen möglicherweise insbesondere an archäologischen römischen Gläsern deutlich häufiger auf, als die wenigen Publikationen vermuten lassen. Letztlich scheinen neben der Glaszusammensetzung jedoch auch andere Faktoren eine bedeutende Rolle zu spielen.

4.4 Schadenssimulation mit Modellgläsern

Für systematische Untersuchungen zur Schadursache bzw. dem Schadensverlauf ist die Verwendung von Modellgläsern zweckmäßig. Durch den Einsatz definierter Modellgläser bietet sich die Möglichkeit umfangreiche, vergleichbare und reproduzierbare Untersuchungen durchzuführen. Im Gegensatz zu Originalen haben die Modellgläser eine bekannte Geschichte bzw. gezielte Vorbehandlung und können zerstörend untersucht werden. Die Exposition und Bewitterung findet unter kontrollierten und damit reproduzierbaren Bedingungen statt, wobei die Zusammensetzung der Modellgläser sowie Einflussparameter gesteuert werden können, um zeitnahe Ergebnisse zu erhalten.

Modellgläser haben sich in vorangegangenen Projekten bewährt, um Schäden an mittelalterlichen Fenstergläsern (RÖM-99) oder archäologischen Gläsern (RÖM-04, BEL-10) zu simulieren. Für diese Arbeit mussten neue Glastypen entwickelt, erschmolzen und präpariert werden.

4.4.1 VERWENDETE MODELLGLASSORTEN

Für die folgenden Versuche sind insgesamt drei Modellgläser verwendet worden, wobei sich die Zusammensetzung an den Trends der Originalgläser zu höheren Werten für Alkalien und vergleichsweise niedrigen Werten für Erdalkalien orientieren.⁷⁸ Weitere Elemente sind mit Ausnahme von Kupfer nur in Spuren vorhanden. Im ternären Zustandsdiagramm liegen die Modellgläser im unmittelbaren Umfeld geschädigter Originalgläser (vgl. Abb. 4-42).

Das Glas MDS8 ist bereits in anderen Projekten⁷⁹ zum Einsatz gekommen und orientiert sich an der Zusammensetzung eines durch Risse geschädigten blauen Schmuckemails des 18. Jahrhunderts (PILZ-97, WAG-05). Das Modellglas MDS8-H ist für eine bessere lichtoptische Auswertung der Versuchsreihen ohne die stark blau färbende Komponente Kobalt hergestellt worden, entspricht in der übrigen Zusammensetzung jedoch MDS8. Eine prinzipiell ähnliche Zusammensetzung weist auch MK1 auf, allerdings liegt der Anteil an Calciumoxid mit 3,3 Gew.% etwas höher⁸⁰ und lässt daher eine etwas bessere Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen erwarten. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle A2 des Anhangs aufgeführt.

⁷⁸ Die chemischen Zusammensetzungen der Modellgläser stellen zwar „Extreme“ dar, sind aber durchaus auch realistisch (vgl. EDX-Werte, Tabelle A2 im Anhang). Eine Gruppe islamischer Glasobjekte, die als „Ägyptisch I“ zusammengefasst wurde, ist beispielsweise durch niedrige Calciumgehalte von 3-4 Gew.% charakterisiert (FRE-00).

⁷⁹ DBU-Projekte „Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Email-Preziosen im Grünen Gewölbe Dresden“ und „Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser national bedeutender Sammlungen“.

⁸⁰ Der Calciumoxid-Gehalt der Modellgläser MDS8 und MDS8-H liegt lediglich bei 0,8 Gew.%.

Für die Herstellung der Modellgläser wurden die Rohstoffe als Oxide bzw. Carbonate eingewogen und für 15 Minuten im Taumelmischer homogenisiert. Das Schmelzen erfolgte in einem Platin/Rhodium Tiegel bei 1500 °C im Laborofen mit zwei mal 60 Minuten Haltezeit. Die Schmelze wird anschließend in auf 450 °C erwärmte Messingformen gegossen. Die entstandenen Glasblöcke werden bei 550 °C getempert und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Glasblock wurde mit einer Diamantsäge (wasserfrei) in Glasplättchen gesägt (Abb. 4-43, 4-44). Die Materialstärke der Plättchen betrug in der Regel 2 mm, um der mittleren⁸¹ Dicke von Originalgläsern zu entsprechen. Die Lagerung der Glasplättchen erfolgte bis zur Verwendung im Exsikkator bei niedrigen Feuchten unter 30 % rF.

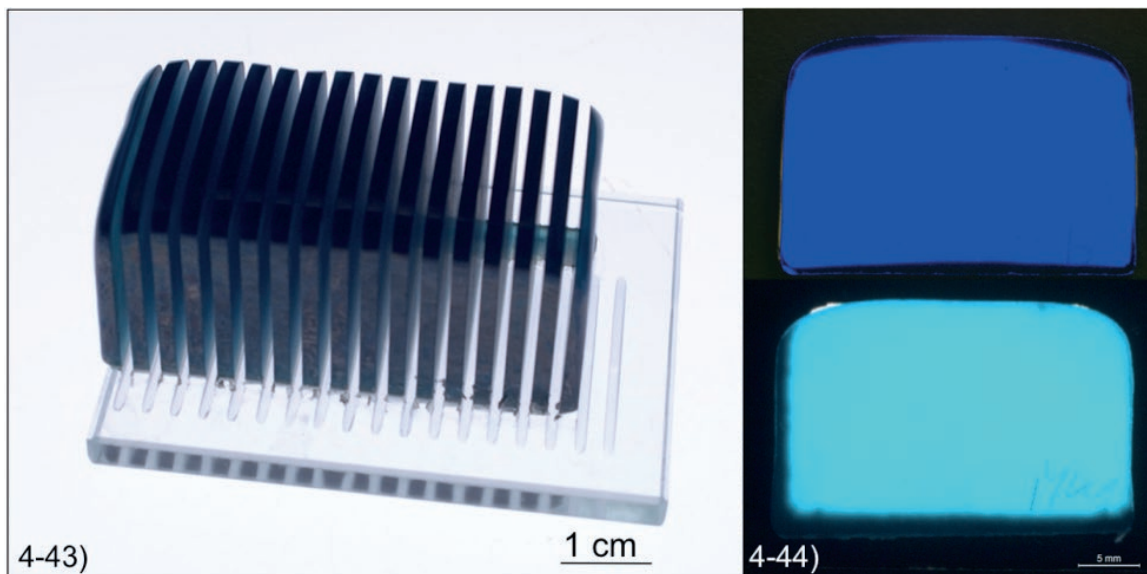


Abb. 4-43: Gesägter Modellglasblock. (Bild: Fraunhofer ISC); Abb. 4-44: Unbewitterte Modellglasplättchen des Typs MDS8 (oben) und MK1 (unten); Aufnahmen im Durchlicht. (Bilder: Fraunhofer ISC).

⁸¹ Die Dicke der Wandung von Originalgläsern schwankt sehr stark, auch innerhalb eines Objektes. Die Materialstärke der Glasplättchen von 2 mm basiert auf einem empirischen Wert.

4.4.2 VERSUCHSABLAUF

Die Modellgläser sind entsprechend der zu untersuchenden Fragestellungen unterschiedlich vorbehandelt worden: Variation in Rauigkeit, lokale Oberflächendefekte sowie thermische Nachbehandlung. Um den Einfluss der Vorbehandlung auf den Schadensprozess ermitteln zu können, wurden die Modellgläser anschließend bei genau festgelegten Bedingungen exponiert (unterschiedliche Feuchte und Temperatur). Der Grad der Schädigung ist durch den unmittelbaren Vergleich der Schadensbilder mittels (Durchlicht-)Mikroskopie bzw. Fotografie ermittelt worden.⁸² Je mehr Verschattungen erkennbar waren, desto höher wurde die Schädigung eingestuft. Die Bewertungen basieren außerdem auf Untersuchungen mittels REM-EDX an gezielt aufbereiteten Proben und Querschliffen, vergleichbar mit denen an Originalen.

⁸² Um die lichtoptische Bewertung zu objektivieren, sind Versuche mittels UV-Vis Messungen erfolgt (vgl. Kapitel 4.2). Der Transmissionsgrad lag allerdings selbst bei ungeschädigten Modellgläsern bei nur 0,7 mm Materialstärke unter 5 %. Das Signal war demnach zu schwach für verwertbare Ergebnisse. Diese Messmethode erwies sich aufgrund der Eigenfarbigkeit der Gläser leider als ungeeignet.

4.4.3 LABORVERSUCHE

4.4.3.1 Visuelle Beurteilung der Schadensbilder an verschiedenen Modellglastypen

Um die drei Modellglastypen in ihrer Empfindlichkeit und der Schadensausprägung vergleichen zu können, sind von jedem Typ sägeraue Glasplättchen mit 2 mm Materialstärke bei einer hohen relativen Luftfeuchte von 98 % und einer Temperatur von 40 °C exponiert worden. Diese Bewitterungsbedingungen gewährleisteten einen moderaten Schädigungsprozess, der sich gut überwachen ließ. Die Modellglasplättchen wurden für den Versuch jeweils geviertelt. Beim Auftreten erster sichtbarer Schäden erfolgte die Entnahme eines Teilstückes zur Schadenscharakterisierung. Im Versuchsverlauf fanden weitere Probenentnahmen statt.

Die Modellgläser MDS8 und MDS8-H zeigten einen vergleichbaren Schadensverlauf, der sich von MK1 unterschied (Abb. 4-45, 4-46).

Sowohl MDS8 als auch MDS8-H wiesen nach drei Tagen Bewitterung erste Schäden auf. Nach weiteren 24 Stunden trat das Schadensbild deutlich hervor und erreichte bereits Schadensklasse 4. Mit zunehmender Bewitterungsdauer verstärkte sich das Schadensbild, wobei nach sechs Tagen ein Zustand erreicht war, der sich in der Folge visuell nur noch sehr langsam veränderte. Bei Beendigung des Versuches nach 50 Tagen zerfielen die Gläser bei Berührung (Schadensklasse 4).

Das Modellglas MK1 zeigte erst nach 14 Tagen erste sichtbare Veränderungen. Nach 18 Tagen war das Schadensbild mit dem Auge gut erkennbar und verstärkte sich bis zur Zwischenkontrolle nach 28 Tagen leicht. Der Schädigungsgrad des Modellglases MK1 wies die Schadensklasse 3 auf.

Der Schadensverlauf in diesem Versuch zeigt einen deutlichen Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Modellgläser. MDS8 und MDS8-H mit sehr niedrigem Calciumoxidgehalt (CaO = 0,8 Gew.%) sind wesentlich empfindlicher als MK1 (CaO = 3,3 Gew.%). Dies äußert sich darin, dass Schädigungen früher auftreten. Ferner deutet sich an, dass mit niedrigeren Calciumgehalten das Schadensmuster kleinmaschiger ausfällt.

In dieser Bewitterungsreihe bestätigen sich die Erkenntnisse anderer Untersuchungen, die eine zunehmende Neigung zur Ausbildung von Schäden – hier Rissen – mit niedrigen Gehalten an Calcium in Verbindung bringen (vgl. Kapitel 4.1.3.2 und 4.3.5).

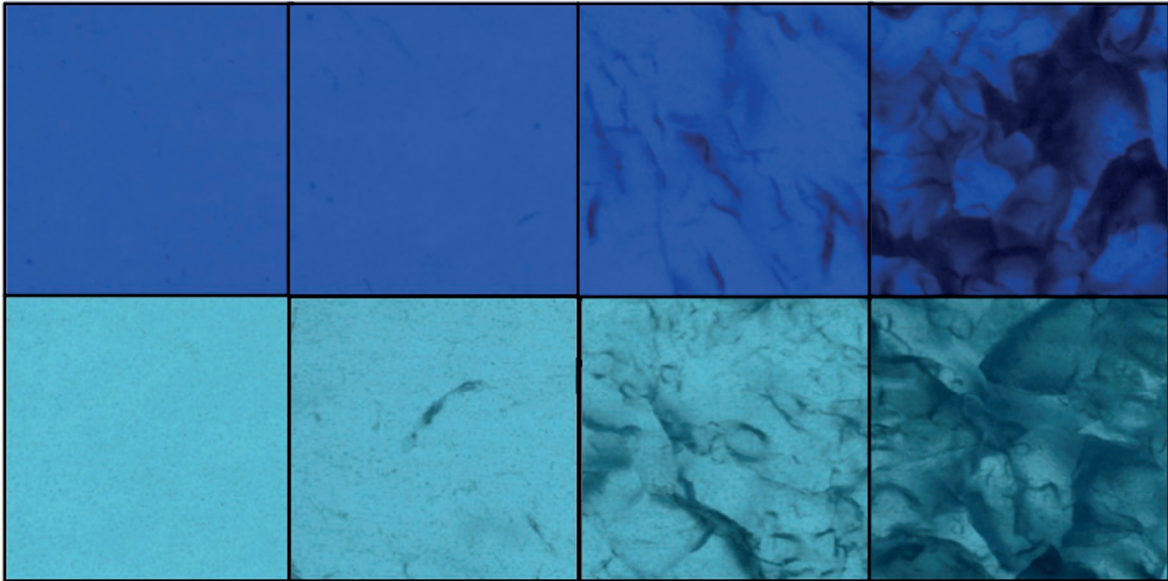


Abb. 4-45: Vergleichbarer Schadensverlauf für die Modellgläser MDS8 (oben) und MDS8-H (unten) vor der Bewitterung, sowie nach drei, vier und sechs Tagen Bewitterung (von links nach rechts). Jeweilige Bildbreite entspricht 1 cm. Detailaufnahmen im Durchlicht. (Bilder: Fraunhofer ISC).

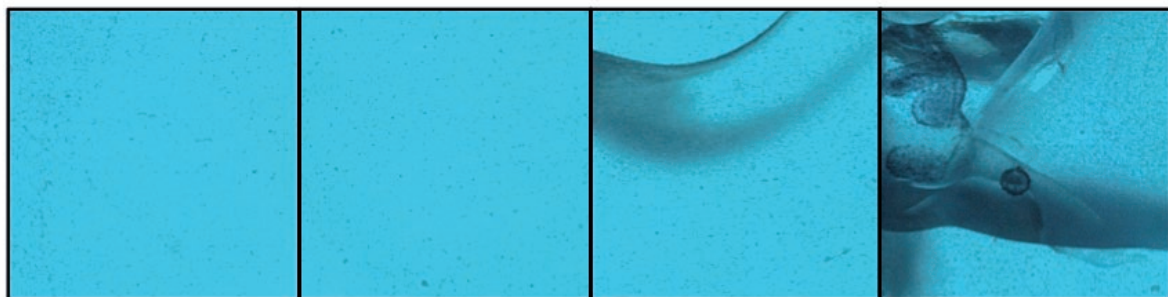


Abb. 4-46: Zustand der Teilstücke des Modellglases MK1 vor der Bewitterung sowie nach 14, 18 und 28 Tagen Bewitterung (von links nach rechts). Jeweilige Bildbreite entspricht 1 cm. Detailaufnahmen im Durchlicht. (Bilder: Fraunhofer ISC).

4.4.3.2 Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Schadensbildes im REM

Der Schadensverlauf des Modellglases MDS8-H ist genauer untersucht worden. Dieser Modellglastyp eignete sich aufgrund des kleinteiligen Schadensbildes sehr gut für die Untersuchung im REM und zeigte innerhalb einer Bewitterungszeit von elf Tagen bei 40 °C und 98 % relativer Feuchte bereits eine deutliche Veränderung des Schadensbildes (vgl. Abb. 4-45). Erste Schäden kennzeichneten sich durch linienartige Verschattungen im Glas, die im weiteren Verlauf deutlich zunahmten und sich verstärkten. Eine Aussage darüber, ob es sich um Gelschichtkanäle oder Spalte bzw. Risse handelt, war mit dem Auge nicht möglich.

Teilstücke aus dem vorher genannten Versuch (Kap. 4.4.3.1, Abb. 4-45) wurden als Querschliffe mittels REM-EDX weiter charakterisiert. Besonderes Augenmerk lag auf den sich verändernden Dimensionen der Gelschichtkanäle bzw. der Bildung von Rissen. Die folgenden Abbildungen 4-47 bis 4-52 zeigen Übersichten sowie Details aus den REM-Aufnahmen der unterschiedlich lang exponierten Proben.

Bei den drei bzw. vier Tage lang bewitterten Teilstücken zeichnen sich neben oberflächennahen Gelschichtkanälen auch einzelne Ausläufer der Gelschicht ab, die durchgängig von einer Oberfläche des Glases zur anderen verlaufen. Während sich das Schadensbild im REM für die drei Tage bewitterte Probe nur sehr schwach abzeichnet, wurde es nach vier Tagen Bewitterung bereits deutlich besser sichtbar (Abb. 4-47). Einzelne Gelschichtkanäle weiten sich bereits zu einem Spalt (Abb. 4-48).

Das Schadensbild verstärkte sich bei der über sechs bzw. elf Tage exponierten Proben nicht nur durch eine zahlenmäßige Zunahme der Gelschichtkanäle (Abb. 4-48 bis 4-52), sondern zeigte auch eine vermehrte Spaltbildung an, die sich im REM als schwarze Linie kennzeichnet. Die über elf Tage bewitterte Probe wies ein in sich verzahntes Schadensbild auf. Diese Geometrie verlieh der Probe offensichtlich eine gewisse Stabilität, denn sie zerbrach zu diesem Zeitpunkt nicht.

Eine signifikante oberflächliche Auslaugzone ist trotz der sägerauen und somit stark vergrößerten Glasoberfläche nicht ausgebildet worden. Im Verlauf der Bewitterung war jedoch eine Zunahme der oberflächenparallelen Gelschichtkanäle zu beobachten. Die Gelschicht der Oberfläche sowie die der Kanäle weist einen deutlichen Verlust an Natrium auf (Tabelle A4, Anhang).



Abb. 4-47: REM-Querschliff, MDS8-H nach vier Tagen Bewitterung, kaum erkennbare Gelschichtkanäle verlaufen durch das Glas. (Bild: Fraunhofer ISC).

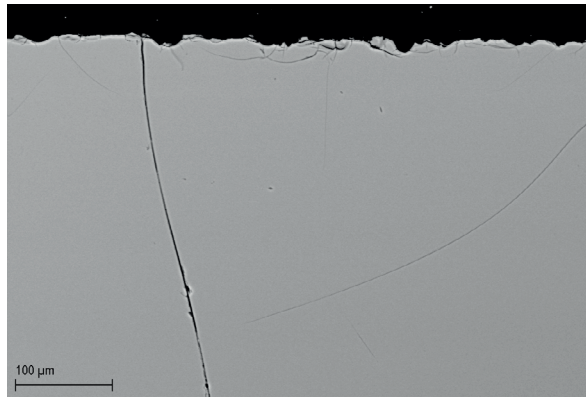


Abb. 4-48: Detailvergrößerung aus 4-47, kaum detektierbare Gelschichtkanäle oberflächennah und in das Kernglas verlaufend, zum Teil erste Spaltbildung erkennbar. (Bild: Fraunhofer ISC).



Abb. 4-49: REM-Querschliff, MDS8-H nach sechs Tagen Bewitterung, weiter zunehmende Anzahl an Gelschichtkanälen, vermehrt Querverbindungen. (Bild: Fraunhofer ISC).

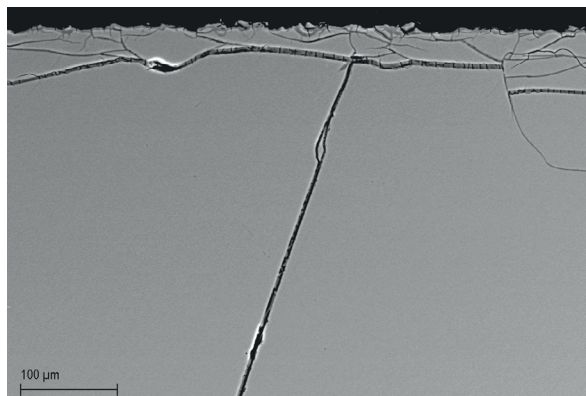


Abb. 4-50: Detailvergrößerung aus 4-49, vermehrte Bildung gut detektierbarer Gelschichtkanäle und zunehmende Spaltbildung. (Bild: Fraunhofer ISC).

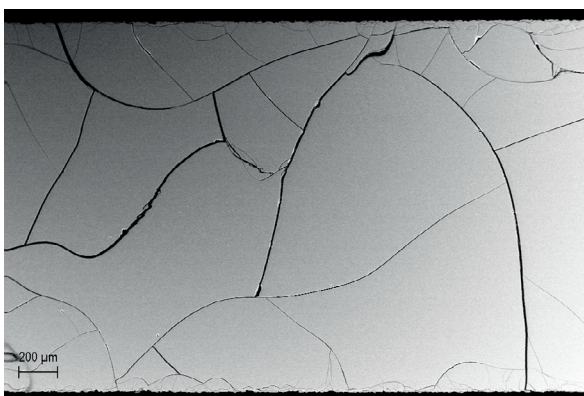


Abb. 4-51: REM-Querschliff, MDS8-H nach elf Tagen Bewitterung, stark verzweigtes Schadensbild mit Gelschichtkanälen und Rissssystemen, die das Glas über die gesamte Materialstärke von 2 mm durchziehen. (Bild: Fraunhofer ISC).

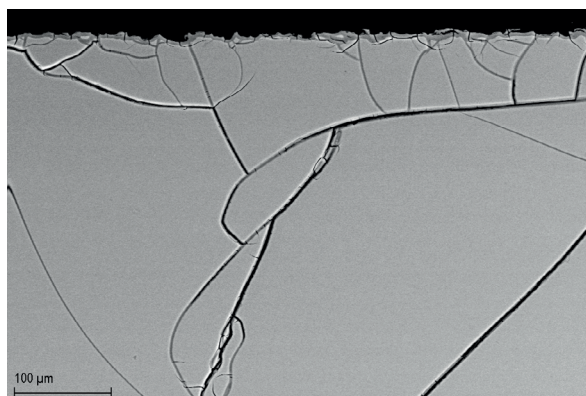


Abb. 4-52: Detailvergrößerung aus 4-51, weiter zunehmende Bildung gut detektierbarer Gelschichtkanäle im Bereich des Kernglases und weitere Spaltbildung. (Bild: Fraunhofer ISC).

