

Anorganisch-organisches Hybridmaterial zur Festigung von archäologischem Glas?

Verschiedene Regierungsbezirke

Lisa-Karina Renker

Um ein Glasobjekt nach der archäologischen Bergung in seinem aktuellen Zustand erhalten zu können, stellt die Festigung in der Glaskonservierung oft eine Notwendigkeit dar. Besonders die Lamellen-/Häutchenverwitterung, eine Form der Glaskorrosion, bedarf der Sicherung. Bei der Auswahl des Festigungsmittels sollte dieses spezielle Eigenschaften aufweisen, um das Objekt in seiner Authentizität zu wahren und um langfristig weiteren Schaden zu vermeiden. Innerhalb einer erstmaligen Zusammenarbeit der LWL-Archäologie für Westfalen, der Fachhochschule Erfurt (FR Konservierung/Restaurierung) und der Universität für Chemie und Technologie Prag galt es herauszufinden, ob Stoffe aus dem Sol-Gel-Verfahren die Ansprüche an ein geeignetes Festigungsmittel erfüllen. Die Sol-Gel-Technologie ermöglicht die Herstellung spezifisch eingestellter anorganisch-organischer Verbundwerkstoffe. Aufgrund anorganischer Bestandteile, Silizium- oder Aluminium-Alkoxide, ähnelt der Stoff chemisch den zu behandelnden Glasobjekten und schafft eine verbesserte Haftung zu deren Oberfläche. Innerhalb der Reaktionsprozesse kommt es zu einer stabilen chemischen Verbindung zwischen Glas- und Hybridmaterial. Hybridstoffe sind daher nach Reaktionsabschluss irreversibel. Die organischen Komponenten, beispielsweise Epoxidharze, tragen zu einer angemessenen Elastizität des Stoffes und zu erhöhten Schutzeigenschaften gegen Wasser- und Schadstoffeindring bei. Die Hybridstoffe weisen eine Nanostruktur mit Größeneinheiten bis zu ca. 10 nm und somit ein gutes Eindringverhalten auf. Der Brechungsindex der Hybride hängt u. a. vom verwendeten Epoxidharz ab. Gerhard Schottner grenzt die Brechungsindizes von Organosilanen zwischen $n = 1,503$ bis $1,534$ ein.

Die ausgewählten Hybridstoffe, CLOISIL A18 und ein in Entwicklung befindliches Organosilan von der Universität für Chemie und Technologie Prag, fanden Anwendung auf Floatglas-Prüfkörpern und archäologischen Flachglasfragmenten. Letztere wurden innerhalb einer Grabungskampagne der LWL-Archäolo-

gie für Westfalen 1993/1994 im Zisterzienserrinnen-Kloster Vallis Dei in Brenkhausen, Höxter, geborgen. Die Fragmente wiesen fragile, irisierende Korrosionslamellen auf (Abb. 1).

Beim Auftrag bildete das Organosilan einen einheitlichen und ebenen Film aus. Während des Trocknungsprozesses bildeten sich Risse im Überzug und auch die gefestigten Lamellen rissen auf. Es hoben sich kleine Schollen vom Untergrund ab (Abb. 2). Die Oberfläche war fragiler als zuvor. Je höher die Schichtdicke des Stoffauftrags war (Messwer-

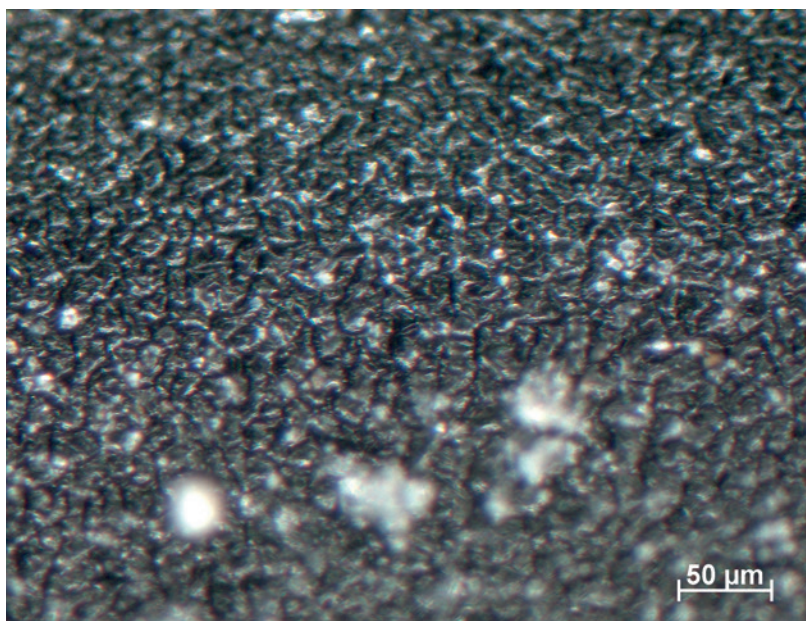


Abb. 1 In der Restaurierungswerkstatt der Zentralen Dienste der LWL-Archäologie für Westfalen wurden die intakten Korrosionslamellen (irisierende Schichten über dem grünen Grundglas) vor dem Überzug dokumentiert, M 1:1 (Foto: Fachhochschule Erfurt/L.-K. Renker).