Eine genauere Betrachtung der bewitterten Modellglasplättchen bei nochmals erhöhter Vergrößerung zeigte, dass sich die Ausläufer der Gelschicht zunächst auf einige hundert Nanometer Breite beschränken. Während der Bewitterung verbreiterten sie sich zunächst auf etwa 2 μm , wobei eine signifikante Verlängerung nicht zu beobachten war. Ab einer Breite des Kanals von etwa 2 μm begann die Gelschicht zu reißen bzw. sich unter Umständen aufzulösen⁸³ und trennte sich zunehmend lokal vom Kernglas. Im weiteren Verlauf verlor die Gelschicht zumeist einseitig die Haftung zum Glas, und es entstand ein Spalt. Dieser Prozess ist in Abbildung 4-53 dargestellt. Mit fortgesetzter Bewitterungsdauer verbreiterte sich das Spaltsystem, wobei lokal Spaltbreiten von mehr als 20 μm gemessen wurden.

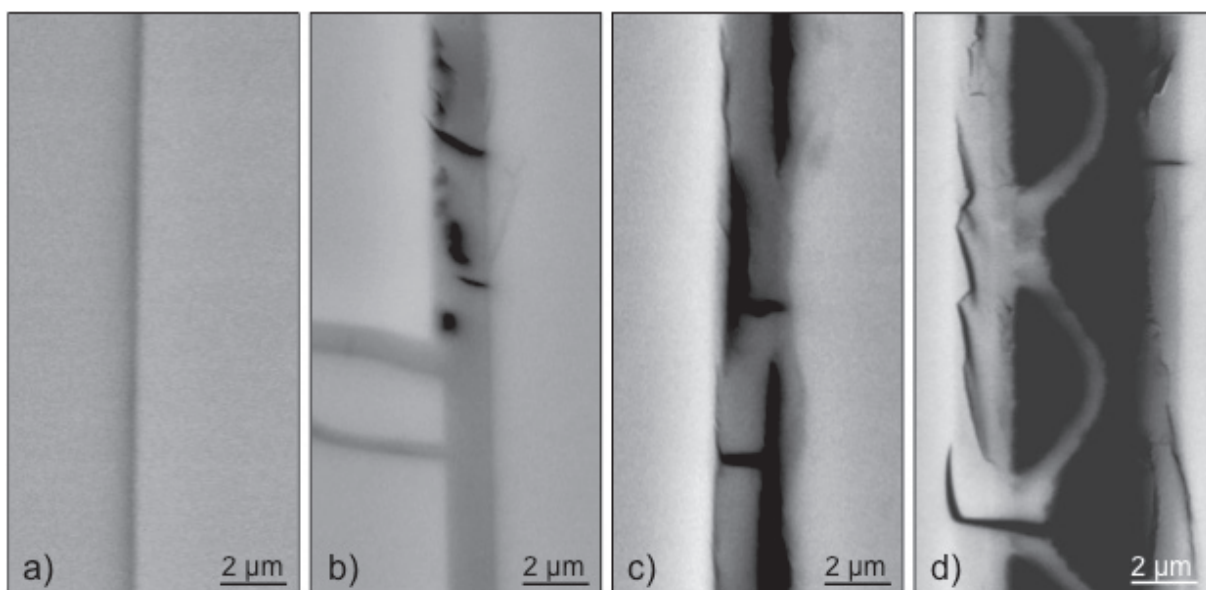


Abbildung 4-53: REM-Querschliffe der Schadensbilder im Bewitterungsverlauf für MDS8-H bei 40 °C und 98 % rF, a) Gelschichtkanal von 250 nm Breite, drei Tage Bewitterung; b) erste Risse in der Gelschicht, vier Tage Bewitterung c) lokale Ablösung der Gelschicht vom Kernglas, sechs Tage Bewitterung d) zunehmende Ablösung der Gelschicht und Spaltbildung, elf Tage Bewitterung. (Bilder: Fraunhofer ISC).

Ein ähnlicher Schadensverlauf zeigte sich auch am Modellglas MK1. Dieser Modellglastyp eignete sich aufgrund des vergleichsweise geradlinigen Schadensbildes auch für eine anders gelagerte Untersuchung. Durch manuellen Druck wurde ein Bruch entlang eines Gelschichtkanals ausgelöst und die Bruchflächen untersucht.

⁸³ Durch den Prozess der Auslaugung ist eine Erhöhung des pH-Wertes sehr wahrscheinlich (niedriges Volumen an Wasser, vgl. Kapitel 3.3.4). In der Folge wäre eine Netzwerkauflösung durchaus denkbar. Die Verschiebung des pH-Wertes in ähnlich engen Spaltsystemen wird auch von VERNEY-CARRON angenommen (VER-08).

Die Bruchflächen wiesen eine stark gerissene, schollenartige Gelschicht auf (Abb. 4-54). Dieses Erscheinungsbild entspricht aus veränderter Perspektive etwa den Beobachtungen am Querschliff von MDS8-H (vgl. Abb. 4-53). Die Gelschichtschollen der Bruchebene zeigten teilweise porenartige Strukturen (Abb. 4-55). Vergleichbare Beobachtungen sind zum Teil auch an natürlich bewitterten Originalgläsern gemacht worden (vgl. Kap. 4.3.3.2).

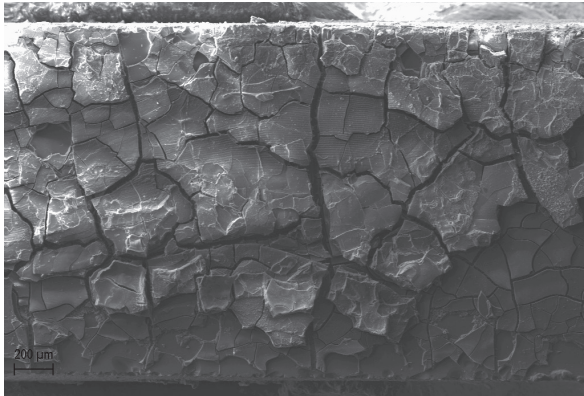


Abb. 4-54: REM-Übersicht einer Bruchfläche entlang eines Gelschichtkanals am Modellglas MK1, Bruchfläche mit stark gerissener Gelschicht. (Bild: Fraunhofer ISC).

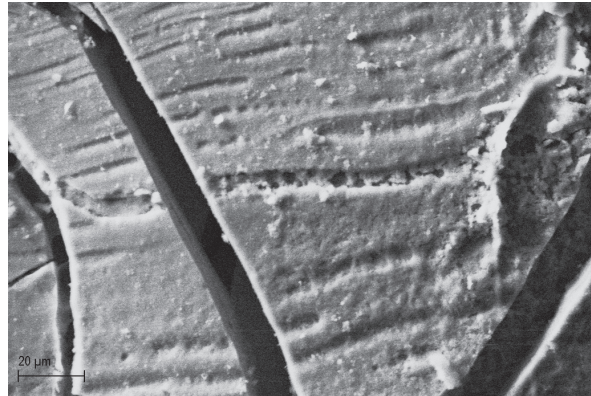


Abb. 4-55: Detailvergrößerung aus Abb. 4-54, Schollen zeigen poröse, strukturierte Oberflächen. (Bild: Fraunhofer ISC).

4.4.3.3 Einfluss ausgewählter Umgebungsparameter auf das Schadensbild

Mit den beiden Modellgläsern MDS8-H und MK1 sollte der Einfluss einzelner (Umwelt-)Parameter auf den Schadensprozess im Laborversuch gezielt untersucht werden. Im Mittelpunkt stand dabei die Klärung des Einflusses bislang lediglich vermuteter Faktoren (vgl. Kapitel 4.1.3.2):

- Hohes Feuchteangebot, Zyklen mit Feucht-Trocken-Wechseln,
- Bestimmter pH-Wert des Bodens, Bodentyp,
- Besonderheiten in der Oberflächenbeschaffenheit,
- Materialstärke des Glases (dünne/dicke Bereiche).

4.4.3.3.1 Einfluss von Wasser und wässrigen Lösungen

Bodengelagerte Glasobjekte sind stets dem Einfluss von Feuchtigkeit ausgesetzt und in Abhängigkeit vom Bodentyp bzw. der Bodennutzung (z. B. Düngung) auch unterschiedlichen pH-Werten (vgl. Kapitel 3.3.4). Im folgenden Versuch sollte die Schadensentwicklung von Modellgläsern während einer Lagerung in wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte untersucht werden. Der getestete pH-Bereich wurde zwischen den Extrembereichen natürlicher Böden von pH 3 und pH 13 gewählt.⁸⁴ Aufgrund der vergleichsweise schnellen Reaktion ist das Modellglas MDS8-H verwendet worden.

Es wurden 1 mm bzw. 2 mm dick gesägte Plättchen des Modellglases MDS8-H in je 40 ml der entsprechenden Lösung gelegt (Abb. 4-56). Die Einstellung des pH-Wertes im sauren Bereich erfolgte durch Salzsäure (HCl) und im basischen Bereich durch Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH). Varianten im neutralen pH-Bereich umfassten die Lagerung in destilliertem Wasser mit und ohne täglichen Wasserwechsel⁸⁵ sowie Leitungswasser und einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Versuch fand bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) statt und wurde nach einer Dauer von 50 Tagen abgebrochen. Der pH-Wert der Lösungen ist bei Beendigung des Versuches mit Indikatorpapier abgeschätzt worden und zeigte keine signifikante Änderung.

⁸⁴ Der natürliche pH-Bereich des Bodens liegt zwischen den Extrembereichen von pH 3 und pH 13, wobei in der Regel neutrale oder leicht saure Bedingungen vorliegen (SCHE-98, S. 111 ff.).

⁸⁵ Während des Schadensprozesses kommt es zur Auslaugung glaseigener Bestandteile aus dem Modellglas, hier vor allem Natrium (vg. Tabelle A4, Anhang). Dadurch steigt die Konzentration der Natrium-Ionen in der Lösung und vermindert unter Umständen die Auslaugungsrate. Neben einem geringer werdenden Konzentrationsgefälle kann bedingt durch Auslaugungsprozesse auch der pH-Wert der Lösung ansteigen (CLA-92, S. 20, 80; CLA-79, S. 26). Um diesen ungewollten Einfluss zu umgehen, sollte in der Testanordnung ein Behälterglas täglich mit frischem, destilliertem Wasser versehen werden.



Abb. 4-56: Exemplarischer Versuchsaufbau zur Lagerung von Modellgläsern in unterschiedlichen Lösungen; das hier gezeigte Modellglas weist bereits Risse auf. (Bild: Fraunhofer ISC).

Eine umfassende Bewertung des Schädigungsgrades erfolgte nach 21 Tagen und 35 Tagen anhand der visuell erkennbaren Menge an Verschattungen. Darüber hinaus sind einzelne Modellglasplättchen lichtmikroskopisch und zum Teil rasterelektronenmikroskopisch untersucht worden. Die folgende Tabelle 4-5 gibt eine Übersicht über die Varianten des Versuches sowie den erreichten Schädigungsgrad der Modellgläser nach 21 Tagen Exposition.

Tabelle 4-5: Expositionsbedingungen von Modellglasplättchen (Typ MDS8-H) in wässrigen Lösungen und Bewertung des Schädigungsgrades nach 21 Tagen; Lagerung bei Raumtemperatur.

| Expositionsbedingung der Modellgläser | | Stärke der Schädigung |
|---------------------------------------|---|-----------------------|
| Saure Lösung | pH 3 Salzsäure (HCl) | ++ |
| | pH 5 Salzsäure (HCl) | ++ |
| Neutrale Lösung | Destilliertes Wasser, täglicher Wechsel | ++ |
| | Destilliertes Wasser | ++ |
| | Leitungswasser | ++ |
| | Gesättigte Kochsalzlösung (NaCl) | - |
| Basische Lösung | pH 9 Natronlauge (NaOH) | ++ |
| | pH 11 Natronlauge (NaOH) | ++ |
| | pH 13 Natronlauge (NaOH) | ++ |

Nomenklatur: „-“ keine Schädigung, „+“ schwache Schädigung, „++“ starke Schädigung.

Ohne sichtbare Veränderungen blieb im gesamten Versuchszeitraum über 50 Tage lediglich die Probenserie die in gesättigter Kochsalzlösung gelagert wurde. Es sind keinerlei visuell erkennbare Veränderungen der Proben festzustellen gewesen. Der hohe Anteil an Natrium-Ionen in der Lösung hat vermutlich dem Prozess der Auslaugung der im Glas enthaltenen Natrium-Ionen entgegengewirkt. Demnach war kein Konzentrationsgefälle vorhanden, das einen Diffusionsprozess der Natrium-Ionen aus dem Glas in das umgebende Medium erlaubt hätte.

Modellgläser in wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte zeigten alle bereits nach 21 Tagen, also deutlich vor Beendigung des Versuches, ein visuell nicht unterscheidbares und bereits deutlich ausgeprägtes Schadensbild. Minimale Unterschiede sind nur im vorhergehenden Zeitraum zu beobachten gewesen und werden im Folgenden erläutert. Die unterschiedlich dicken Modellgläschen zeigten jeweils ein vergleichbares Verhalten.

Modellgläser, die permanent in Leitungs- bzw. destilliertem Wasser gelagert wurden, zeigten nach 14 Tagen erste Anzeichen einer Schädigung. Knapp zwei Tage später folgten die übrigen Gläser (Probenserie mit täglichem Wasserwechsel sowie Serien aus sauren und basischen Lagerungsbedingungen). Die Proben, die bei pH 13 exponiert waren, wiesen zudem innerhalb der ersten Tage nach Schadensbeginn einen minimal langsameren Schadensverlauf auf. Nach 21 Tagen war dieser Unterschied nicht mehr erkennbar, und es zeigte sich bereits bei allen Proben eine vergleichbare, deutliche Schädigung. Untersuchungen von Querschliffen im REM ließen keine eindeutigen Unterschiede im Schadensbild erkennen.

Der pH-Wert der wässrigen Lösungen scheint im Bereich von pH 3 bis pH 13 keinen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Tiefenrisse zu haben. Die Unterschiede des visuell erkennbaren Schadensbeginns sind sehr gering. Da bekannt ist, dass steigende pH-Werte ab pH 9 mit verringerten Auslaugraten verbunden sind, könnte dies eventuell die Ursache für den zunächst langsameren Schadenverlauf für die Proben bei pH 13 sein (vgl. Kapitel 3.3.2, Abb. 3-4). Die weitestgehend pH-Wert unabhängige Ausbildung der Tiefenrisse an MDS8-H stellt eine Besonderheit dar. Bewitterungsversuche an anderen Modellgläsern, die sich an der Zusammensetzung historischer Gläser unterschiedlicher Epochen orientierten, führten durchaus zu unterschiedlichen, pH-Wert abhängigen Schadensbildern (RÖM-99, S. 34-37, BEL-10).

4.4.3.3.2 Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Bodengelagerte Gläser sind in der Regel nicht wassergelagert, sondern hohen relativen Luftfeuchten im Erdreich ausgesetzt. Aus diesem Grund sollte der Einfluss einer hohen relativen Luftfeuchte auf die Ausbildung des Schadensbildes an einem Modellglas untersucht und mit einer Lagerung in Wasser verglichen werden. Darüber hinaus ist die Fragestellung interessant, wie sich die Schadensausprägung unter niedrigeren relativen Luftfeuchten entwickelt.

Einfluss hoher Luftfeuchte auf die Ausbildung von Tiefenrissen

Für den direkten Vergleich der Exposition bei einer hohen relativen Luftfeuchte von etwa 98 % gegenüber einer Wasserlagerung ist eine vergleichbare Versuchsanordnung gewählt worden, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Die Modellgläser des Typs MDS8-H wurden jedoch nicht in Lösung gelagert, sondern in den dicht abgeschlossenen Glasbehälter wurde neben die Glasplättchen ein Wasserglas mit eingestellt. Der Expositionszeitraum betrug ebenfalls 50 Tage bei Raumtemperatur.

Bei Beendigung des Versuches nach 50 Tagen zeigte die Probenserie lediglich eine schwache Schädigung. Der Schadensbeginn trat nach etwa 21 Tagen ein und zeigte bis zum Ende der Exposition nur einen langsamen Schadensfortschritt. Im Vergleich dazu trat der Schaden bei den Proben, die in wässrigen Lösungen gelagert wurden, früher ein und hatte nach 21 Tagen bereits zu einer sehr starken Schädigung geführt (vgl. Tabelle 4-5).

Auf den bei hoher Luftfeuchte gelagerten Proben zeigte sich ein Feuchtefilm, dessen pH-Wert mit pH-Fix Indikatorpapier abgeschätzt wurde und bei etwa pH 12 lag. Die Ursache für diesen erhöhten pH-Wert liegt in Ionenaustauschprozessen (Auslaugung) der Netzwerk wandler gegen Protonen (Kapitel 3.3.2 Gleichung 3, Kapitel 3.3.6). Die Anreicherung von Alkalien im Feuchtefilm kann in der Folge zu einer Verminderung der auf einem Konzentrationsgefälle beruhenden Auslaugung weiterer Natrium-Ionen aus dem Glas führt haben. Durch das Ablaufen des alkalischen Feuchtefilmes (z. B. als Tropfen) könnte sich der Auslaugprozess wieder etwas beschleunigen. Auf diese Weise wäre auch die vergleichsweise geringe Schädigung erklärbar. Die Bewitterung an der Atmosphäre führt zu einem deutlich zeitverzögerten Schadensbeginn im Vergleich zur Lagerung in wässriger Lösung.

Einfluss verschiedener Luftfeuchten auf die Ausbildung von Tiefenrissen

Korrosions- und Auslaugungsvorgänge sind abhängig vom Feuchteangebot und verlangsamen sich mit sinkender Umgebungsfeuchte. Dies ist für eine Vielzahl an Gläsern unter verschiedenen Umweltbedingungen bekannt (GoF-07, S. 134 ff.; NEW-89, S. 152 f.; BÖH-98, S. 37; FIT-84, S. 122). Ziel der folgenden Untersuchung war es, eine Relation zwischen Umgebungsfeuchte und der Ausbildung von Tiefenrissen herzustellen sowie den Schadensverlauf mit der Zeit zu dokumentieren.

Modellglasplättchen des Typs MDS8-H (Dicke 0,3 mm) wurden bei einer Temperatur von 30 °C einer relativen Luftfeuchte von 20 %, 40 %, 60 %, 80 % oder 98% ausgesetzt und der Zustand in regelmäßigen Abständen visuell und lichtmikroskopisch dokumentiert.

Im Untersuchungszeitraum über 20 Wochen zeigte sich dass die Gläser mit unterschiedlichen Phänomenen auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen reagierten. Trockene Bedingungen bei 20 % rF führten im gesamten Untersuchungszeitraum zu keinerlei visuell erkennbaren Veränderungen. Bei Umgebungsfeuchten von 40 % rF, 60 % rF und 80 % rF ließ sich auf der Oberfläche eine Kristallbildung beobachten (Abb. 4-57). Die Ausbildung von Tiefenrissen betraf ausschließlich Gläser, die bei relativen Luftfeuchten von 80 % und 98 % gelagert wurden. Der Schadensbeginn trat in der zweiten Woche (98% rF) bzw. in der neunten Woche (80 % rF) auf . Der Schadensfortschritt verlief für die Proben bei 80 % rF deutlich langsamer als bei einer Feuchte von 98 % rF.

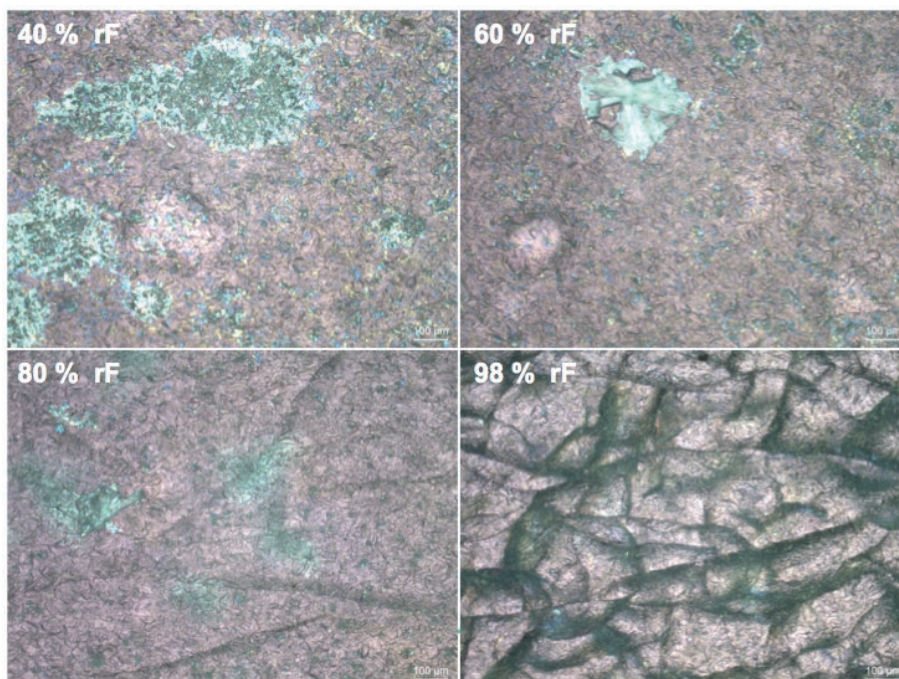


Abb. 4-57: Lichtmikroskopische Darstellung feuchteabhängiger Schadensbilder auf der Oberfläche des Modellglases MDS8-H nach 61 Tagen Exposition. Beginnenden Ausbildung von Rissen bei 80 % rF und deutlich fortgeschritten bei 98 % rF; Kristallisation auf der Oberfläche bei 40 % rF, 60 % rF und 80 % rF deutlich erkennbar; Modellglasstärke 0,3 mm. (Bilder: Fraunhofer ISC).

Kristallisationen an atmosphärisch bewitterten Gläsern sind ein verbreitetes Phänomen (z. B. DAV-03, S. 190ff.). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristalle nicht näher untersucht. Es ist von natriumhaltigen Verbindungen auszugehen. Die Proben, die bei 98 % rF exponiert waren, zeigten nur sehr kleine Korrosionsprodukte, was höchst wahrscheinlich auf den Abtransport im oberflächlichen Feuchtfilm zurückzuführen ist (z. B. ablaufende Tropfen).

4.4.3.3 Einfluss von Feucht-Trocken-Zyklen

Es wird vermutet, dass der Wechsel von feuchten und trockenen Bedingungen an Gläsern eine stärkere Schädigung verursachen könnte als eine konstant feuchte Umgebung (Kapitel 4.1.3.2). Zur Klärung dieser Fragestellung sind zwei Serien an Modellgläsern des Typs MDS8-H bei 40°C und 98 % rF gelagert worden. Eine Probenserie war diesen feuchten Bedingungen dauerhaft über 96 Stunden ausgesetzt. Bei der zweiten Serie wurde die Lagerung bei hoher Luftfeuchte durch Zwischentrocknungen unterbrochen (Feuchtzyklus von 6 Stunden bei 40 °C und 98 % rF und 6 Stunden bei 20 °C und 30 % rF im Wechsel, insgesamt 16 Zyklen). Die Expositionsdauer unter feuchten Bedingungen bei 98 % rF betrug für beide Probenserien letztlich gleichermaßen 96 Stunden (Abb. 4-58).

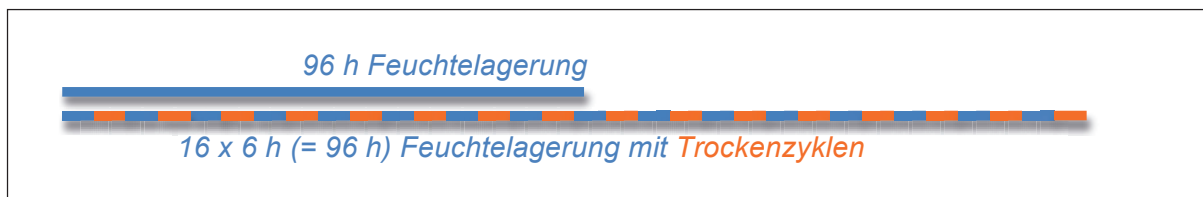


Abb. 4-58: Grafische Veranschaulichung der Expositionsbedingungen für die Probenserie, die bei konstant hoher Luftfeuchte gelagert wurde, sowie für die Probenserie mit wechselnden Umgebungsbedingungen. (Grafik: Wittstadt).

Während der Dauerlagerung bei feuchten Bedingungen bildete sich an den Modellgläsern ein deutlich erkennbarer Schaden aus (Abb. 4-59b). Im Gegensatz dazu zeigte die zweite Probenserie ein geringer ausgeprägtes Schadensbild (Abb. 4-59c). Die Zwischentrocknung scheint den Schadensprozess zu verlangsamen. Durch die Trockenphasen werden Diffusionsprozesse unterbrochen und setzen sich unter erneut feuchten Bedingungen erst langsam wieder in Gang.

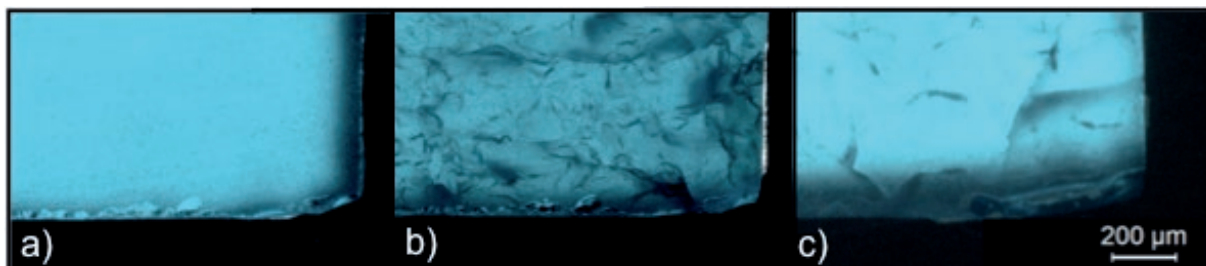


Abb. 4-59: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen von Modellglas MDS8-H; a) unbewittert, b) Zustand nach 96 h Dauerlagerung bei 40 °C, 98 % rF, c) nach Lagerung unter Feucht-Trocken-Wechseln, davon 96 h bei 40 °C und 98 % rF. (Bilder: Fraunhofer ISC).

4.4.3.3.4 Einfluss der Temperatur

Um den Temperatureinfluss auf die Ausbildung des Schadensphänomens zu bestimmen sind Modellglasplättchen von 2 mm Materialstärke in Wasser gelagert oder einer hohen relativen Luftfeuchte (98 % rF) ausgesetzt worden. Die getesteten Temperaturen betragen 10 °C, 20 °C, 30 °C und 40 °C. Für die atmosphärische Bewitterung bei 98 % rF erfolgte zusätzlich eine Exposition bei 80 °C.

Für die Bewertung des Versuches wurde der Zeitpunkt erfasst, ab dem die ersten visuell erkennbaren Anzeichen für Tiefenrisse deutlich wurden. Die entsprechenden Zeitpunkte des jeweiligen Schadensbeginns sind in Abbildung 4-60 veranschaulicht. Deutlich wird, dass die Schädigung der Modellgläser umso später eintrat, je niedriger die Temperatur gewählt wurde. Es ergab sich ein exponentieller Verlauf sowohl für die Lagerung in Wasser als auch für die Exposition bei einer hohen relativen Luftfeuchte. Darüber hinaus führte die Wasserlagerung bei allen Temperaturen schneller zu einer Schädigung des Modellglases als die Exposition bei 98 % relativer Feuchte und bekräftigt somit die Teilergebnisse aus vorangegangenen Kapiteln (4.4.3.3.1 und 4.4.3.3.2).

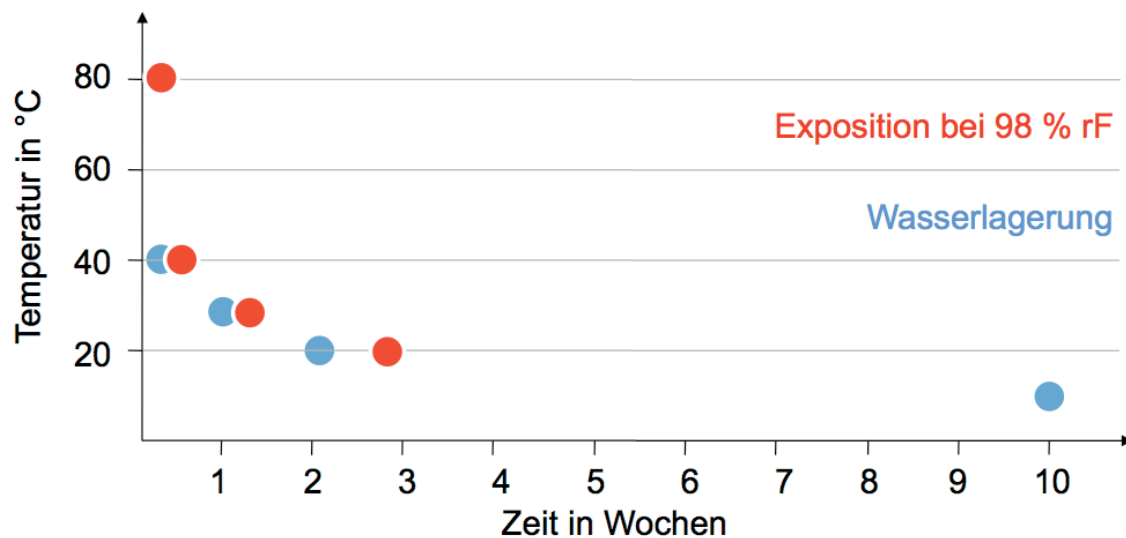


Abb. 4-60: Erfassung des Schadensbeginns am Modellglas MDS8-H bei Lagerung im Wasser bzw. bei hoher Luftfeuchtigkeit und unterschiedlichen Temperaturen. (Grafik: Wittstadt).

4.4.3.3.5 Einfluss der Beschaffenheit der Glasoberfläche

Einfluss lokaler mechanischer Verletzungen

Lokale Verletzungen der Glasoberfläche können Angriffspunkte für einsetzende Auslaugungsvorgänge bzw. Korrosionen darstellen.⁸⁶ Fraglich ist, in wie fern diese Defekte einen Einfluss auf das Phänomen der Tiefenrisskorrosion haben.

Um gebrauchsbedingte Kratzer zu simulieren, ist an einigen Modellgläsern in der Mitte eine Kreuzritzung mit einem Diamant aufgebracht worden. Im Verlauf der künstlichen Bewitterung (19 h bei 80 °C und 98 % rF) der präparierten Gläser zeigte sich, dass das entstandene Schadensbild der Ritzung folgte (Abb. 4-61a, 4-61b). Modellgläser ohne Ritzung wiesen im Vergleich dazu ein ungeordnetes System an Tiefenrissen auf (Abb. 4-61c, 4-61d). Die Beschriftung in der unteren rechten Ecke der Proben war an allen Gläsern mit einem Diamant aufgebracht worden und zeigte ebenfalls stets eine verstärkte Schädigung.

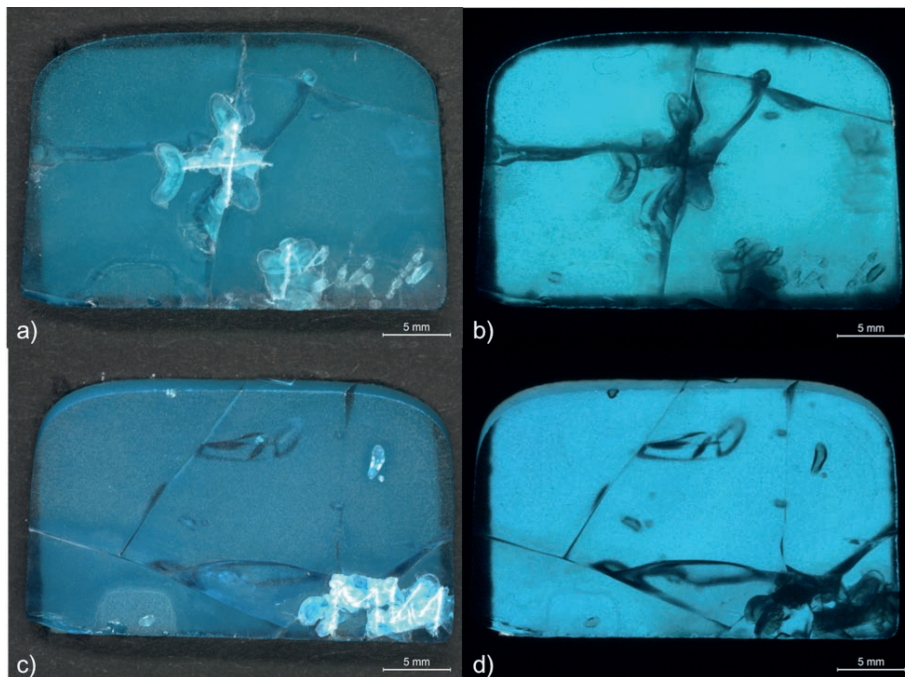


Abb. 4-61: Schadensbilder nach Bewitterung von Modellgläsern MK1 mit und ohne mechanischer Vorschädigung; a) Auflicht- und b) Durchlichtaufnahme eines Glases mit zentraler Kreuzritzung zeigen einen Zusammenhang zwischen Verlauf des Schadensbildes und mechanischer Verletzung; c) Auflicht- und b) Durchlichtaufnahme eines unbehandelten Glases zeigen keinen systematischen Schadensverlauf, verstärkte Schädigung im Bereich der Beschriftung. (Bilder: Fraunhofer ISC).

⁸⁶ An mittelalterlichen Glasmalereien hat man beispielsweise lokal verstärkte Korrosionen festgestellt, die eine Folge historischer mechanischer Reinigungsverfahren sind (z. B. RÖM-00).

Einfluss der Oberflächenrauigkeit

Mit abnehmender Oberflächenrauigkeit vermindert sich die Oberfläche, die mit Umwelteinflüssen reagieren kann. Welchen Einfluss unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten auf die Ausbildung von Tiefenrissen an Modellglasproben haben, sollte mit folgender Testanordnung untersucht werden. Gläser des Typs MDS8-H sind gezielt vorbehandelt worden, wobei die erzeugte Rauigkeit mit der Reihenfolge der Aufzählung abnimmt⁸⁷:

- Aufrauung mit Sandpapier (Körnung 500),
- Herstellungsbedingte Rauigkeit durch den Sägeschnitt,
- Mechanische Glättung sägerauer Oberflächen mit Sandpapier (max. Körnung 2000),
- Prozess der Feuerpolitur⁸⁸.

Die mechanischen Bearbeitungsmethoden verändern lediglich die Morphologie der Oberfläche. Beim Prozess der Feuerpolitur kommt es neben der Glättung auch zu einer chemischen Veränderung der Glasoberfläche. Aufgrund der starken Erwärmung ist mit einem Abdampfen von oberflächennahen Glasbestandteilen (hier vor allem Alkalien) zu rechnen, was die chemische Beständigkeit verändert und deutlich erhöhen kann (SCHO-77, S. 277; CLA-79, S. 55 ff.).

Die auf unterschiedliche Weise präparierten Modellglasplättchen des Typs MDS8-H sind bei 60 °C und 98 % rF bewittert worden. Nach einem Tag Bewitterung zeigten die Proben eine unterschiedlich starke Schädigung. Je höher die Rauigkeit der Modellgläser vor der Bewitterung war, umso mehr Tiefenrisse wurden in dem Bewitterungszeitraum ausgebildet (Abb. 4-62).

⁸⁷ Auf eine exakte Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde verzichtet, da sie für die Untersuchung keinen Mehrwert darstellte. Augenscheinlich ergaben sich durch die Behandlung bereits deutliche Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit, und es lassen sich nach der Bewitterung eindeutig Tendenzen ableiten. Darüber hinaus existieren in der Literatur keine Orientierungswerte für Oberflächenrauigkeiten an Originalgläsern.

⁸⁸ Die Feuerpolitur wurde in einem Gasofen (Fa. HOAF, Typ Speedburn 2) vorgenommen, wobei die sägerauen Gläser auf einer Schamottunterlage lagen und auf der Oberseite mit einer ca. 600 °C warmen Flamme kurzzeitig erwärmt wurden. Die Unterseite ist dabei nicht der Flamme ausgesetzt gewesen und zeigte eine geringere Glättung als die Oberseite. Für einige Versuche erfolgte die Feuerpolitur beidseitig.

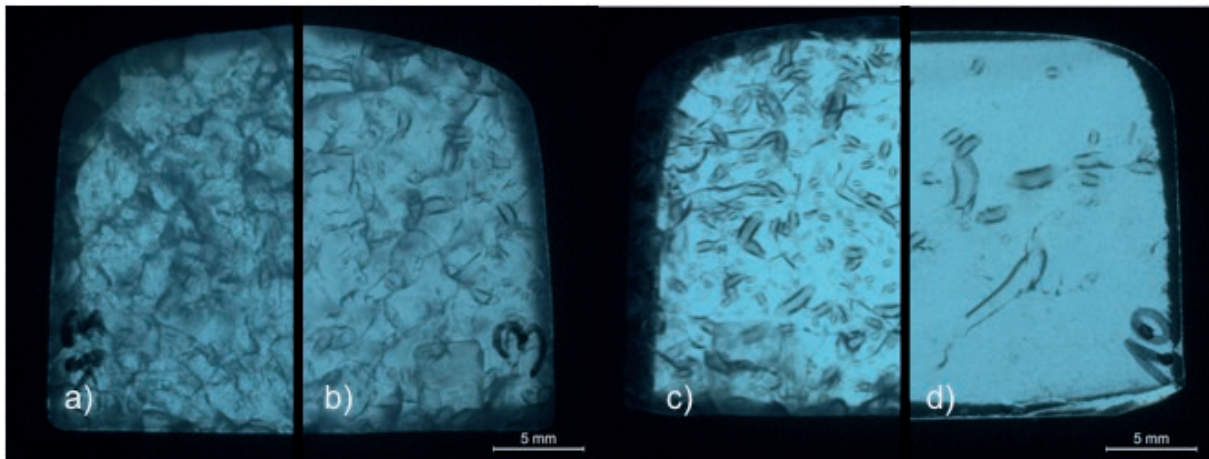


Abb. 4-62: Durchlichtaufnahmen von Schadensbildern unterschiedlich behandelter Modellglasplättchen nach Bewitterung (24 h bei 60°C und 98 % rF); a) Sandpapier Körnung 500, b) Herstellungsbedingt sägeraue Oberfläche, c) Sandpapier Körnung 2000, d) Glatte Oberfläche durch Feuerpolitur über 6 Minuten. (Bilder: Fraunhofer ISC).

Im weiteren Schadensverlauf zeigte sich ein Unterschied im Formverlauf der Tiefenrisse zwischen Proben mit und ohne Feuerpolitur. Modellgläser, die einer Feuerpolitur unterzogen worden waren, bildeten weniger Tiefenrisse aus und die Risse waren länger bzw. nicht so stark verzweigt (Abb. 4-63, 4-64).

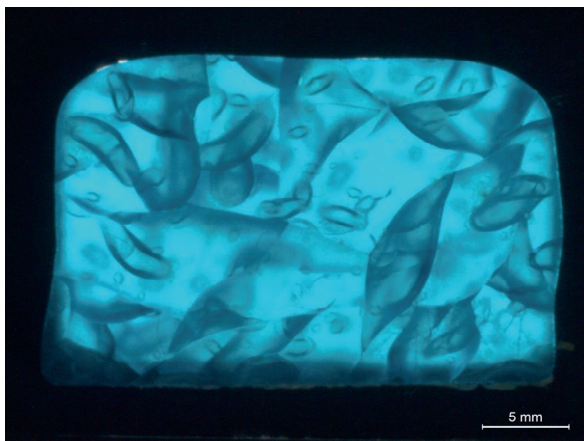


Abb. 4-63: Durchlichtaufnahme, Schadenausprägung eines sägerauen Modellglases (MK1) nach Bewitterung: 4 d, 60 °C, 98 % rF. (Bild: Fraunhofer ISC).

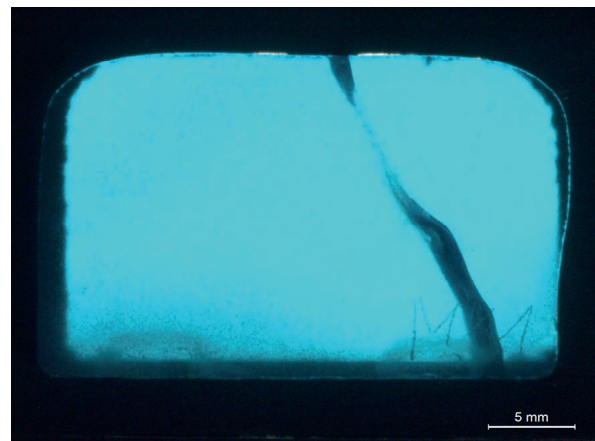


Abb. 4-64: Durchlichtaufnahme, Schadenausprägung eines feuerpolierten Modellglases (MK1) nach Bewitterung: 4 d, 60 °C, 98 % rF. (Bild: Fraunhofer ISC)

4.4.3.3.6 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

Bei der Glasherstellung kommt dem Prozess der Abkühlung bzw. des Temperns eine große Bedeutung zu, um Spannungen im Glas zu vermeiden (vgl. Kapitel 3.1). Verbliebene Restspannungen können zu erhöhter Bruchempfindlichkeit des Glasobjektes führen.

Um herauszustellen, ob die Bildung von Tiefenrissen ggf. mit Kühlspannungen in Zusammenhang gebracht werden kann, wurde eine Versuchsreihe konzipiert, bei der Modellglasplättchen nochmals erwärmt und anschließend unterschiedlich schnell abgekühlt wurden. Hierfür sind Gläser des Typs MDS8-H mit Dicken von vier, zwei bzw. einem Millimeter hergestellt⁸⁹ und bei 600 °C im Elektro-Ofen für eine Stunde erwärmt worden.⁹⁰ Die Abkühlung dieser Serie erfolgte langsam über fünf Stunden bei geschlossener Ofentür. Eine zweite Serie ist schnell durch die Entnahme aus dem Ofen und Lagerung bei Raumbedingungen abgekühlt worden. Durch die schnelle Abkühlung sollten vergleichsweise ungünstige Bedingungen simuliert werden.

Die Modellgläser beider Serien wurden bei 60°C und 98 % relativer Feuchte bewittert. Der Schadensbeginn ist in Tabelle 4-6 aufgeführt. Für Versuche in denen zwei Proben eingesetzt wurden, zeigten immer beide Gläser derselben Spezifikation auch das gleiche Verhalten während der Bewitterung.

Tabelle 4-6: Erfassung des Schadensbeginns während der Bewitterung (60 °C, 98 % rF) von unterschiedlich dicken und unterschiedlich schnell abgekühlten Modellgläsern (MDS8-H).

| Materialstärke des Modellglases | Erfassung des Schadensbeginns in Tagen | |
|---------------------------------|--|--|
| | Präparation: Schnelle Abkühlung (n = 5) | Präparation: Langsame Abkühlung (n = 5) |
| 1 mm | 2 d (n = 2) | 1 d (n = 2) |
| 2 mm | 1 d (n = 2) | > 7 d (n = 2) |
| 4 mm | 1 d (n = 1) | 1 d (n = 1) |

⁸⁹ Die Glasplättchen wurden halbiert. Eine Hälfte ist jeweils für den Versuch der schnellen Abkühlung nach Erwärmung verwendet worden, die andere Hälfte für die langsame Abkühlung. Auf diese Weise sind in diesem Versuch dieselben Ausgangsbedingungen bezüglich des Probenmaterials geschaffen worden.