Abb. 2 Schollenbildung und -ablösung im Überzug und den darunterliegenden Korrosionslamellen, M 1:1 (Foto: Fachhochschule Erfurt/L.-K. Renker).

Abb. 3 Volumenreduzierung und Aufreißen des A18-Überzuges (Foto: Fachhochschule Erfurt/L.-K. Renker).



Temperatur von 40 °C wurde eingestellt, um thermische Effekte durch Temperaturschwankungen zu vermeiden. Nach der künstlichen Alterung und erster makro- und mikroskopischer Auswertung konnten Veränderungen im Überzug festgestellt werden. Das bereits angesprochene Schrumpfverhalten des Organosilans zeigte sich nach der Klimakammer weiterhin. Partiiell bildeten sich neue Risse und Schollen, wodurch sich Korrosionslamellen von der Oberfläche lösten und teils gänzlich verloren gingen.

Die A18-Festigung weist nach der Belichtungskammer ebenfalls dieses Verhalten auf (Abb. 3). Die vor der künstlichen Alterung intakten Korrosionsschichten lagen locker auf und konnten durch mechanische Einwirkung entfernt werden. Die Hybridstoffe wiesen ei-

ne unzureichende Adhäsionskraft auf. Eine chemische Beständigkeit gegen Wasser war jedoch gegeben. Innerhalb der Prüfkörper aus der Klima- und Belichtungskammer stach eine Trübung des A18 hervor. Die Ursache hierfür war mikroskopisch ersichtlich und gründete in der feinen, flächigen Rissbildung. Das Licht wurde an der verletzten Oberfläche gebrochen und der zuvor klare Überzug erschien nun matt. Das Organosilan zeigte keine visuellen Veränderungen.

Weiterhin wurden die Prüfkörper im Rasterelektronenmikroskop EVO50 eingesetzt und zum Erlangen der bildgebenden Informationen mit Elektronenstrahlen von 5 kV beschossen. Der Arbeitsabstand betrug 27 nm bis 30 mm. Es wurden 28- bis 2800-fache Vergrößerungen dokumentiert. Mithilfe der Untersuchung konnte eine mangelnde Elastizität der Hybridmaterialien festgestellt werden (Abb. 4). Es wurde ersichtlich, dass das Organosilan teils Brücken über die Lamellenkanten zum folgenden Untergrund hinaus bildete, ein vollständiges Überziehen jedoch auch innerhalb des A18-Films nicht eintrat. Das Aufreißen der Hybridstoffe und Zusammenziehen der entstehenden Schollen war deutlich sichtbar und konnte vor allem auf korrodierten Glasoberflächen festgestellt werden. In Bereichen mit intakten Glasoberflächen verhielt sich der Stoff unauffälliger. Es wurde deutlich, dass innerhalb der A18-Überzüge merklich mehr Ansätze von Adhäsionsverlusten nach der Klimakammer als nach der Belichtung vorlagen. Die hohen Temperaturen und Feuchten erschwerten die Hydrolyse des Stoffes und verringerten so die Adhäsion.

Mithilfe der Fouriertransformationsspektroskopie (FTIR) konnten Messungen die stofftypischen Siloxan-Verbindungen und organischen Gruppen der Hybridmaterialien aufzeigen und den Aufbau aus kieselsäureähnlichen Strukturen verdeutlichen. Die Materialproben, welche mit dem Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer Spectrum 100 im Transmissionsmodus im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 4000 cm⁻¹ gemessen wurden, legten geringe Unterschiede in den Transmissionsspektren vor und nach der Alterung dar. Die Unterschiede und der Rückgang organischer Gruppen lagen jedoch in der Funktionsweise der Stoffe begründet und stellten keine Reaktionen auf die künstliche Alterung dar. Das Ergebnis spiegelte die zu erwartenden Spektren und die chemische Beständigkeit der Stoffe wider.