⁹⁰ Bei der Herstellung der Modellglasblöcke werden diese bei 550 °C getempert und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt (vgl. auch Kapitel 4.4.1).

Alle schnell gekühlten Gläser ($n = 5$) wiesen nach spätestens zwei Tagen erste Schäden auf. Diese Werte passen sich gut in die Kurve von Abbildung 4-60 ein. Aufgrund der geringen Probenzahl wird die Unterscheidung des Schadensbeginns nach ein oder zwei Tagen als nicht signifikant eingestuft.

Bei den langsam gekühlten Gläsern zeigten die Modellglasplättchen mit 1 mm bzw. 4 mm Materialstärke wie auch die meisten Gläser der schnellen Kühlung, bereits nach einem Tag erste Schäden. Als deutlich stabiler erwiesen sich die 2 mm dicken Gläschen. Nach sieben Tagen Bewitterung, bei Abbruch des Versuches, waren noch keine Tiefenrisse erkennbar (Abb. 4-65).

Nach Eintritt der ersten Schäden nahm die Anzahl vergleichsweise langer und wenig verzweigter Tiefenrisse im Verlauf der Bewitterung zu. Das Schadensbild war bei Beendigung des Versuches nach sieben Tagen Bewitterung für alle bislang geschädigten Gläser vergleichbar (Abb. 4-65). Eine Abhängigkeit zwischen Temperaturbehandlung oder Materialstärke im Bezug auf die Schadensausprägung war nicht zu beobachten. Aufgrund der kleinen Probenzahl lassen sich zu diesem Zeitpunkt allerdings keine eindeutigen Aussagen machen. Letztlich zeigt sich aber ein leichter Trend, dass die Dauer der Wärmebehandlung bzw. die Abkühlgeschwindigkeit unter Umständen den Schadensbeginn beeinflussen kann.

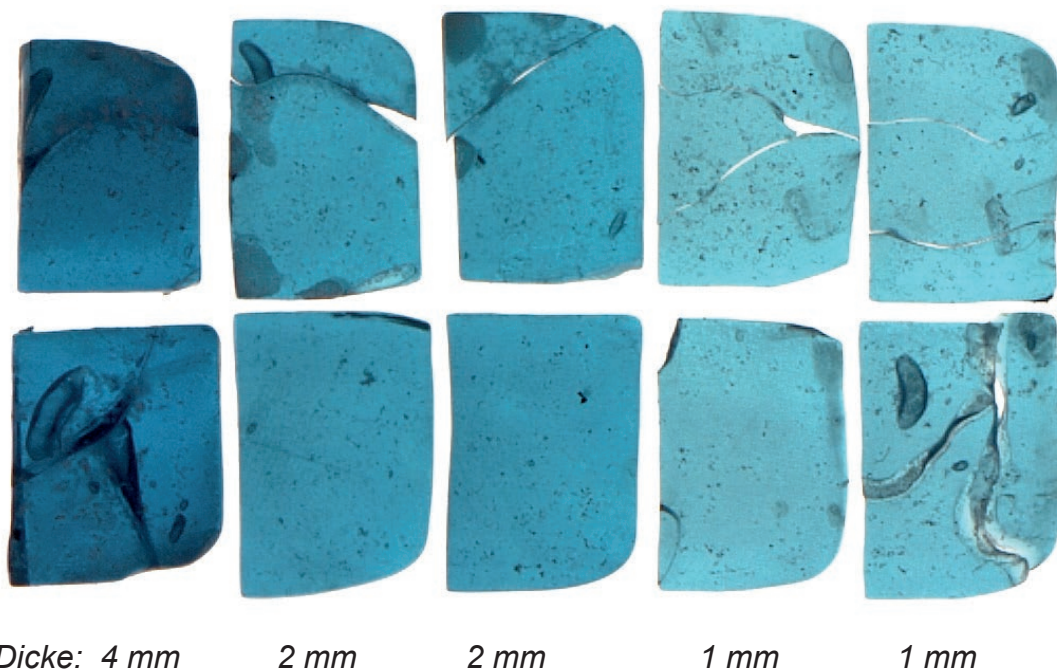


Abb.4-65: Durchlichtaufnahmen vom Schadensbild verschieden dicker und unterschiedlich schnell abgekühlter Modellgläser nach der Bewitterung (7 d, 60 °C, 98 % rF); obere Reihe: schnelle Abkühlung nach Erwärmung; untere Reihe: langsame Abkühlung nach Erwärmung, lediglich die 2 mm dicken Plättchen der unteren Reihe zeigen keine Tiefenrisse. (Bilder: Fraunhofer ISC).

4.4.3.3.7 Variation der Materialstärke

Um den Einfluss der Materialstärke auf den Schadensprozess genauer zu untersuchen sind vom Typ MDS8 Glasplättchen mit 2 mm bzw. 4 mm Materialstärke gesägt worden. Die Proben stammten aus demselben Glasblock und waren den gleichen Herstellungsbedingungen unterworfen (z. B. Abkühlgeschwindigkeit). Die Bewitterung der sägerauen Plättchen erfolgte bei 40 °C und 98 % relativer Luftfeuchte. Zu Dokumentationszwecken sind nach fünf und zehn Tagen Proben entnommen worden. Nach fünfzehn Tagen zerfielen sowohl die 2 mm dicken als auch die 4 mm dicken weiter bewitterten Proben und der Versuch wurde beendet.

Die unterschiedlich dicken Gläser zeigten im Prinzip einen vergleichbaren Schadensverlauf. Die visuelle Einschätzung bestätigte sich auch durch die Betrachtung der entsprechenden Querschliffe im REM (Abb. 4-66 bis 4-69). Auch hier sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. An beiden Proben lassen sich vergleichbare maximale Breiten der Tiefenrisse von etwa 60 µm bis 90 µm messen.

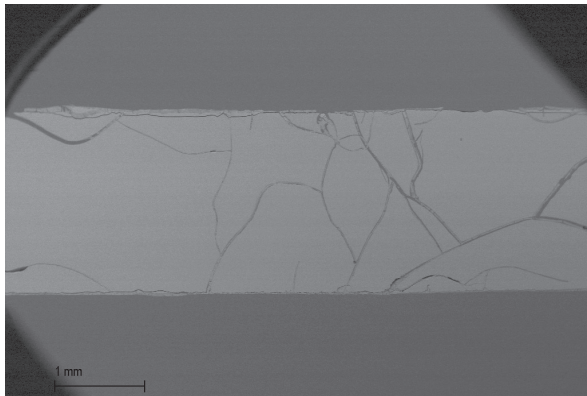


Abb. 4-66: REM-Querschliff, Übersichtsaufnahme von 2 mm dickem Modellglas nach 10 d Bewitterung (40 °C, 98 % rF), zahlreiche Tiefenrisse laufen durch das Kernglas. (Bild: Fraunhofer ISC).

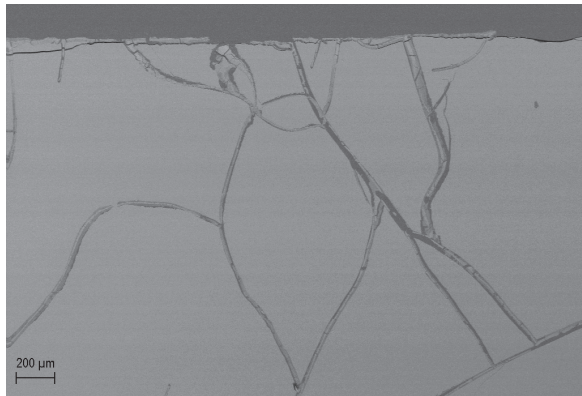


Abb. 4-67: Detailvergrößerung aus 4-66, breite Spalte, teilweise hat sich Gelschicht von den Spaltwänden gelöst. (Bild: Fraunhofer ISC).

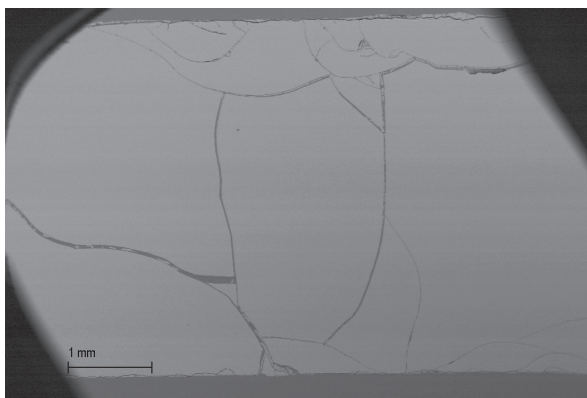


Abb. 4-68: REM-Querschliff, Übersichtsaufnahme von 4 mm dickem Modellglas nach 10 d Bewitterung (40 °C, 98 % rF), zahlreiche Tiefenrisse laufen durch das Kernglas. (Bild: Fraunhofer ISC).

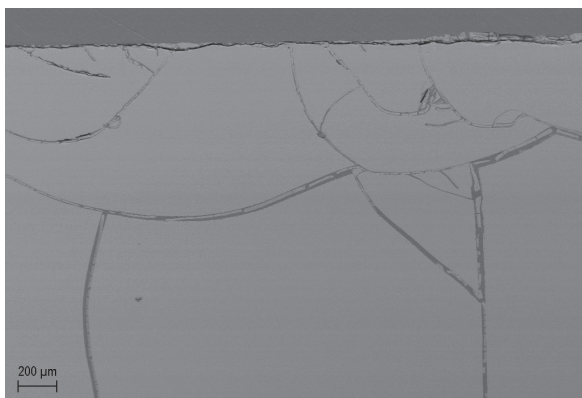


Abb. 4-69: Detailvergrößerung aus 4-68, breite Spalte, teilweise hat sich Gelschicht von den Spaltwänden gelöst. (Bild: Fraunhofer ISC).

Die unterschiedliche Materialstärke von Modellglasplättchen (1 mm bzw. 4 mm) schien auch in anderen Versuchen keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung von Tiefenrissen zu haben, weder bei der Lagerung in wässrigen Lösungen (Kapitel 4.4.3.3.1) noch beim Versuch zu unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten (Kapitel 4.4.3.3.6).

4.4.3.3.8 Untersuchung der Eigenspannung

Um einen möglichen Einfluss von herstellungsbedingten Spannungen auf die Ausbildung von Tiefenrissen zu ermitteln, sind an fortlaufenden Modellglasplättchen eines Glasblockes des Typs MDS8-H spannungsoptische Messungen erfolgt. Die Materialstärke der Glasplättchen betrug 1,9 mm.

Es erfolgten mehrfach Messungen:

- Nach dem herstellungsbedingten Sägen,
- Nach Oberflächenbehandlung - Feuerpolitur über 2 min., 4 min. oder 6 min. bzw. mechanischer Bearbeitung mit Sandpapier, Körnung 500,⁹¹
- Nach Bewitterung (24 h, 60 °C, 98 % rF).

Gesägte Modellglasplättchen zeigten alle ein ähnliches Spannungsbild, bei dem Spannungen schlierenartig im Glas vorlagen und eine hohe Doppelbrechung am Rand auftrat (exemplarisch Abb. 4-70a, Anhang A12 bis A16). Es ist davon auszugehen, dass die schlierenartige Verteilung auf unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten während des Ausgießens der Schmelze in die Form zurückzuführen ist. Die hohe Doppelbrechung im Randbereich wird auf mechanische Belastungen während des Sägens zurückgeführt.

Die Verteilung der Doppelbrechung veränderte sich deutlich nach einer mechanischen Bearbeitung mit Sandpapier (Körnung 500) bzw. einer Feuerpolitur. Während nach der mechanischen Bearbeitung der Doppelbrechungscharakter geringer ausfiel, kam es für Proben mit Feuerpolitur zu einer Verlagerung der Spannungen in die Randbereiche (Abb. 4-70b).

Nach der Bewitterung wiesen die Gläser ohne Feuerpolitur stark verzweigte Tiefenrisse auf, was zu lokalen Spannungen führte. Gläser mit Feuerpolitur zeigten deutlich weniger verzweigte Tiefenrisse, wobei sich die Spannungen vom Randbereich der Probe verlagerten und sich über die Probe verteilten (Abb. 4-70c).

⁹¹ Probenbezeichnungen für die verschiedenen Behandlungsvarianten: Feuerpolitur über 2 min. (Probe 8), 4 min. (Probe 9), 6 min. (Proben 10 und 17), mechanische Bearbeitung mit Sandpapier (Probe 11).

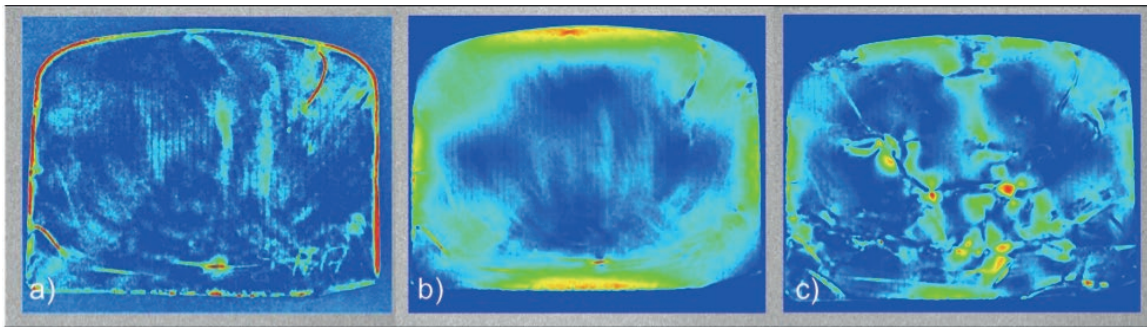


Abb. 4-70: Bilder der spannungsoptischen Messung (Probe 17); a) Sägeraues Plättchen zeigt lokal Doppelbrechung im Randbereich (rot); b) Umverteilung der Spannung im Randbereich (grün) nach einer Feuerpolitur von 6 min; c) Geschädigtes Glas nach der Bewitterung, Verlagerung der Spannungen vom Randbereich über die Probe (grün), lokal Spannungsmaxima (rot). (Bilder: Fraunhofer ISC).

Die Untersuchung der Doppelbrechung belegt zwar, dass unterschiedliche Bearbeitungsvarianten mit einer unterschiedlichen Spannungsverteilung verbunden sind, ein Zusammenhang zwischen Spannungsbild und korrosionsbedingten Tiefenrissen wurde jedoch nicht ersichtlich. Die Ausbildung von Tiefenrissen bedingt durch künstliche Bewitterung verändert das Spannungsgefüge, sodass lokale Maxima auftreten.

4.4.4 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Mit den Modellgläsern MDS8(-H) sowie MK1 ließen sich durch künstliche Bewitterung zwei unterschiedliche Schadensklassen erzeugen, die denen historischer Gläser entsprechen. Der Typ MDS8(-H) erwies sich bei Bewitterung empfindlicher und bildete stark verzweigte Tiefenrisse aus. Das Glas MK1 reagierte auf Umwelteinflüsse zeitverzögerter und mit weniger stark verzweigten Tiefenrissen.

Durch die gezielte Bewitterung und Untersuchung der Modellgläser konnte die Entstehung und Entwicklung von Tiefenrissen erstmals verfolgt werden. Beim Auftreten der ersten mit dem Auge wahrnehmbaren Schäden zeigten sich im REM-Querschliff bereits Gelschichtkanäle von etwa 500 nm Breite. Diese Kanäle verliefen von einer Glasoberfläche zur anderen gleichmäßig breit durch die gesamte Probe. Im weiteren Schadensverlauf verbreiterten sich die Gelschichtkanäle. Ab einem bestimmten Stadium begann die Gelschicht lokal zu reißen und letztlich entstand ein Spalt. Die Bildung neuer Gelschichtkanäle folgte dem gleichen Prinzip, wobei sich zunehmend Querverbindungen zwischen bereits vorhandenen Gelschichtkanälen ausbildeten.

Die Modellgläser reagierten aufgrund ihrer Zusammensetzung besonders empfindlich auf eine hohe Umgebungsfeuchte. Ausgelaugt wurde vor allem Natrium. Der Zutritt von Wasser könnte entlang mikrostruktureller Besonderheiten im Glasnetzwerk erfolgt sein. Im REM lokalisierbar und visuell sichtbar wurden die dadurch entstandenen Diffusionswege, bei denen eine selektive Auslaugung der Alkalien stattgefunden hatte. Die Bildung von Spalten stellte eine Folge fortschreitender Auslaugung und Gelschichtauflösung (Korrosion) dar.

Die Auslaugung von Natrium und die damit verbundene Bildung der kanalartigen Gelschicht ließ sich im Experiment nur durch einen Überschuss an Natrium-Ionen im wässrigen Umgebungsmedium verhindern bzw. durch niedrigere Umgebungsfeuchte bei atmosphärischer Bewitterung.

Mit der Entstehung von Gelschichtkanälen und Tiefenrissen veränderte sich die Spannungsverteilung im Glas. Das neue Spannungsgefüge forciert unter Umständen den fortschreitenden Angriff wässriger Lösungen und die Bildung neuer Gelschichtkanäle.

Die Schadensentwicklung zeigte sich abhängig von Temperatur und Umgebungsfeuchte. Die Temperaturabhängigkeit folgt einem exponentiellen Verlauf, wobei steigende Temperaturen im Bereich zwischen 10 °C und 80 °C mit einem deutlich früher eintretenden Schadensbeginn verbunden sind. Im relevanten Temperaturbereich für bodengelagerte Gläser (< 20 °C) ist dieser Effekt besonders deutlich. Selbst kleine Temperaturdifferenzen im Bereich zwischen 10 °C und 20 °C bergen demnach ein deutlich unterschiedliches Gefährdungspotential, das die Ausbildung von Tiefenrissen forciert.

Gegenüber der Wasserlagerung zeigten Modellgläser unter atmosphärischer Bewitterung bei knapp 100 % relativer Feuchte eine deutlich verzögerte Schadensentwicklung. In der Übertragung auf Realproben bedeutet dies, dass wassergesättigte Böden (z. B. Grundwasserbereiche) diesbezüglich die ungünstigsten Erhaltungsbedingungen darstellen.

Hohe relative Luftfeuchten führten auch noch bei 80 % zum Schadensbild am Modellglas, wobei der Schadensbeginn mit deutlicher Verzögerung im Vergleich zur Exposition bei ca. 98 % rF eintrat. Bei Luftfeuchten unter 80 % rF bildeten sich im Versuchszeitraum lediglich kristalline Korrosionsprodukte auf der Glasoberfläche, jedoch keine Gelschichtkanäle bzw. Tiefenrisse. Bei 20 % rF blieben die Modellgläser unverändert.

Der Wechsel von Feucht- und Trockenzyklen führte im Experiment zu einer Verlangsamung des Schadensprozesses. Trockene Phasen unterbrachen die Diffusionsprozesse und bei erneut feuchten Bedingungen kam der Auslaugprozess erst langsam wieder in Gang. Sehr stark geschädigte Gläser sind allerdings während der Trocknung zerfallen, was wahrscheinlich auf die Schrumpfung der Gelschicht durch Wasserabgabe zurückzuführen ist. Bodengelagerte Gläser in Zonen mit Evaporation hätten diesbezüglich bessere Erhaltungsbedingungen als bei einer dauerfeuchten Lagerung wie beispielsweise in tieferen Erdschichten.

Die zumeist übliche pH-Wert abhängige Schadensausprägung bodengelagerter Gläser war in diesem Fall nicht zu beobachten. Das Schadensphänomen bildete sich gleichermaßen im pH-Bereich von pH 3 bis pH 13 aus. Der pH-Wert des Bodenspielt demnach selbst in den natürlich vorkommenden Extrembereichen eine untergeordnete Rolle für das Auftreten tiefenrissgeschädigter Gläser.

Es zeigte sich, dass die Schadensklasse (Grad der visuellen Fragmentierung) neben der Glaszusammensetzung auch von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit stieg die Empfindlichkeit. Auch lokale Verletzungen beeinflussten den Schadensverlauf. Mundgeblasene Gläser könnten demzufolge prinzipiell tatsächlich weniger stark geschädigt sein als kalt bearbeitete Objekte, die im archäologischen Kontext unter Umständen gar nicht mehr auffindbar sind.

Ob die Abkühlgeschwindigkeit von Gläsern nachweislich einen Einfluss auf die Ausbildung bzw. den Formverlauf von Tiefenrisse hat, konnte im Experiment nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Der beobachtete Trend, dass vergleichsweise langsame Abkühlung gegebenenfalls zu einem verzögerten Schadensbeginn führen könnte, müsste durch umfangreichere Probenserien bestätigt werden.

5 FAZIT UND AUSBLICK

Für die Charakterisierung von Tiefenrissen sind im Rahmen der Arbeit erstmals Proben aus verschiedenen Epochen einbezogen worden. Das Konzept von sorgfältig abgestimmten Analysemethoden zur Schadenscharakterisierung an Originalen und die darauf aufbauenden Simulationsversuche mit Modellgläsern im Labor führten zu einer neuen Erklärung dieses Korrosionsphänomens.

Im Experiment ließ sich die Entstehung und Entwicklung von Tiefenrissen erstmals rekonstruieren. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse tragen wesentlich zum Verständnis der Beobachtungen an historischen Gläsern bei.

Es zeigte sich, dass als Vorstadium der Tiefenrisse zunächst feine Gelschichtausläufer – als Gelschichtkanäle bezeichnet – von der Oberfläche ausgehend in das Kernglas vordringen. Im Schadensverlauf kommt es zu einer Verbreiterung der Ausläufer und einer steigenden Anzahl. Später setzt die Bildung von Rissen innerhalb der kanalartigen Gelschicht ein, sodass Spalte entstehen. Bei der Betrachtung geschädigter Gläser mit dem Auge werden nicht nur die Tiefenrisse, sondern bereits auch die Gelschichtkanäle wahrgenommen. Dies erklärt die unvermutete Stabilität der trotz allem zweifelsohne fragilen Objekte.

Die Laborversuche zeigten auch, dass die Neigung zur Ausbildung von Tiefenrissen und der Formverlauf (Schadensklassen) von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden. Während sich die Zusammensetzung des Glases auf beide Eigenschaften auswirkt, bestimmt die Oberflächenbeschaffenheit (Glasbearbeitungs- und Herstellungstechnologie, Abnutzung) den Formverlauf mit. Die in der Literatur vorgeschlagenen Schadensklassen (Grad der Fragmentierung) bauen nicht zwangsläufig auf einander auf und sind nicht Teil eines sich fortsetzenden Prozesses.

Der Zusammensetzungsbereich der untersuchten Gläser mit Tiefenrissen kennzeichnet sich durch einen hohen Anteil an Netzwerkwandlern (zumeist über 18 Gew.%, wobei Na_2O dominiert) und niedrigen Gehalten an Stabilisatoren (häufig um 5 Gew.% bzw. darunter, vorwiegend Calcium) bei Werten für Siliciumoxid um 75 Gew.%. Gläser eines solchen Zusammensetzungsbereiches gelten prinzipiell als hydrolytisch instabil.

Umweltfaktoren wie Temperatur und die Verfügbarkeit von Wasser spielen wie bei allen Auslaugungs- und Korrosionsprozessen und damit auch bei der Bildung von Tiefenrissen eine bedeutende Rolle. Als Besonderheit ist hervorzuheben, dass sich Tiefenrisse am Modellglas unabhängig vom pH-Wert (im Bereich zwischen pH 3 und pH 13) ausbildeten. Dieser Umstand zeigt, dass lokale Bodengegebenheiten eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen und geschädigte Gläser unter anderem deswegen in einem geografisch sehr weit gestreckten Bereich zu finden sein können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind verschiedene Einflussfaktoren, die in der Literatur als mögliche Ursachen für die Ausbildung von Tiefenrissen vermutet werden, durch systematische Laborversuche erstmals bewertet worden.

Weiterführende Arbeiten könnten den Einfluss der Temperatur während der Herstellung und insbesondere während des Abkühlvorgangs beleuchten. Hier sind im Rahmen der Arbeit lediglich Tendenzen abgeleitet worden, die durch umfangreichere Testreihen zu belegen wären. Wissenschaftlich interessant wäre darüber hinaus eine weiterführende Ursachenforschung mit dem Ziel, eine Erklärung für die selektive Auslaugung in Form der Gelschichtkanäle zu finden. Mögliche mikrostrukturelle Besonderheiten im Bereich vor der Risspitze ließen sich unter Umständen mittels Positron Probe Mikroanalyse (PPMA) untersuchen.

Die Ergebnisse der Schadenscharakterisierung liefern eine Erklärung dafür warum die bisher praktizierte Festigung mittels Infiltration von Klebmedien nur begrenzt möglich ist. Einerseits sind die Gelschichtkanäle für diese Materialien nicht zugänglich, da sie keine Spalte aufweisen. Andererseits zeigen auch die prinzipiell „offenen“ Rissysteme nur eine sehr geringe und schwankende Spaltbreite. Ob und in wie fern Konservierungsmaterialien eindringen können, lässt sich nur sehr schwer ohne Hilfsmittel beurteilen. Hier könnten zerstörungsfreie, 3D-bildgebende Verfahren wie die Computertomografie bzw. Synchrotron-Computertomografie wertvolle Informationen liefern. Die hier vorgestellte Schadenscharakterisierung bietet einen wichtigen Ausgangspunkt für Überlegungen zu möglichen neuen Konservierungskonzepten und zur Optimierung von Aufbewahrungsbedingungen.

6 LITERATURVERZEICHNIS

(AER-00) Aerts, A.; Janssens, K.; Velde, B.; Adams, F.; Wouters, H.: Analysis of the composition of glass objects from Qumrân, Israel, and in comparison with other Roman glass from western Europe. In: Nenna, M.-D. (Hrsg.): *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon : Maison de l'Orient Méditerranéen, 2000, S. 113-121

(ANA-08) Anastassiades, A.; Ellis, L.: The conservation of glass ingots from the Bronze Age Uluburum shipwreck. In: *Studies in Conservation* 53, 2008, S. 225-237

(BEE-08) Beerkens, R.; Conradt, R.: Round robin test on liquidus temperature of soda-lime-magnesia-silica float glass samples: A technical report of the ICG Technical Committee (TC 18) on Properties of Glass Forming Melts. In: *Glass Science. European Journal of Glass Science Technology Part A*. 49 (5), 2008, S. 205-212

(BEL-10) Bellendorf, P.; Römich, H.; Gerlach, S.; Mottner, 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

(BEN-10) Benz-Zauner, M.; Schaeffer, H.A. (Hrsg.): *Glastechnik – Flachglas*. Band 3, München : Deutsches Museum Verlag, 2007

(BEZ-75) Bezbodorov, P.: *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. Mainz : von Zabern, 1975

(BRI-62) Brill, R.H.: A note on the scientist's definition of glass. In: *Journal of glass studies* 4, 1962, Corning, NY : The Corning Museum of Glass, S. 127-138

(BRI-88) Brill, R.H.: The chemical interpretation of the texts. In: Oppenheim, A.L.; Brill, R.H.; Barag, D.; von Saldern, A. (Hrsg.): *Glass and Glassmaking in ancient Mesopotamia. An edition of the cuneiform texts which contain instructions for glassmakers with a catalogue of surviving objects*. Reprint, Corning NY : Corning Museum of Glass Press, 1988, S. 105-128

(BRI-98) Brill, R.H.; Hanson B.; Fenn, P.M.: Some miscellaneous thoughts on crizzling. In: The American Society (Hrsg.): *Proceedings of the 18th International Congress on Glass, San Francisco*. Westerville, 1998, CD-ROM

(BRI-99) Brill, R.H.: *Chemical Analyses of Early Glass*. Vol. I/II The Catalogue/ The Tables. Corning: Corning Museum of Glass, 1999

(BRO-01) Brothwell, D.R.; Pollard, A.M. (Hrsg.): *Handbook of archaeological Sciences*. West Sussex : John Wiley & Sons, 2001

- (BUK-97)** Bucklow, S.: The description of craquelure patterns. In: *Studies in Conservation* 42, 1997, S. 129-140
- (BUK-99)** Bucklow, S.: The description and classification of craquelure. In: *Studies in conservation* 44, 1999, S. 233-244
- (BUN-84)** Bunker, B.C.; Headley, T.J.; Douglas, S.C.: Gel structures in leached alkali silicate glass. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 32, 1984, S. 41-46
- (BÖH-98)** Böhm, T.: *Quantitative Betrachtungen zur Verwitterung von Kalk-Silikatglas*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 1998
- (BRÜ-06)** Brüggler, M.: Spätromische Glasherstellung im Hambacher Forst. In: *Roman glass in Germania Inferior. Interregional comparisons and recent results*. Conference Proceedings, Tongeren : Publicaties van het Provinciaal Gallo-Romeins Museum, 2006, S. 86-90
- (COR-96)** Corvaia, C.; MacLeod, I.D.; Harley, C.: Conservation of glass recovered from shipwreck sites. In: Bridgland, J. (Hrsg.): *11th Triennial Meeting of ICOM Committee for Conservation, Edinburgh*. Preprints, Vol. 2, London : James & James, 1996, S. 819-825
- (CLA-79)** Clark, D.E.; Pantano, C.G.; Hench, L.L.: *Corrosion of glass*. New York : Books for Industry, 1979
- (CLA-92)** Clark, D.E.; Zaitos, B.K. (Hrsg.): *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors. Principles, Testing, Characterization and applications*. New Jersey : Noyes Publications, 1992
- (CON-96)** Conradt, R.; Geasee, P.: An improved thermodynamic approach to the stability of multi-component silicate glasses in aqueous solutions. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*. 100, 1996, S. 1408-1410
- (DAV-03)** Davison, S.: *Conservation and Restoration of Glass*. Second edition, Oxford : Butterworth Heinemann, 2003
- (DRA-06)** Drauschke, J.; Greiff, S.: Zur Glasherstellung in frühbyzantinischer Zeit und den Anwendungsmöglichkeiten naturwissenschaftlicher Verfahren. In: *Handwerk, Werkstätten, Handel und neue Siedlungsarchäologische Forschungen im Byzantinischen Reich*, Abstracts des Workshops der Byzantinischen Archäologie Mainz, 2006, S. 1-3
- (EGG-90)** Eggert, G.: Ungewöhnliche Bruchmuster an römischen Glasscherben aus dem vicus in Bonn. In: Landschaftsverband Rheinland (Hrsg.): *Archäologie im Rheinland*. Köln : Rheinland-Verlag, 1990, S. 79-80
- (EGG-06)** Eggert, G.: To whom the cracks tell. A closer look at craquelure pattern in glass and glaze. In: *Studies in Conservation* 51, 2006, S. 69-75

- (EGG-07)** Eggert, G.: Hot Glass, Cold Water. Experiments in the history of glass fracture. In: Pilosi, L. (Hrsg.): *Glass and Ceramics Conservation 2007. Interim meeting of the ICOM-CC working group*. Conference Proceedings, Nova Gorica : Goriski muzej Kromberk, 2007, S. 8-13
- (ELS-72)** El-Shamy, T.L.; Lewis J.; Douglas, R.W.: The dependence of the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. In: *Glass Technology* 13, 1972, No. 3, S. 81-87
- (ETH-79)** Ethridge, E.C.; Clark, D.E.; Hench, L.L.: Effects of glass surface area to solution volume ratio on glass corrosion. In: *Physics and Chemistry of Glasses* 20, 1979, No. 2, S. 35-40
- (FEK-98)** Fekrsanti, F.: *Trocknen von archäologischem Nassglas. Versuche zur Anwendung der Vakuum Gefriertrocknung*. Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart, 1998
- (FIT-84)** Fitz, S.; Fitz-Ulrich, E.; Frenzel, G.; Krüger, R.; Kühn, H.: *Die Einwirkung von Luftverunreinigungen auf ausgewählte Kunstwerke mittelalterlicher Glasmalerei*. Umweltbundesamt. Forschungsbericht 106 08 002, Materialien 2/84, Berlin : Erich Schmidt Verlag, 1984
- (FRE-99)** Freestone, I.C.; Gorin-Rosen, Y.: The great glass slab at Beth She´arim, Israel. An early glass making experiment? In: *Journal of Glass Studies* 41, 1999, S. 105-116
- (FRE-00)** Freestone, I.C.; Gorin-Rosen, Y.; Hughes, M.: Primary glass from Israel and the production of glass in late antiquity and the early Islamic period. In: Nenna, M.-D. (Hrsg.): *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon : Maison de l´Orient Méditerranéen, 2000, S. 65-83
- (FOY-91)** Foy, D. et alii: Ateliers de verriers de l´Antiquité et du haut Moyen Age en France. In: Foy, D.; Sennequier, G. (Hrsg.): *Ateliers de verre de l´antiquité à la période pré-industrielle*. Rouen : Association Française pour l´Archéologie du Verre, 1991, S. 55-69
- (GED-10)** Gedzevičūtė, V.; Knief, M.; Wehgartner, I.: *2000 Jahre antikes Glas*. Würzburg : Ergon, 2010
- (GEI-56)** Geilmann, W.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV. Die Zersetzung der Gläser im Boden. In: *Glastechnische Berichte* 29, 1956, Nr. 4, S. 145-168
- (GEI-60)** Geilmann, W.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser VI. Einige eigenartige Verwitterungserscheinungen auf römischen Glasscherben. In: *Glastechnische Berichte* 33, 1960, Nr. 8, S. 291-296
- (GLO-01)** Glover, I.C.: Differential decay of buried Iron Age Thai glass in a uniform environment. In: Wright, M.M. (Hrsg.): *Ethnographic beadwork*. London : Archetype Publications 2001, S. 15-26

- (GOF-07)** Goffer, Z.: *Archaeological Chemistry. A sourcebook on the applications of chemistry to archaeology*. 2nd edition, New York : Wiley & Sons, 2007, S. 111-137
- (GOR-00)** Gorin-Rosen, Y.: The ancient glass industry in Israel. Summary of the finds and new discoveries. In: Nenna, M.-D. (Hrsg.): *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon : Maison de l'Orient Méditerranéen, 2000, S. 49-63
- (Har-88)** Harden, D.B.: *Glas der Caesaren*. Mailand : Olivetti, 1988
- (HEN-85)** Henderson, J.: The raw materials of early glass production. In: *Oxford Journal of Archaeology* 4, 1985, No. 3, S. 267-291
- (HEN-00)** Henderson, J.: *The science and archaeology of materials*. London : Routledge, 2000, S. 8-108
- (HEN-10)** Henderson, J.; Evans, J.; Nikita, K.: Isotopic evidence for the primary production, provenance and trade of late Bronze Age glass in the Mediterranean. In: *Mediterranean archaeology and archaeometry* 10, 2010, No. 1, S. 1-24
- (HEN-78)** Hench, L.L.; Clark, D.E.: Physical chemistry of glass surfaces. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 28, 1978, S. 83-105
- (HER-90)** Herold, K.: *Konservierung von archäologischen Bodenfunden. Metall. Keramik. Glas*. Wien : Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 1990
- (HOG-99)** Hogg, S.E.T.; McPhail, D.S.; Oakley, V.L.; Rogers, P.S.: Modern instrumental methods for the study of deterioration of vessel glass. In: Tennent, N.H. (Hrsg.): *The conservation of glass and ceramics*. London : James & James, 1999, S. 42-56
- (HÖP-06)** Höpken, C.C.C.; Schäfer, F.F.: Glasverarbeitung und Glaswerkstätten in Köln. In: *Roman glass in Germania Inferior. Interregional comparisons and recent results*. Conference Proceedings, Tongeren : Publicaties van het Provinciaal Gallo-Romeins Museum, 2006, S. 74-85
- (HUI-08)** Huisman, D.J.; Pols, S.; Joosten, I.; van Os, B.J.H.; Smit, A.: Degradation process in colourless Roman glass. Cases from Bochholz burial. In: *Journal of Archaeological Science* 35, 2008, S. 398-411
- (ILI-76)** Iliffe, C.J.; Newton, R.G.: Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses. In: *Verres Réfract.* 30, 1976, S. 30-34
- (JAN-92)** Janzen, C.M.: Thermodynamic approach to glass corrosion. In: Clark, D.E. et al. (Hrsg.): *Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors*. New Jersey : Noyes Publications, 1992, S. 153-217

- (JEB-76)** Jebesen-Marwedel, H.: *Glas in Kultur und Technik. Ein Werkstoff, seine Entwicklung und Gegenwart*. Selb : Verlag Aumann, 1976
- (KAU-10)** Kaufmann, V.: *Archäologische Funde einer spätmittelalterlichen Glaserwerkstatt in Bad Windsheim. Handwerk, Handel und Geschichte*. Bad Windsheim : Fränkisches Freilandmuseum Bad Windsheim, 2010
- (KER-80)** Kerkhof, F.: Bruchentstehung und Bruchausbreitung im Glas. In: Jebesen-Marwedel, H.; Brückner, R. (Hrsg.): *Glastechnische Fabrikationsfehler*. 3. Auflage, Berlin : Springer-Verlag, 1980, S. 523-587
- (KNI-96)** Knight, B.: Excavated window glass, a neglected resource? In: *IIC, Archaeological Conservation and its consequences*. Conference preprints, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1996, S. 99-104
- (KNO-79)** Knoll, H.; Locher, A.; Scholze, H.; Schulze, G.; Strunk-Lichtenberg, G.; Ullrich, D.: Glasherstellung bei Plinius dem Älterem. In: *Glastechnische Berichte* 52, 1979, S. 265-270
- (KOM-09)** Komp, J.: *Römisches Fensterglas. Archäologische und archäometrische Untersuchungen zur Glasherstellung im Rheingebiet*. Dissertation. Aachen : Shaker Verlag, 2009
- (Kos-06)** Koster, A.: Glass from five rich burials in the cemetery of Noviomagus (Nijmegen-West), end of the 1th - beginning of the 2nd century. In: *Roman glass in Germania Inferior. Interregional comparisons and recent results*. Conference proceedings, Tongeren : Publicaties van het Provinciaal Gallo-Romeins Museum, 2006, S. 68-71
- (Koo-06)** Koob, S. P.: Atmospheric deterioration of glass: crizzling. In: *Conservation and care of glass objects*. London: Archetype, 2006, S. 117-130
- (KUN-08)** Kunicki-Goldfinger, J.J.: Unstable historic glass: Symptoms, causes, mechanisms and conservation. In: *Reviews in Conservation* 9, 2008, S. 47-60
- (Kun-09)** Kunicki-Goldfinger, J.J.; Targowski, P.; Góra, M.; Karaszkiwicz, P.; Dzierzanowski, P.: Characterization of glass surface morphology by optical coherence tomography (OCT). In: *Studies in Conservation* 54, 2009, No. 2, S. 117-128
- (LAM-02)** Lampropoulos, V.; Nowacka, D.; Karatasios, I.: On the nature and corrosion morphology of excavated Roman glass from the East Mediterranean basin. In: *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki*, Vol. 13, 2002, No. 1-2 (48-49), S. 101-103
- (LIE-99)** Lierke, R.: *Antike Glastöpferei. Ein vergessenes Kapitel der Glasgeschichte*. Mainz am Rhein : Verlag Phillip von Zabern, 1999

(LIE-02) Lierke, R.: With trial and error through ancient glass technology. In: *Hyalos, Vitrum, Glass – 1st International Conference on history, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world*, Athens : Glasnet Publication, 2002, S. 181-186

(LOP-02) Lopez, E.; Römich, H.; Cornelis, E.; Jacobs, P.; Tennent, N.H.: Special corrosion phenomena on glass objects. In: *Hyalos, Vitrum, Glass – 1st International Conference on history, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world*, Athens : Glasnet Publication, 2002, S. 251-255

(MAR-10) Mardikian, P.; Girard, P.: 18 tons of Roman glass under the sea – a complex conservation puzzle. In: Roemich, H. (Hrsg.): *Glass & Ceramics Conservation 2010. Interim meeting of the ICOM-CC working group*. Conference proceedings, Corning : ICOM Committee for Conservation in association with the Corning Museum of Glass, 2010, S. 110-118

(MAS-99) Mass, J.L.: Instrumental methods of analysis applied to the conservation of ancient and historic glass. In: Tennent, N.H. (Hrsg.): *The conservation of glass and ceramics*. London : James & James, 1999, S. 15-41

(MEL-10) Melcher, M.; Wiesinger, R.; Schreiner, M.: Degradation of glass artifacts. Application of modern surface analytical techniques. In: *Accounts of Chemical Research* 43, 2010, No. 6, S. 916-926

(Mic-87) Michalske, T.A., Bunker, B.C.: The fracturing of glass. In: *Scientific American*. 257, 1987, No. 6, S. 78-85

(Muc-04) Mucha, H.-J.; Bartel, H.-G.; Paz, B.: Mathematisch-statistische Untersuchungen zur Provenienz römischer Gläser aus Dakien (Apulum, Porolissum) In: Schüssler, U; Pernicka, E. (Hrsg.): *Archäologie und Denkmalpflege. Jahrestagung in den Reiss-Engelhorn-Museen*. Mannheim : ohne Verlag, 2004, S. 68-70

(MÜL-03) Müller W.: Neues zur Konservierung von Glasmalereien um 1900. In: *Restaura* 2, 2003, S. 100-109

(MÜL-05) Müller W.: Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses - the gel layer. In: *Glastechnische Berichte. Glass Science Technol.* 68, 1995, No. 9, S. 285-292

(NEE-05) Neelmeijer, C.; Mäder, M.: Endangered glass objects identified by ion beam analyses. In: *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-destructive Testing and Micro-Analysis*. London : Taylor & Francis Group, 2005, S. 211-222

(NEN-00) Nenna, M.-D.; Picon, M.; Vichy, M.: Ateliers primaires et secondaires en Égypte à l'époque Gréco-Romaine. In: Nenna, M.-D. (Hrsg.): *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon : Maison de l'Orient Méditerranéen, 2000, S. 97-112

- (NEW-81)** Newton, R., Holloway, D.G., Hench, L.L.: A note on the spontaneous fracturing of ancient glass samples. In: *Annales du Congrès International d'Etude Historique du Verre* 8, 1981, S. 355-367
- (NEW-89)** Newton, R.G.; Davison, S.: *Conservation of glass*. London : Butterworth-Heinemann, 1989
- (PFE-81)** Pfeffer, R.; Ohring, M.: Network oxygen exchange during water diffusion in SiO₂. In: *Journal of Applied Physics* 52, 1981, No. 2, S. 777-784
- (PIL-02)** Piloni, L.; Wypinsky, M.T.: The weathering of ancient cold worked glass surfaces. In: Kordas, G. (Hrsg.): *Hyalos Vitrum Glass. History, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world*. Conference proceedings, Athens : Glasnet Publications, 2002, S. 101-107
- (PILZ-97)** Pilz, M.; Troll, C.: Simulation of gold enamel degradation. In: *British Museum occasional papers*. 1997, No. 116, S. 193-201
- (PLI)** Plinius, C.S.: *Naturalis Historiae. Naturkunde*. Buch XXXVI., 2 Aufl., Hrsg.: König, R.; Hopp, J., Düsseldorf : Patmos Verlag, 2007
- (POL-08)** Pollard, A. M.; Heron, C.: *Archaeological Chemistry*. 2nd revised Edition, Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2008
- (PRI-91)** Price, J.; Cool, H.E.M.: The evidence for the production of glass in Roman Britain. In: Foy, D.; Sennequier, G. (Hrsg.): *Ateliers de verre de l'antiquité à la période pré-industrielle*. Rouen : Association Française pour l'Archéologie du Verre, 1991, S. 23-29
- (RIC-98)** Richter, R.: Crizzling in Enamels – A museums laboratory study of the relevant factors and phenomena. In: The American Society (Hrsg.): *Proceedings of the 18th International Congress on Glass, San Francisco*. Westerville, 1998, CD-ROM
- (RÖM-99a)** Römich, H.: Historic glass and its interaction with the environment. In: Tennent, N.H. (Hrsg.): *The conservation of glass and ceramics*. London : James & James, 1999, S. 5-13
- (RÖM-99)** Römich, H.: Laboratory experiments to simulate corrosion on stained glass windows. In: Tennent, N.H. (Hrsg.): *The conservation of glass and ceramics*. London : James & James, 1999, S. 57-65
- (RÖM-00)** Römich, H.; Jägers, E.; Torge, M.; Müller, W.; Adam, K.: Reinigung – eine Gradwanderung. In: Wolff, A. (Hrsg.): *Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien*. Ein Förderprojekt des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie. Mainz : von Zabern, 2000, S. 101-128

(RÖM-02) Römich, H.; López, E.: Research on corrosion phenomena of archaeological glass. In: *Hyalos, Vitrum, Glass – 1st International Conference on history, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world*, Athens: Glasnet Publication, 2002, S. 241-247

(RÖM-04) Römich, H.; Gerlach, S.; Mottner, P.: *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, 2004

(RÖM-08) Römich, H. Zanini, F.; Nawroth, K.; Mueller Weinitzschke, C., Sodini, N.: Degradation phenomena on historic glass: Non destructive characterization by synchrotron radiation. In: *Art 2008: Program and Book Abstracts*, Jerusalem : ISAS International Seminars, 2008, CD-ROM

(RYA-96) Ryan, J.L.; McPhail, D.S.; Rogers, P.S.; Oakley, V.L.: Glass deterioration in the museum environment. A study of the mechanisms of decay using Secondary Ion Mass Spectroscopy. In: Bridgland, J. et al. (Hrsg.): *ICOM Committee for Conservation, Preprints of the 11th Triennial Meeting, Edinburgh*. Vol. 2, London : James & James, 1996, S. 839-844

(SAY-61) Sayre, E.V.; Smith, R.W.: Compositional categories in ancient glass. In: *Science* 133, 1961, S. 1824-1826

(SCHA-09) Schaeffer, H.A.; Benz-Zauner, M. (Hrsg.): *Glastechnik – Spezialglas*. Band 4, München : Deutsches Museum Verlag, 2009

(SCHA-10) Schaeffer, H.A.; Benz-Zauner, M. (Hrsg.): *Glastechnik – Hohlglas*. Band 2, München : Deutsches Museum Verlag, 2010

(SCHE-98) Scheffer, F.; Schachtschabel, P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 14. Auflage, Stuttgart : Ferdinand Enke Verlag, 1998

(SCHL-03) Schlick-Nolte, B.; Werthmann, R.: Glass vessels from the burial of Nesikhons. In: *Journal of Glass Studies* 45, 2003, S. 11-34

(SCHO-75) Scholze, H.; Helmreich, D.; Bakardjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. In: *Glastechnische Berichte* 48, 1975, S. 237-247

(SCHO-77) Scholze, H.: *Glas. Natur und Eigenschaften*. 2. Aufl., Berlin : Springer-Verlag, 1977

(SCHO-77b) Scholze, H.; Barkardjiev, I.: Entalkalisierung von Glasoberflächen durch saure Wasserbehandlung. In: *Glastechnische Berichte* 50, 1977, S. 281-285

(SCHÖ-12) Schöfer, V.: *Ein römisch-fränkisches Glasgefäß mit Sugaring-Effekt. Untersuchungen zur Infiltrationsklebung mit Acrylharzen*. Masterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin, 2012

(SCHW-03) Schweizer, F.: *Glas des 2. Jahrtausends v. Chr. im Ostmittelmeerraum*. Remshalden : Bernhard Albert Greiner, 2003

(SEI-98) Seibel, F.: *Technologie und Fertigungstechniken römischer Glashütten am Beispiel der Ausgrabungen im Hambacher Forst: Aktualistische Vergleiche und Modelle*. Glienike/ Berlin : Galda + Wilch Verlag, 1998

(SIL-06) Silvestri, A., Molin G., Salviulo G., Schievenin, R.: Sand for Roman glass production: an experimental and philological study on source of supply. In: *Archaeometry* 48, 2006, S. 415-432

(STE-94) Stern, E.M.; Schlick-Nolte, B.: *Frühes Glas der alten Welt. 1600 v. Chr. - 50 n. Chr. Sammlung Ernesto Wolf*. Stuttgart : Verlag Gerd Hatje, 1994

(STR) Strabon: *Strabo's Erdbeschreibung*. Übersetzt und durch Anmerkungen erläutert von Dr. A. Horbiger, Band 7, Buch 16 und 17, 2. Auflage, Berlin : Langenscheidtsche Verlagsbuchhandlung, 1855-1903

(STR-90) Strobl, S.: *Glastechnik des Mittelalters. Herstellung und Verarbeitung von Flachglas im Mittelalter*. Stuttgart : Genter Verlag, 1990

(TOM-83) Tomozawa, M.; Capella, S.: Microstructure in hydrated silica glasses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 66, 1983, S. C24-25

(TOR-97) Torge, M.; Müller, W.; Adam, K.; Köcher, C.: Schadensbilder und Glaszusammensetzungen - Phänomene und Ursachen. In: Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften (Hrsg.): *Das 19. und 20. Friedrichsfelder Kolloquium. Vorträge zur Sicherung und Wiederherstellung historischer Glasmalerei*. Tagungsbeiträge, 1997, S. 17-25

(TRO-28) Trowbridge, M.L.: *Philological studies in ancient glass*. University of Illinois Studies in Language and Literature. Vol. XIII, Illinois : Urbana, 1928

(TUR-54a) Turner, W.E.S.: XXII-Studies of ancient glass and glass-making processes. Part I. Crucibles and melting temperatures employed in ancient Egypt at about 1370 B.C. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 38, 1954, S. 436T-444T

(TUR-54b) Turner, W.E.S.: XXIII-Studies of ancient glass and glass-making processes. Part II. The composition, weathering characteristics and historical significance of some Assyrian glasses of the eight to sixth centuries B.C. from Nimrud. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 38, 1954, S. 445T-456T

(TUR-56) Turner, W.E.S.: Studies in ancient glasses and glass making processes. Part III. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 40, 1956, S. 39T-52T

(Uch-91) Uchino, T.; Sakka, T.; Iwasaki, M.: Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and raman analyses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74, 1991, S. 306-313

(ULI-92) Ulitzka, S.: *Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die Glaskrankheit und Abhilfemaßnahmen*. Kurzfassung des Abschlussberichts zum Forschungsvorhaben S188, gefördert durch die Stiftung Industrieforschung. Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Nürnberg, 1992

(VER-98) Verità, M.: Deterioration mechanisms of ancient soda-lime mosaic tesserae. In: The American Society (Hrsg.): *Proceedings of the 18th International Congress on Glass, San Francisco*, Westerville, 1998, CD-ROM

(VER-08) Verney-Carron, A.; Gin, S.; Libourel, G.: A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater. Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2008, S. 5372-5385

(VOG-79) Vogel, W.: *Glaschemie*. 1. Auflage, Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979

(WAG-05) Wagner, M.; Frischat, G.H.; Hellmold, P. : Preparation and properties of model glasses of historic enamels of the Green Vault Museum, Dresden. In: *Glass Science Technology* 78, 2005, No.1, S. 29-34

(WED-03) Wedepohl, K.H.: *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffes*. Stuttgart : Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2003

(WEI-66) Weiß, G.: *Ullstein Gläserbuch. Eine Kultur und Technikgeschichte des Glases*. Berlin: Ullstein GmbH, 1966

(WIT-09) Wittstadt, K., Mottner, P.: Internal fractures on stained glass windows. A conservation study. In: Ambers, J. et al. (Hrsg.): *Holding it all together. Ancient and modern approaches to joining, repair and conservation. Conference proceedings*, London : Archetype Publications, 2009, S. 120-126

7 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildungen des Textteils:

- 1-1 Wittstadt
- 1-2 HAR-88, S. 251

- 2-1 London, British Museum
- 2-2 Köln, Römisch-Germanisches Museum/Rheinisches Bildarchiv
- 2-3 STE-94, S. 82
- 2-4 WED-03, S. 142

- 3-1 SCHO-77, S. 4
- 3-2a Wittstadt
- 3-2b SCHO-77, S. 6
- 3-2c SCHO-77, S. 6
- 3-3 VOG-79, S. 64
- 3-4 ELS-72, Abb. 11
- 3-5 CLA-79, S. 66
- 3-6 Fraunhofer ISC*
- 3-7 Fraunhofer ISC*
- 3-8 Wittstadt
- 3-9 DAV-03, S. 180

- 4-1 Wittstadt, Zeichnung nach MIC-87, S. 81
- 4-2 KER-80, S. 574
- 4-3 Wittstadt
- 4-4 EGG-06, S. 70
- 4-5 Wittstadt, Objekt im Besitz des Fraunhofer ISC
- 4-6 Wittstadt
- 4-7 Wittstadt
- 4-8 Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn
- 4-9 Dirsch, LVR-Landesmusuem, Bonn
- 4-10 Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn
- 4-11 Fraunhofer ISC*
- 4-12 Dirsch, LVR-LandesMuseum, Bonn
- 4-13 Dirsch, LVR-Landesmusuem, Bonn
- 4-14 Dirsch, LVR-Landesmusuem, Bonn
- 4-15 Wittstadt
- 4-16 bis 4-70 Fraunhofer ISC*

Abbildungen des Anhangs:

sämtliche Abbildungen: Fraunhofer ISC*

* Anmerkung: Abbildungen mit der Angabe „Fraunhofer ISC“ sind erstellt worden von B. Geuder, G. Maas-Diegeler, M. Römer und/oder K. Wittstadt.

8 ANHANG

| | |
|--|-----|
| Tabellarische Probenübersicht | A1 |
| Glaszusammensetzungen | A2 |
| Elementverteilungsbilder (Mapping) | A7 |
| Untersuchungen des Schadensfortschrittes | A9 |
| Spannungsoptische Messungen | A12 |
| Abkürzungsverzeichnis | A17 |
| Versicherung an Eides Statt | A18 |
| Lebenslauf | A19 |
| Danksagung | A20 |

Tabelle A1: Übersicht über antike Glasproben sowie Glasmalereien an denen weiterführende REM bzw. REM-EDX Untersuchungen erfolgten.

| Objekt / Schadensklasse | Datierung | Herkunft / Fundort | Probenbezeichnung |
|--|----------------------------|---|--------------------------|
| ARCHÄOLOGISCHE GLÄSER | | | |
| Teller Klasse: 3 bis 4 Oberfläche: Korrosion | 3. Jh. n. Chr. | Rheinisches Landesmuseum, Bonn Inv. Nr. OV05/1023 / Fundort Rommerskirchen | OV05/1023 |
| Flasche Klasse: 2 bis 3 Oberfläche: glänzend | 4. Jh. n. Chr. | Rheinisches Landesmuseum, Bonn Inv. Nr. HA 132, 146-9 / Fundort: Hambach | HA 132, 146-9 |
| Schüssel Klasse: 2 Oberfläche: glänzend | 4. Jh. n. Chr. | Rheinisches Landesmuseum, Bonn Inv. Nr. HA 132, 152-15 / Fundort: Hambach | HA 132, 152-15 |
| Schüssel Klasse: 2 Oberfläche: glänzend | 4. Jh. n. Chr. | Rheinisches Landesmuseum, Bonn Inv. Nr. HA 132, 165-29 / Fundort: Hambach Bemerkung: Rand abgesprengt, umlaufender Schliffdekor (Linien) | HA 132, 165-29 |
| Becher Klasse: 2 Oberfläche: glänzend | 1. Jh. n. Chr. | Rheinisches Landesmuseum, Bonn Inv. Nr. Ni 1996/127, 1014-16 / Fundort: Moers Schwafheim | Ni 1996/127, 1014-16 |
| Glasteller Klasse: 3 Oberfläche matt | 2. Jh. n. Chr. | Römisch-Germanisches Museum, Köln Inv. Nr. RGM 67,807 / Fundort: Luxemburg | RGM 67,807 |
| Glasbecher Klasse 4 Oberfläche: matt | Ende 1. Jh. n. Chr. | Archäologische Staatssammlung, München Inv. Nr. 1975, 158 / Fundort: Kastell von Oberstimm, Manching | 1975, 158 |
| Flasche Klasse: 4 bis 5 Oberfläche: Korrosion | vermutlich spät-römisch | Museum Martin von Wagner Inv. Nr. H 5699 / Fundort: unbekannt | H 5699 |
| GLASMALEREIEN | | | |
| Glasmalerei, orange Klasse: 1 Oberfläche: glänzend | 1877 | Mildefenster, Kölner Dom | M |
| Glasmalerei, orange Klasse: 3 Oberfläche: matt | um 1870 | Welterfenster, Kölner Dom | W |
| Glasmalerei, grün Klasse: 5 Oberfläche: matt | 1864 | St Peter's Church, Pembury, England | KJH-A bzw. KJH-B |
| Glasmalerei, orange Klasse: 2 | Ende 19. Jh. | Peterskirche Leipzig | L |
| Glasmalerei, gelb Klasse: 2 | Ende 19. Jh. | Ehemalige Evangelische Kirche, Ehnheim | TE |
| Glasmalerei, rot Klasse: 1 | Ende 19. Jh. | Kirche Altentreptow | V |

Tabelle A2: Zusammensetzung von Gläsern mit dem Schadensbild der Tiefenkorrosion (in Gew.%), eigene Untersuchungen wurden mittels REM-EDX durchgeführt. Mittelwerte aus je 3 Einzelmessungen; Vergleich mit Werten aus der Literatur.

| Probenbezeichnung | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | MgO | CaO | PbO | SnO ₂ | CuO | CoO | S | Cl | Σ |
|--------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|------------------|-----------|-----|-----|-----|-------|
| Modellgläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MDS8 | 71,6 | 0,9 | 0,7 | 0,0 | 18,5 | 2,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 0,7 | 0,9 | 0,0 | 100,0 |
| MDS8-H | 71,9 | 0,9 | 0,7 | 0,0 | 18,9 | 2,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 0,0 | 0,9 | 0,0 | 100,0 |
| MK1 | 70,6 | 0,6 | 0,7 | 0,0 | 18,3 | 2,8 | 0,0 | 0,0 | 3,3 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 0,0 | 0,7 | 0,0 | 100,0 |
| Archäologische Gläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1975, 158 | 72,9 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 17,8 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 5,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,6 |
| OV05 /1023 | 75,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 17,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,5 |
| HA 132, 152-15 | 71,4 | 1,6 | 0,6 | 0,0 | 14,8 | 0,3 | 1,4 | 0,6 | 6,7 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 98,1 |
| HA 132, 165-29 | 65,1 | 5,5 | 0,3 | 0,0 | 21,9 | 0,3 | 0,9 | 0,9 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,9 |
| Ni 1996/127, 1014-16 | 71,6 | 1,2 | 0,0 | 0,0 | 20,8 | 0,2 | 0,7 | 0,6 | 3,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,8 |
| HA 132, 146-9 | 69,8 | 2,0 | 0,5 | 0,0 | 16,9 | 0,6 | 1,1 | 0,8 | 6,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,5 |
| RGM 67,807 | 70,2 | 2,3 | 0,7 | 0,0 | 20,5 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 4,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| H 5699 | 70,2 | 1,5 | 0,8 | 0,0 | 15,4 | 0,5 | 1,5 | 0,6 | 7,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 98,4 |
| Fenstergläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W1a | 67,6 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 6,4 | 18,1 | 0,0 | 0,0 | 3,9 | 0,3 | 3,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| M2a | 66,8 | 0,5 | 0,1 | 0,0 | 13,0 | 10,5 | 0,4 | 0,0 | 5,7 | 0,0 | 2,6 | ZnO = 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,5 |
| KJH-B | 82,4 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 12,0 | 2,5 | 0,4 | 0,5 | 1,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,5 |
| KJH-A | 75,2 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 17,0 | 2,2 | 0,4 | 0,3 | 1,6 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| L | 72,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 21,2 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 6,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 99,5 |
| TE | 69,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 8,3 | 15,2 | 0,0 | 0,0 | 7,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,9 |
| V | 69,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,3 | 21,2 | 0,0 | 0,0 | 4,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Literaturwerte | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Römisches Diatretglas (BRI-98) | 76,7 | 1,0 | 0,3 | 3,5 | 15,7 | 0,4 | 0,0 | 0,3 | 1,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,5 |
| Ägyptischer Becher, grün (SCHL-03) | 62,6 | 2,1 | 0,5 | 0,3 | 23,4 | 0,6 | 0,0 | 1,2 | 1,6 | 1,0 | 0,0 | 1,7 | 0,0 | 3,2 | 1,9 | 100,1 |
| Ägyptischer Becher, gelb (SCHL-03) | 69,1 | 2,3 | 0,7 | 0,6 | 18,2 | 0,5 | 0,0 | 1,1 | 1,6 | 1,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,9 | 1,9 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 1 (HUI-08) n = 2 | 74,3 | 1,8 | 0,4 | 0,0 | 14,9 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 6,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,4 | 99,9 |
| Römisches, Klasse 2 (HUI-08) n = 7 | 74,6 | 1,5 | 0,5 | 0,0 | 15,9 | 0,4 | 0,2 | 0,0 | 5,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 98,7 |
| Römisches, Klasse 3 (HUI-08) n = 5 | 74,2 | 1,4 | 0,3 | 0,0 | 16,6 | 0,4 | 0,0 | 0,1 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,5 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 4 (HUI-08) n = 6 | 74,5 | 1,3 | 0,3 | 0,0 | 16,6 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 5 (HUI-08) n = 5 | 73,4 | 1,4 | 0,4 | 0,0 | 17,5 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6 | 99,9 |
| Schmuckemail, blau, in mol% (WAG-05) | 70,3 | 0,7 | 0,3 | 0,0 | 21,4 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 0,0 | 0,7 | 1,0 | 99,8 |

Tabelle A3: Zusammensetzung von Gläsern mit dem Schadensbild der Tiefenkorrosion nach Umrechnung der Werte aus Tabelle A2 in mol%.

| Probenbezeichnung | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | MgO | CaO | PbO | SnO ₂ | CuO | CoO | S | Cl | Σ |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|------------------|-----|-----|-----|-----|-------|
| Modellgläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MDS8 | 74,2 | 0,6 | 0,3 | 0,0 | 18,6 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 0,9 | 0,0 | 0,0 | 2,3 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 99,4 |
| MDS8-H | 75,2 | 0,6 | 0,3 | 0,0 | 19,2 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 0,9 | 0,0 | 0,0 | 2,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,4 |
| MK1 | 73,1 | 0,4 | 0,3 | 0,0 | 18,4 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 3,7 | 0,0 | 0,0 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Archäologische Gläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1975, 158 | 74,7 | 1,0 | 0,0 | 0,0 | 17,6 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 6,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| OV05 /1023 | 77,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 17,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| HA 132, 152-15 | 74,0 | 1,0 | 0,2 | 0,0 | 14,9 | 0,2 | 1,2 | 1,0 | 7,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| HA 132, 165-29 | 67,6 | 3,4 | 0,1 | 0,0 | 22,1 | 0,2 | 0,8 | 1,3 | 4,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Ni 1996/127, 1014-16 | 73,1 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | 20,6 | 0,2 | 0,6 | 0,9 | 4,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| HA 132, 146-9 | 71,8 | 1,2 | 0,2 | 0,0 | 16,8 | 0,4 | 1,0 | 1,2 | 7,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| RGM 67,807 | 72,4 | 1,4 | 0,3 | 0,0 | 20,5 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 5,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| H 5699 | 72,4 | 0,9 | 0,3 | 0,0 | 15,4 | 0,3 | 1,3 | 0,9 | 8,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Fenstergläser | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W1a | 72,1 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 6,6 | 12,3 | 0,0 | 0,0 | 4,5 | 0,1 | 4,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| M2a | 69,6 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 13,2 | 7,0 | 0,3 | 0,0 | 6,3 | 0,0 | 3,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,9 |
| KJH-B | 87,7 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 8,2 | 2,2 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| KJH-A | 81,1 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 11,7 | 2,1 | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 2,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| L | 72,6 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 20,7 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 6,5 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| TE | 73,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 8,5 | 10,3 | 0,0 | 0,0 | 8,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| V | 75,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,5 | 14,6 | 0,0 | 0,0 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Literaturwerte | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Römisches Diatrehglas (BRI-98) | 80,7 | 0,6 | 0,1 | 0,8 | 16,0 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,8 |
| Ägyptischer Becher, grün (SCHL-03) | 67,9 | 1,3 | 0,2 | 0,1 | 24,6 | 0,4 | 0,0 | 1,9 | 1,9 | 0,3 | 0,0 | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,1 |
| Ägyptischer Becher, gelb (SCHL-03) | 74,9 | 1,5 | 0,3 | 0,1 | 19,1 | 0,3 | 0,0 | 1,8 | 1,9 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,1 |
| Römisches, Klasse 1 (HUI-08) n = 2 | 76,3 | 1,1 | 0,2 | 0,0 | 14,8 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 7,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 2 (HUI-08) n = 7 | 76,6 | 0,9 | 0,2 | 0,0 | 15,8 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 6,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 3 (HUI-08) n = 5 | 76,1 | 0,8 | 0,1 | 0,0 | 16,5 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 5,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Römisches, Klasse 4 (HUI-08) n = 6 | 76,4 | 0,8 | 0,1 | 0,0 | 16,5 | 0,2 | 0,0 | 0,1 | 5,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,9 |
| Römisches, Klasse 5 (HUI-08) n = 5 | 75,4 | 0,8 | 0,2 | 0,0 | 17,4 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 5,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,9 |
| Schmuckemail, blau (WAG-05) | 70,3 | 0,7 | 0,3 | 0,0 | 21,4 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 0,0 | 0,7 | 1,0 | 99,8 |

Tabelle A4: Zusammensetzung von ausgewählten Proben: Ergebnisse für das Kernglas, die oberflächliche Gelschicht und den Gelschichtkanal (Angaben in Gew.%)

| Probenbezeichnung | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | MgO | CaO | PbO | SnO ₂ | ZnO | CuO | S | Σ |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|------------|-----|------------------|-----|-----|-----|-------|
| Kerngläser | | | | | | | | | | | | | | |
| MDS8-H | 71,9 | 0,9 | 0,7 | 18,9 | 2,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 0,9 | 100,0 |
| HA 132, 152-15 | 71,4 | 1,6 | 0,6 | 14,8 | 0,3 | 1,4 | 0,6 | 6,7 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 98,1 |
| H 5699 | 70,2 | 1,5 | 0,8 | 15,4 | 0,5 | 1,5 | 0,6 | 7,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 98,4 |
| W1a | 67,6 | 0,4 | 0,0 | 6,4 | 18,1 | 0,0 | 0,0 | 3,9 | 0,3 | 3,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| M2a | 66,8 | 0,5 | 0,1 | 13,0 | 10,5 | 0,4 | 0,0 | 5,7 | 0,0 | 2,6 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 99,7 |
| KJH-B | 82,4 | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 12,0 | 2,5 | 0,4 | 0,5 | 1,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,5 |
| KJH-A | 75,2 | 0,6 | 0,0 | 0,4 | 17,0 | 2,2 | 0,4 | 0,3 | 1,6 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Mittelwert | 72,2 | 0,8 | 0,3 | 9,9 | 8,7 | 1,1 | 0,3 | 3,6 | 0,6 | 1,2 | 0,0 | 0,4 | 0,2 | |

Mittelwert Na₂O + K₂O = 18,6

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|-----|-----|------------|------------|-----|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Gelschicht Oberfläche | | | | | | | | | | | | | | |
| MDS8-H: Gelschicht Oberfläche | 89,4 | 0,5 | 0,7 | 3,2 | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 1,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,3 | 0,0 | 99,7 |
| HA 132, 152-15: Gelschicht Oberfläche | 83,5 | 2,1 | 0,7 | 0,7 | 0,4 | 1,3 | 0,8 | 7,6 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 97,5 |
| H 5699: Gelschicht Oberfläche | 84,3 | 2,0 | 0,4 | 0,8 | 0,5 | 1,2 | 1,0 | 7,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 98,3 |
| W1a: Gelschicht Oberfläche | 86,2 | 0,7 | 0,0 | 0,6 | 5,0 | 0,0 | 0,0 | 5,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,1 |
| M2a: Gelschicht Oberfläche | 84,2 | 0,6 | 0,0 | 0,9 | 3,2 | 0,3 | 0,0 | 7,6 | 0,0 | 1,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,4 |
| KJH-B: Gelschicht Oberfläche | 91,6 | 0,5 | 0,0 | 0,3 | 7,3 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,8 |
| KJH-A: Gelschicht Oberfläche | 94,7 | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 4,3 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,6 |
| Mittelwert | 87,7 | 0,9 | 0,3 | 1,0 | 3,2 | 0,5 | 0,3 | 4,2 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,5 | 0,1 | |

Mittelwert Na₂O + K₂O = 4,2

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|-----|-----|------------|------------|-----|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Gelschichtkanal | | | | | | | | | | | | | | |
| MDS8-H: Gelschichtkanal | 87,8 | 0,8 | 0,7 | 3,7 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 2,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,0 | 0,0 | 99,5 |
| HA 132, 152-15: Gelschichtkanal | 83,8 | 2,0 | 0,5 | 1,1 | 0,2 | 1,3 | 0,7 | 7,5 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,5 | 97,9 |
| H 5699: Gelschichtkanal | 83,2 | 1,9 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | 1,4 | 0,9 | 7,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 98,2 |
| W1a: Gelschichtkanal | 82,7 | 0,9 | 0,3 | 0,7 | 7,3 | 0,0 | 0,0 | 4,3 | 1,6 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 99,8 |
| M2a: Gelschichtkanal | 82,9 | 0,7 | 0,5 | 1,7 | 4,3 | 0,5 | 0,6 | 4,8 | 2,0 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,7 |
| KJH-B: Gelschichtkanal | 93,7 | 0,4 | 0,0 | 0,5 | 5,0 | 0,0 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,1 |
| KJH-A: Gelschichtkanal | 91,8 | 0,2 | 0,0 | 0,4 | 7,0 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99,7 |
| Mittelwert | 86,6 | 1,0 | 0,4 | 1,3 | 3,7 | 0,5 | 0,4 | 3,8 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0,2 | |

Mittelwert Na₂O + K₂O = 5

Tabelle A5a: Mittlere Zusammensetzung von Gläsern unterschiedlicher Zeiten (in Gew. %): Literaturwerte.

| Probenbezeichnung | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | Ti ₂ O | Σ |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|-------------------|-------|
| Historische Gläser laut WED-03 | | | | | | | | | | | |
| Mesopotamische Gläser, 1450-700 v.Chr. (n=60) | 67,1 | 1,3 | 0,6 | 15,7 | 2,0 | 0,1 | 3,3 | 7,1 | 0,0 | 0,0 | 97,3 |
| Ägyptischer Gläser, 1391-900 v.Chr. (n=55) | 63,6 | 1,2 | 0,8 | 18,5 | 1,8 | 0,1 | 4,0 | 7,7 | 0,0 | 0,0 | 97,7 |
| Römische Gläser, 1. bis 5. Jh. (n=781) | 69,1 | 2,4 | 0,7 | 17,5 | 0,6 | 0,6 | 0,5 | 6,8 | 0,0 | 0,0 | 98,1 |
| Sassanidische Gläser, 2. bis 7. Jh. (n=52) | 66,8 | 2,1 | 1,0 | 14,5 | 3,2 | 0,4 | 4,7 | 6,5 | 0,0 | 0,0 | 99,1 |
| Fränkisch, Angelsächsisch, Karolingisch, 5. bis 9. Jh. (n=159) | 68,2 | 2,5 | 1,0 | 16,5 | 0,9 | 0,6 | 0,8 | 7,7 | 0,0 | 0,0 | 98,2 |
| Islamische Gläser, 9. bis 13. Jh. (n=214) | 67,6 | 1,9 | 0,8 | 13,8 | 2,7 | 1,0 | 3,4 | 8,1 | 0,0 | 0,0 | 99,4 |
| Modernes Glas | | | | | | | | | | | |
| Floatglas (BEE-08) | 72,4 | 0,6 | 0,1 | 13,7 | 0,3 | 0,0 | 4,2 | 8,6 | 0,20 | 0,07 | 100,1 |

Tabelle 5b: Mittlere Zusammensetzung von Gläsern unterschiedlicher Zeiten in mol%; umgerechnete Literaturwerte.

| Probenbezeichnung | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | Ti ₂ O | Σ |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|-------------------|-------|
| Historische Gläser laut WED-03 | | | | | | | | | | | |
| Mesopotamische Gläser, 1450-700 v.Chr. (n=60) | 69,0 | 0,8 | 0,2 | 15,6 | 1,3 | 0,1 | 5,0 | 7,9 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Ägyptischer Gläser, 1391-900 v.Chr. (n=55) | 64,9 | 0,7 | 0,3 | 18,3 | 1,2 | 0,1 | 6,0 | 8,5 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Römische Gläser, 1. bis 5. Jh. (n=781) | 71,5 | 1,4 | 0,3 | 17,5 | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 7,5 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Sassanidische Gläser, 2. bis 7. Jh. (n=52) | 67,7 | 1,3 | 0,4 | 14,2 | 2,0 | 0,3 | 7,0 | 7,1 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Fränkisch, Angelsächsisch, Karolingisch, 5. bis 9. Jh. (n=159) | 70,6 | 1,5 | 0,4 | 16,5 | 0,6 | 0,5 | 1,3 | 8,6 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Islamische Gläser, 9. bis 13. Jh. (n=214) | 68,4 | 1,2 | 0,3 | 13,5 | 1,7 | 0,8 | 5,2 | 8,8 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |
| Modernes Glas | | | | | | | | | | | |
| Floatglas (BEE-08) | 71,2 | 0,3 | 0,0 | 13,0 | 0,2 | 0,0 | 6,1 | 9,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |

Elementverteilungsbilder an Probe H 5699, REM-Querschliff:

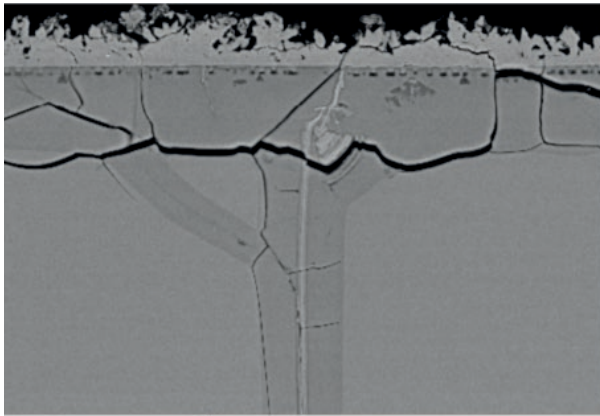


Abb. A7-1: Untersuchter Probenbereich, REM-Querschliff. (Bild: Fraunhofer ISC).

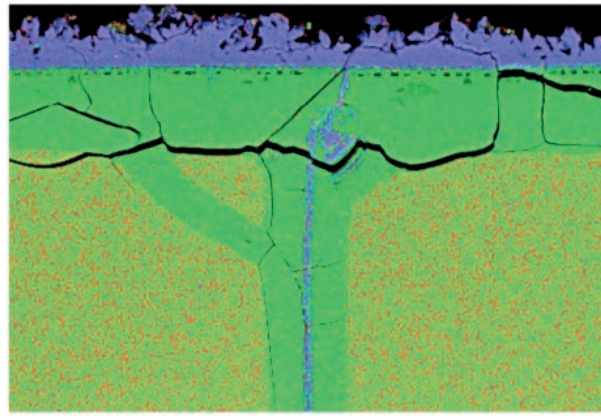
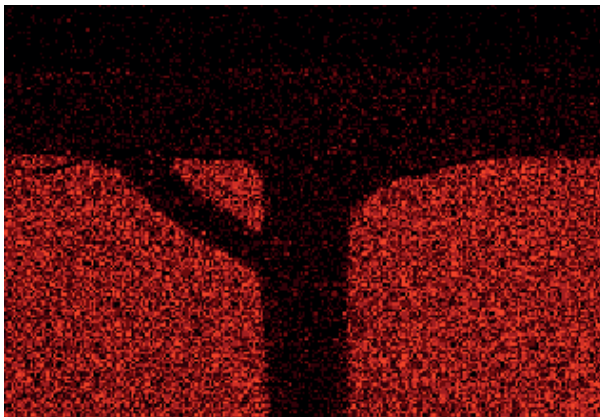
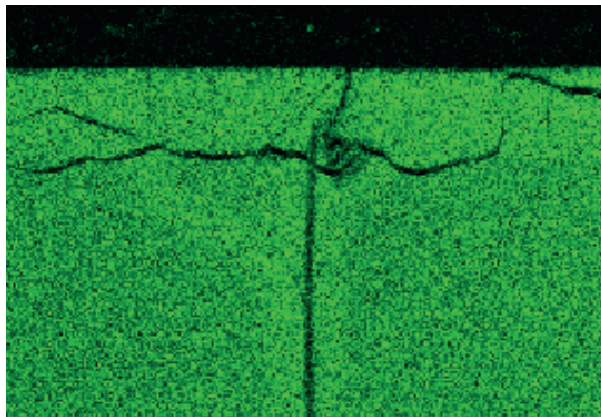


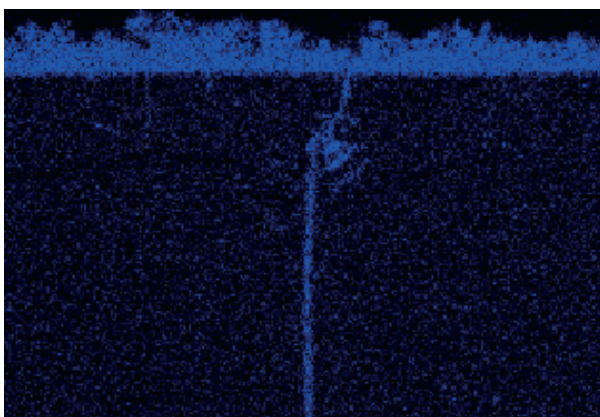
Abb. A7-2: Gemischtes Verteilungsbild für Natrium (rot), Silizium (grün), Kalzium (blau). (Bild: Fraunhofer ISC).



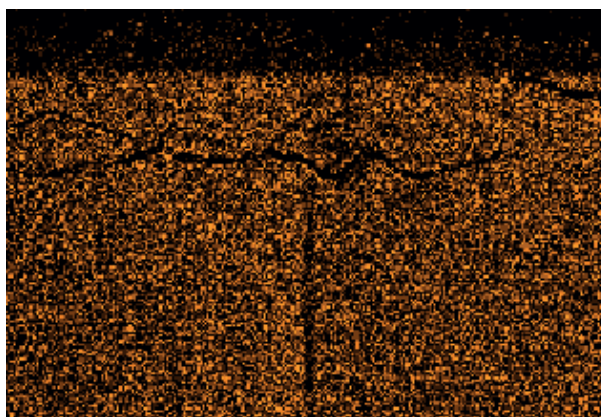
100µm Natrium Ka1_2
Abb. A7-3: Elementverteilungsbild für Natrium. (Bild: Fraunhofer ISC).



100µm Silizium Ka1
Abb. A7-4: Elementverteilungsbild für Silizium. (Bild: Fraunhofer ISC).

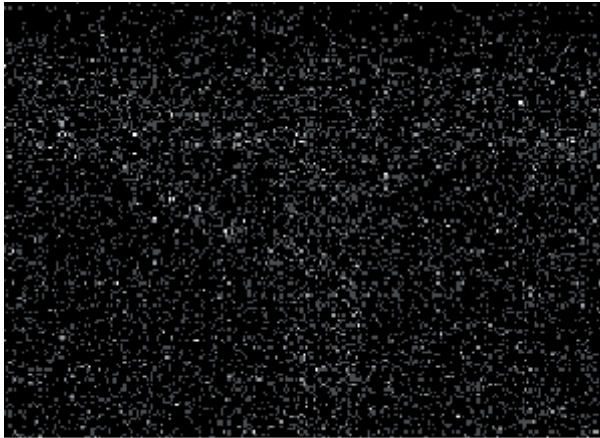


100µm Kalzium Ka1
Abb. A7-5: Elementverteilungsbild für Kalzium. (Bild: Fraunhofer ISC).

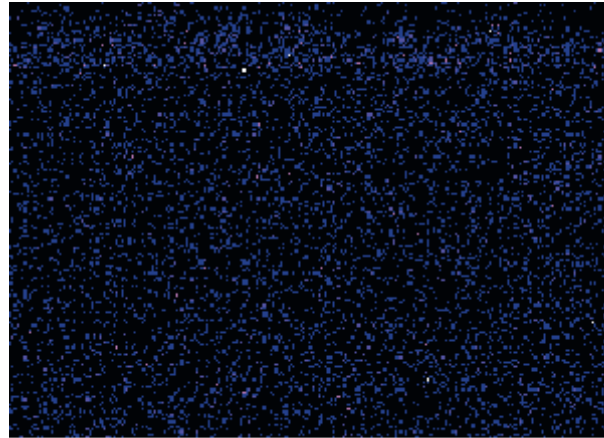


100µm Sauerstoff Ka1
Abb. A7-6: Elementverteilungsbild für Sauerstoff. (Bild: Fraunhofer ISC).

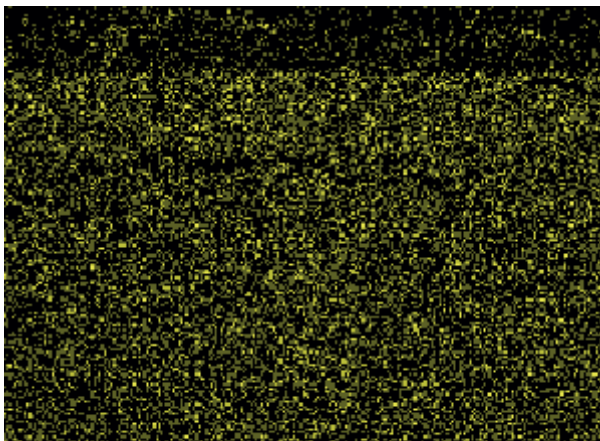
Fortsetzung
Elementverteilungsbilder an Probe H 5699, REM-Querschliff:



100µm Kalium Ka1
Abb. A8-1: Elementverteilungsbild für Kalium. (Bild: Fraunhofer ISC).



100µm Schwefel Ka1
Abb. A8-2: Elementverteilungsbild für Schwefel. (Bild: Fraunhofer ISC).



100µm Aluminium Ka1
Abb. A8-3: Elementverteilungsbild für Aluminium. (Bild: Fraunhofer ISC).



100µm Magnesium Ka1_2
Abb. A8-4: Elementverteilungsbild für Magnesium. (Bild: Fraunhofer ISC).

Dokumentation des Schadensfortschrittes von historischen Gläsern während der Bewitterung bei 40°C und 98 % relative Feuchte:

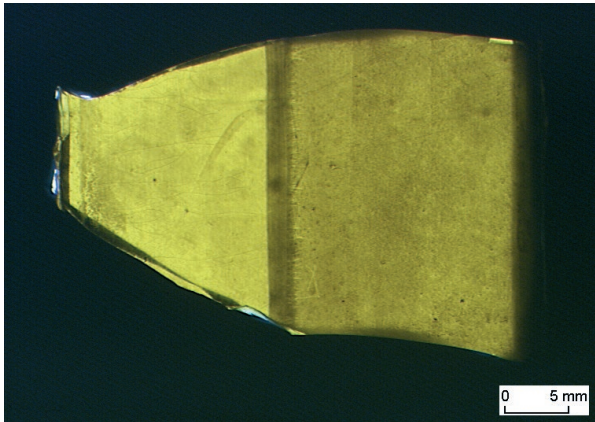


Abb. A9-1: Durchlicht, Teilstück M (mit Bemalung) vor der Bewitterung. (Bild: Fraunhofer ISC).

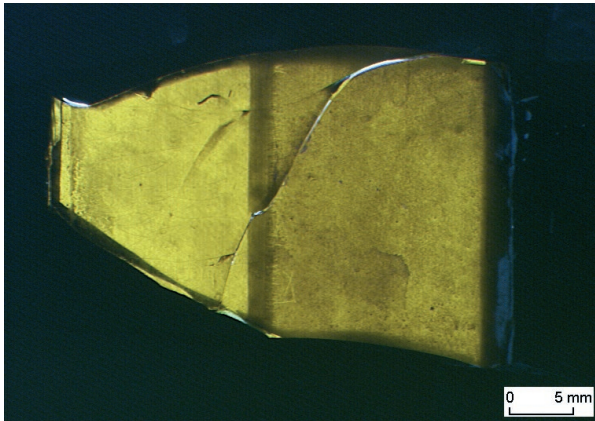


Abb. A9-2: Durchlicht, nach 5 Tagen Bewitterung deutliche Verstärkung des Schadensbildes, Bruch durch Handhabung ausgelöst. (Bild: Fraunhofer ISC).

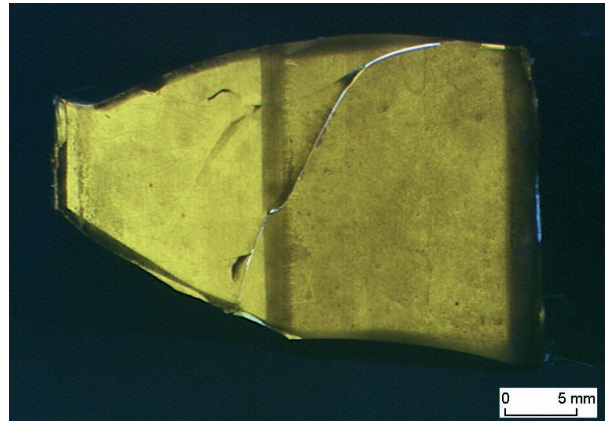


Abb. A9-3: Durchlicht, nach 10 Tagen Bewitterung minimale Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

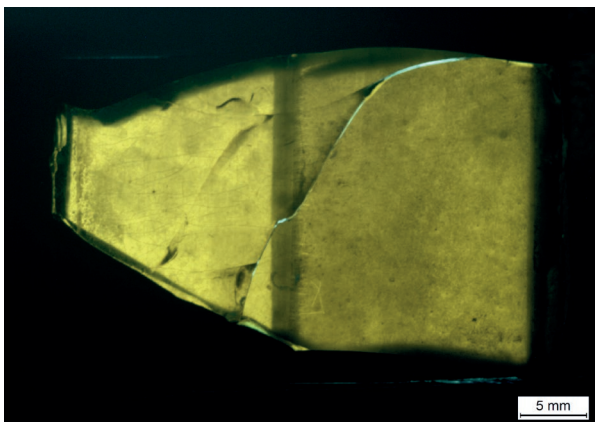


Abb. A9-4: Durchlicht, nach 15 Tagen Bewitterung minimale Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

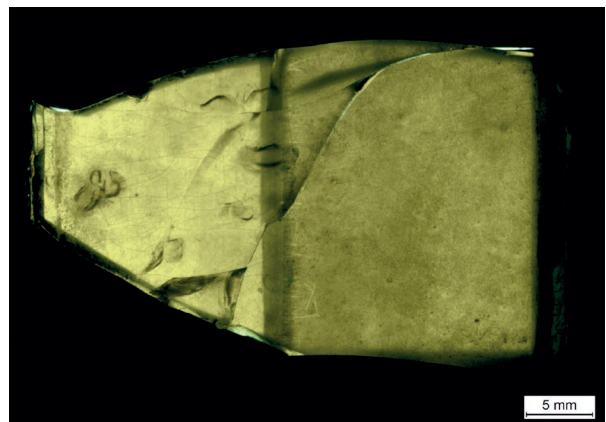


Abb. A9-5: Durchlicht, nach 30 Tagen Bewitterung Zunahme von lokalen Oberflächendefekten. (Bild: Fraunhofer ISC).

Dokumentation des Schadensfortschrittes von historischen Gläsern während der Bewitterung bei 40°C und 98 % relative Feuchte:

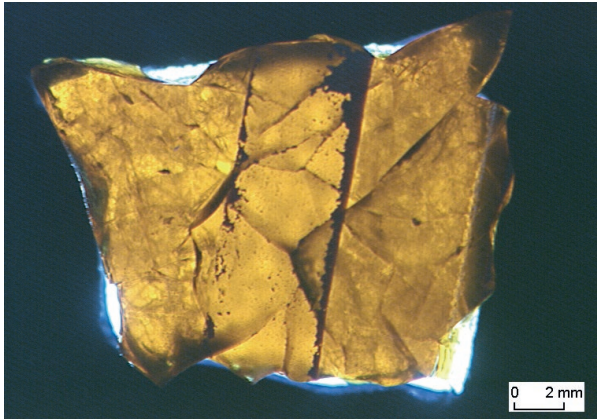


Abb. A10-1: Durchlicht, Teilstück W (mit Resten von Bemalung) vor der Bewitterung. (Bild: Fraunhofer ISC).

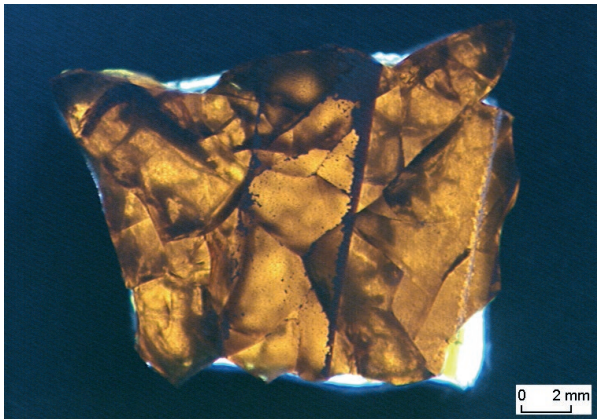


Abb. A10-2: Durchlicht, nach 5 Tagen Bewitterung deutliche Veränderung des Schadenbildes. (Bild: Fraunhofer ISC).

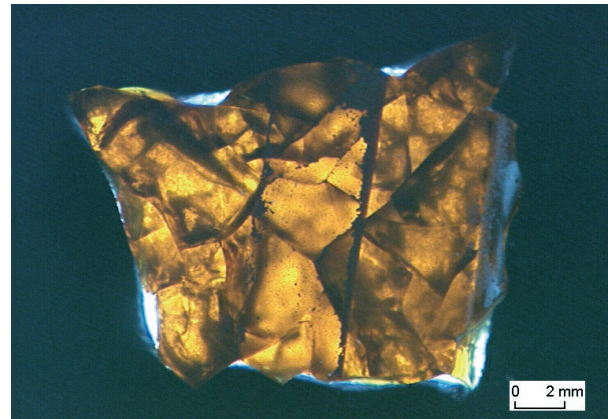


Abb. A10-3: Durchlicht, nach 10 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

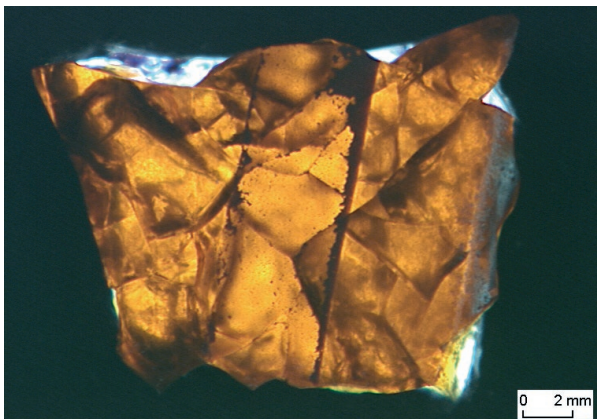


Abb. A10-4: Durchlicht, nach 15 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).



Abb. A10-5: Durchlicht, nach 30 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

Dokumentation des Schadensfortschrittes von historischen Gläsern während der Bewitterung bei 40°C und 98 % relative Feuchte:

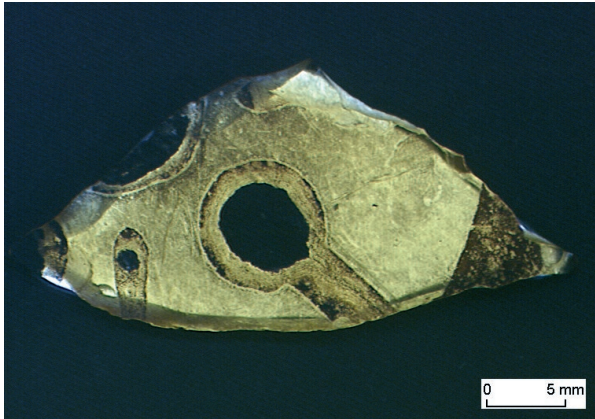


Abb. A11-1: Durchlicht, Teilstück L (mit Bemalung) vor der Bewitterung. (Bild: Fraunhofer ISC).

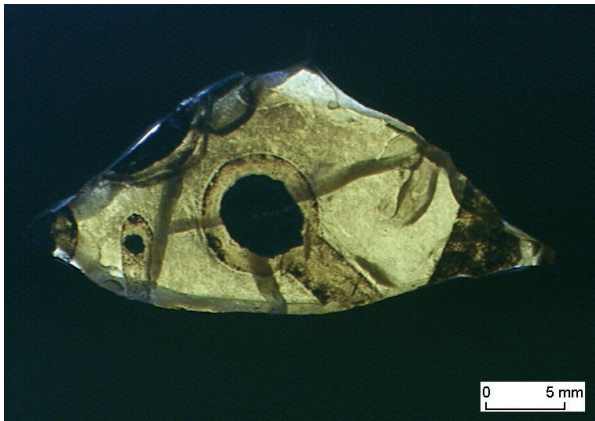


Abb. A11-2: Durchlicht, nach 5 Tagen Bewitterung deutlich sichtbares Schadensphänomen. (Bild: Fraunhofer ISC).

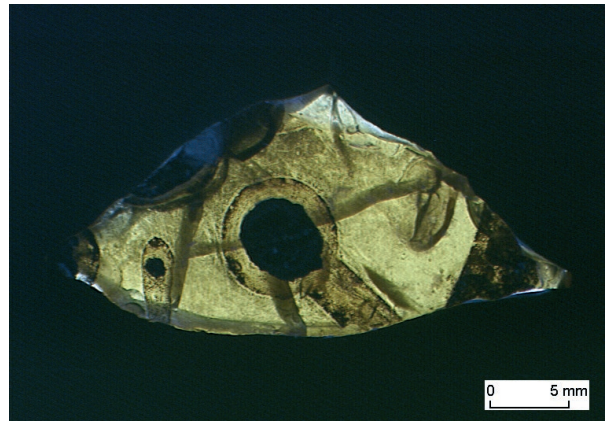


Abb. A11-3: Durchlicht, nach 10 Tagen Bewitterung minimale Veränderungen. (Bild: Fraunhofer ISC).

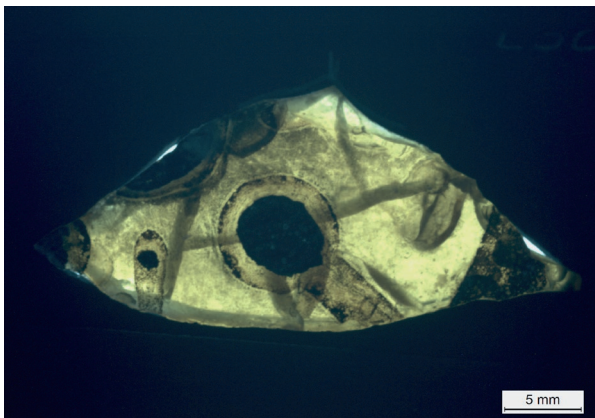


Abb. A11-4: Durchlicht, nach 15 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

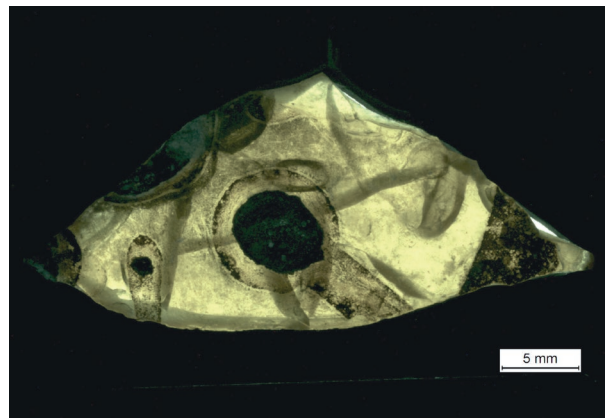


Abb. A11-5: Durchlicht, nach 30 Tagen Bewitterung visuell keine weitere Veränderung. (Bild: Fraunhofer ISC).

Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen an Modellglas MDS8-H, Probe 8. (Bilder: Fraunhofer ISC)

| | | | |
|---|--|--|--|
| <p>Nach der Herstellung (sägerau)</p> <p>Abb. A12-1</p> | <p>18.07.2011 14:17:19 Historische_Glaser 8-H8</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 47 x 35 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 3,9 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,7 Mittel: 0,6 Skalw: 0,4</p> <p>0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0</p> | <p>Nach 2 min Feuerpolitur</p> <p>Randbereiche mit lokal erhöhter Spannung</p> <p>Abb. A12-2</p> | <p>22.07.2011 12:32:00 Historische_Glaser MDS8-H8</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 8,6 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,7 Mittel: 2,2 Skalw: 1,5</p> <p>0,0 0,7 1,4 1,8 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |
| <p>Überlagerungsbild nach Bewitterung (Ergebnisbild und tatsächliches Bild)</p> <p>Weitmaschiges Schadensbild</p> <p>Abb. A12-3</p> | <p>29.07.2011 08:33:55 Historische_Glaser BewittMDS8-H8</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,4 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,1 Mittel: 1,9 Skalw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach Bewitterung</p> <p>Eigenspannung wurde durch Rissbildung abgebaut</p> <p>Neues Spannungsfeld um den Riss</p> <p>Abb. A12-4</p> | <p>29.07.2011 08:33:55 Historische_Glaser BewittMDS8-H8</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,4 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,1 Mittel: 1,9 Skalw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |

Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen an Modellglas MDS8-H, Probe 9. (Bilder: Fraunhofer ISC)

| | | | |
|--|---|---|--|
| <p>Nach der Herstellung (sägerau)</p> <p>Abb. A13-1</p> | <p>18.07.2011 14:19:48 Historische_Glaser 8-H9</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 47 x 35 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 4,2 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,7 Mittel: 0,6 Skalw: 0,4</p> <p>0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0</p> | <p>22.07.2011 12:30:10 Historische_Glaser MDS8-H9</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 8,4 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,4 Mittel: 2,0 Skalw: 1,4</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach 4 min Feuerpolitur</p> <p>Randbereiche mit lokal erhöhter Spannung</p> <p>Abb. A13-2</p> |
| <p>Überlagerungsbild nach Bewitterung (Ergebnisbild und tatsächliches Bild)</p> <p>Weitmaschiges Schadensbild</p> <p>Abb. A13-3</p> | <p>29.07.2011 08:32:22 Historische_Glaser Bewitt-MDS8-H9</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,0 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,0 Mittel: 1,8 Skalw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>29.07.2011 08:32:22 Historische_Glaser Bewitt-MDS8-H9</p> <p>SIN: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,0 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,0 Mittel: 1,8 Skalw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach Bewitterung</p> <p>Eigenspannung wurde durch Rissbildung abgebaut</p> <p>Neue Spannungsfelder</p> <p>Abb. A13-4</p> |

Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen an Modellglas MDS8-H, Probe 10. (Bilder: Fraunhofer ISC)

| | | | |
|--|---|--|---|
| <p>Nach der Herstellung (sägerau)</p> <p>Abb. 14-1</p> | <p>18.07.2011 14:20:13 Historische_Gläser 8-H10</p> <p>SIN: M2-050 v2011.3.31 Bild: 47 x 35 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 4,2 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,7 Mittel: 0,6 StAbw: 0,4</p> <p>0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0</p> | <p>Nach 6 min Feuerpolitur</p> <p>Randbereiche mit lokal erhöhten Spannungen</p> <p>Abb. 14-2</p> | <p>22.07.2011 12:25:49 Historische_Gläser MDS8-H-10</p> <p>SIN: M2-050 v2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,5 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,1 Mittel: 1,7 StAbw: 1,2</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |
| <p>Überlagerungsbild nach Bewitterung (Ergebnisbild und tatsächliches Bild)</p> <p>Weitmaschiges Schadensbild</p> <p>Abb. 14-3</p> | <p>29.07.2011 06:26:37 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-10</p> <p>SIN: M2-050 v2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 10,4 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,7 Mittel: 1,4 StAbw: 1,1</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach Bewitterung</p> <p>Eigenspannung wurde durch Rissbildung abgebaut</p> <p>Neue Spannungsfelder</p> <p>Abb. 14-4</p> | <p>29.07.2011 06:26:37 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-10</p> <p>SIN: M2-050 v2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 10,4 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,7 Mittel: 1,4 StAbw: 1,1</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |

Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen an Modellglas MDS8-H, Probe 11. (Bilder: Fraunhofer ISC)

| | | | |
|--|--|---|--|
| <p>Nach der Herstellung (sägerau)</p> <p>Abb. 15-1</p> | <p>18.07.2011 14:21:31 Historische_Gläser 8-H11</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 47 x 35 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 9,5 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,7 Mittel: 0,5 Stäbw: 0,4</p> <p>0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0</p> | <p>Nach mechanischer Bearbeitung mit Sandpapier</p> <p>Weniger Eigenspannungen als nach Sägen</p> <p>Abb. 15-2</p> | <p>22.07.2011 12:33:40 Historische_Gläser MDS8-H-11</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,7 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,7 Mittel: 0,6 Stäbw: 0,5</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |
| <p>Überlagerungsbild nach Bewitterung (Ergebnisbild und tatsächliches Bild)</p> <p>feinteiliges Rissbild</p> <p>Abb. 15-3</p> | <p>29.07.2011 08:35:29 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-11</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 10,0 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,9 Mittel: 1,6 Stäbw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach Bewitterung</p> <p>Zahlreiche neue Spannungsfelder</p> <p>Abb. 15-4</p> | <p>29.07.2011 08:35:29 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-11</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 10,0 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,9 Mittel: 1,6 Stäbw: 1,0</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> |

Ergebnisbilder der spannungsoptischen Messungen an Modellglas MDS8-H, Probe 17

| | | | |
|--|--|--|---|
| <p>Nach der Herstellung (sägerau)</p> <p>Doppelbrechung vorwiegend im Randbereich</p> <p>Abb. 16-1</p> | <p>18.07.2011 14:32:35 Historische_Gläser 8-H17</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 47 x 35 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 4,6 Min: 0,0</p> <p>RMS: 0,5 Mittel: 0,4 Stbw: 0,3</p> <p>0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0</p> | <p>22.07.2011 12:28:19 Historische_Gläser MDS8-H-17</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,2 Min: 0,0</p> <p>RMS: 2,1 Mittel: 1,7 Stbw: 1,2</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach 6 min Feuerpolitur</p> <p>Randbereiche mit lokal erhöhten Spannungen</p> <p>Abb. 16-2</p> |
| <p>Überlagerungsbild nach Bewitterung (Ergebnisbild und tatsächliches Bild)</p> <p>Weitmaschiges Schadensbild</p> <p>Abb. 16-3</p> | <p>29.07.2011 08:30:55 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-17</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,8 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,8 Mittel: 1,6 Stbw: 0,9</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>29.07.2011 08:30:55 Historische_Gläser Bewitt-MDS8-H-17</p> <p>SNI: M2-050/2011.3.31 Bild: 43 x 33 mm Polarisationswinkel (°)</p> <p>Max: 7,8 Min: 0,0</p> <p>RMS: 1,8 Mittel: 1,6 Stbw: 0,9</p> <p>0,0 0,7 1,4 2,1 2,8 3,5 4,2 4,9 5,6 6,3 7,0</p> | <p>Nach Bewitterung</p> <p>Eigenspannung im Randbereich wurde durch Schadensbild abgebaut</p> <p>Neue Spannungsfelder im Bereich des Schadensphänomens</p> <p>Abb. 16-4</p> |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------|---|
| A | Flächeninhalt |
| Abb. | Abbildung |
| BSE-Bild | Materialkontrastbild (Back Scattered Electrons) |
| cm | Zentimeter |
| CSP | Ionenböschung (Cross Section Polishing) |
| CT | Computertomografie |
| d | Tag |
| bzw. | beziehungsweise |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| FIB | Focuss Ion Beam |
| Fraunhofer ISC | Fraunhofer-Institut für Silicatforschung |
| Gew. % | Gewichts-Prozent |
| h | Stunde |
| Jh. n. Chr. | Jahrhundert nach Christi Geburt |
| Jh. v. Chr. | Jahrhundert vor Christi Geburt |
| K | Grad Kelvin |
| Kap. | Kapitel |
| km | Kilometer |
| kV | Kilovolt |
| mm | Millimeter |
| min. | Minuten |
| n | Probenanzahl |
| nm | Nanometer |
| PPMA | Positron Probe Mikronalyse |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| rF | relative Luftfeuchte |
| RO | einwertige Netzwerkwanler |
| R ₂ O | zweiwertige Netzwerkwanler |
| s | Sekunden |
| S. | Seite, Seitenangabe |
| Σ | Summe |
| SE-Bild | Sekundärelektronenbild |
| Tab. | Tabelle |
| T _g | Transformationstemperaturbereich |
| T _s | Schmelztemperatur |
| UV/Vis | Ultraviolette Strahlung/visuelle Strahlung |
| U | Spannung |
| V | Volumen |
| V _b | Verarbeitungsbereich |
| z. B. | zum Beispiel |
| °C | Grad Celsius |
| µm | Mikrometer |
| § | Paragraph |

Versicherung an Eides Statt

Ich, Katrin Wittstadt, wohnhaft in Unterpleichfeld

versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorliegende Dissertation „Tiefenrissskorrosion an historischen Gläsern – Grundlegende Untersuchungen zur Klärung von Schadensursachen und dem Einfluss von Umgebungsbedingungen“ selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt, alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht und ich auch keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe, insbesondere, dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuer bzw. Betreuerinnen für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe. Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Unterpleichfeld, den 13.01.2017

Katrin Wittstadt

Danksagung

Für die Erstellung dieser Arbeit bin ich stets auf freundliche und offene Ohren gestoßen. Viele haben mitgewirkt, einigen möchte ich besonders danken.

Mein herzlicher Dank gilt meinen beiden Professoren Prof. U. Sinn und Prof. G. SEXTL, die sich dem Thema gern und mit Interesse angenommen haben. Die Wege und Rahmenbedingungen für diese interdisziplinäre Arbeit waren nicht selbstverständlich und wurden im Vorfeld von Prof. G. Müller und Prof. U. Sinn geebnet.

Ohne die finanzielle Unterstützung der Fraunhofer Gesellschaft und das Vertrauen meiner Vorgesetzten am Fraunhofer ISC, Dr. P. Mottner und Dr. P. Bellendorf, wäre diese Arbeit nicht zu Stande gekommen.

Der wissenschaftliche Austausch mit Museen und die Freigabe von Probenmaterial sind zu einem wesentlichen Bestandteil der Arbeit geworden. Herzlich danken möchte ich den Mitarbeitern des Martin von Wagner Museums in Würzburg, dem LVR-LandesMuseum Bonn, namentlich Frau C. Dirsch, der Archäologischen Staatssammlung in München insbesondere Dr. B. Steidl, dem Römisch-Germanischen Museum in Köln, besonders Frau Dr. F. Naumann-Steckner und Frau Dr. C. Höpken. Darüber hinaus gilt mein herzlicher Dank auch den Kollegen aus der Dombauhütte, Köln, stellvertretend für das Team, Dr. U. Brinkmann und C. Mueller-Weinitschke.

Start- und Zielphase des Promotions-Projektes wurden wesentlich von Dr. A. Diegeler angeschoben, immer genau im richtigen Moment. Über die Jahre hat mich aber vor allem die fachlich-technische Diskussion und wunderbare zwischenmenschliche Zusammenarbeit mit meiner lieben Kollegin Gabi Maas-Diegeler immer wieder vorangetrieben und getragen. Wir haben Tiefen gemeinsam durchgestanden und die Höhen gemeinsam genießen können ... und so manche Überraschung erlebt.

Fachliche und freundliche Unterstützung wurden mir auch vom Anwendungs- und Dienstleistungszentrum des Fraunhofer ISC gewährt. Namentlich sind hier Herr R. Flegler, Herr Dr. J. Meinhardt, Herr M. Römer sowie Herr Dr. A. Reinholdt zu nennen.

Für die kritische und äußerst konstruktive Durchsicht der Arbeit möchte ich mich ganz, ganz herzlich bei Frau Prof. H. Römich bedanken. Auch meiner immer freundlichen und offenen Kollegin Frau S. Rota, sowie Frau C. Peter, Frau I. Mehning und Frau U. Hopf sei herzlich für die Durchsicht gedankt. Vielleicht haben wir nun alle Fehler gefunden?

Abschließenden und besonders tiefen Dank möchte ich meinem Mann Frank widmen. Er hielt mir immer den Rücken frei, verscheuchte oft genug meinen inneren Schweinehund und versorgte unsere Kinder liebevoll, sodass ich den Kopf ganz für die Arbeit frei hatte.