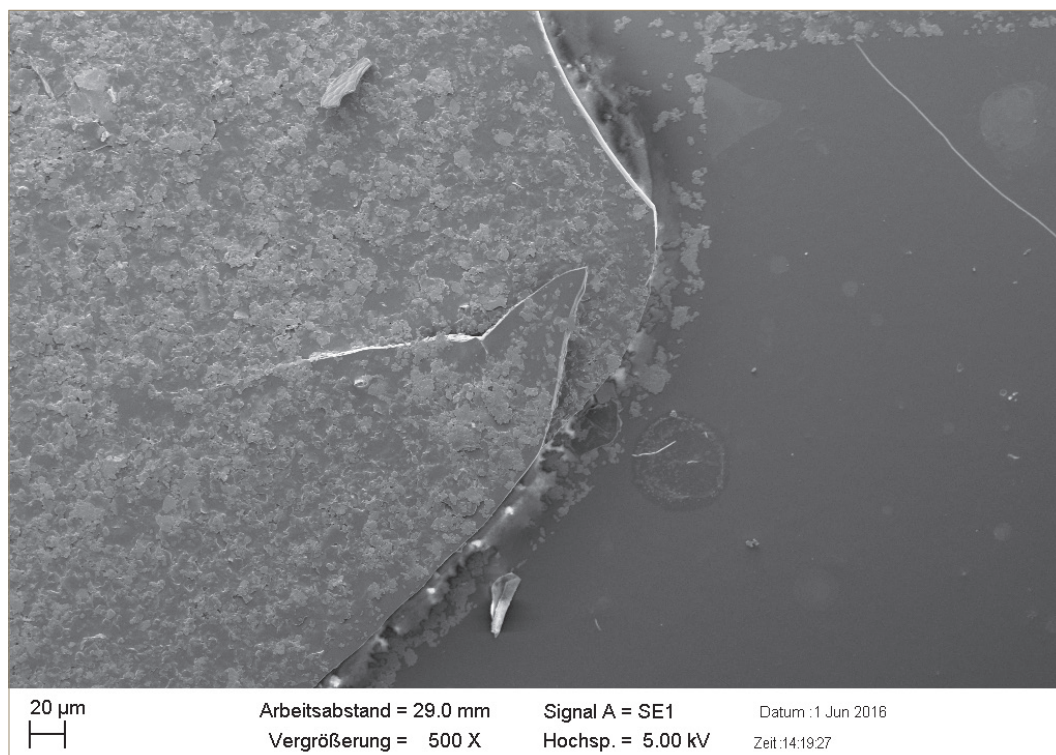


Abb. 4 REM-Aufnahme des Organosilan-Überzuges; geringe Überbindung des Filmes über die Lamellenkanten hinaus (Foto: Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal/T. Peter, L.-K. Renker).

Für eine weitere Testreihe, die UV/VIS Spektroskopie, kam das Gerät Lambda14 der Firma Perkin-Elmer GmbH zum Einsatz. Das Spektrum betrug 400 nm bis 800 nm und die Messgeschwindigkeit 240 nm/min. Die Hybridmaterialien wiesen bereits vor der Alterung eine leicht gelbliche Eigenfärbigkeit auf. Dies wurde aufgrund eines deutlichen Signals im blauen Spektralbereich (ca. 540 nm bis 400 nm) ersichtlich. Die Farbtendenzen waren messtechnisch, jedoch nicht visuell wahrnehmbar. Der bereits sichtbare Transparenzverlust innerhalb der aufgerissenen A18-Überzüge wurde ebenfalls messtechnisch erfasst. Aufgrund der Unregelmäßigkeiten in den Stoffoberflächen wird das auf den Prüfkörper auftreffende Licht stärker gestreut. Es konnte nicht mehr dieselbe Lichtmenge durch die Stoffe dringen wie vor der Alterung, sodass sich im Diagramm ein erhöhter Absorbanzwert zeigte. Das Prager Organosilan zeigte keine Transparenzänderungen. Bezüglich der Farbechtheit waren beide Stoffe zufriedenstellend und zeigten gute UV-Stabilitäten auf. Die Messergebnisse vor sowie nach der Alterung durch Klima- und Belichtungskammer wiesen kaum Abweichungen auf.

Zusammenfassend wird deutlich, dass die getesteten Materialien optimales Eindringverhalten, gute Transparenz und Beständigkeit besitzen. Die chemische Stabilität der Hybridmaterialien gegen UV- und atmosphärische

Einflüsse liegt grundsätzlich in der Art ihrer Verbindung begründet. Die entstehenden Silizium-Sauerstoff-Brücken gelten als stabil aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie. Es liegt keine Tendenz ihrerseits vor, Doppelbindungen zu formen, welche in der Regel Angriffspunkte für Kettenspaltungen bei Alterungsprozessen darstellen. Trotz dieser guten Eigenschaften machen die Spannungen im Material und das Aufreißen der Überzüge und Korrosionsschichten die Stoffe als festigende Überzüge unbrauchbar.

Summary

The development of inorganic-organic hybrid materials has played an important role in research and conservation over the past number of decades. The paper deals with the question as to whether an organosilane that is currently being developed (University of Chemistry and Technology Prague) and CLOISIL A18 could be used as hybrid materials to stabilise the wafer-thin and fragile layers of corrosion on archaeological glass finds. The behaviour of the material was rated and analysed macro and microscopically before and after artificial ageing processes had taken place. Despite some useful properties, the hybrid materials were revealed to be unsuitable for stabilising such surfaces.

Samenvatting

De ontwikkeling van hybriden van anorganische en organische materialen is sinds enkele decennia van grote waarde in het onderzoek naar en in de praktijk van het conserveren. Deze verhandeling heeft betrekking op de vraag of een in ontwikkeling zijnde organosilaan (Universiteit voor chemie en technologie te Praag) en CLOISIL A18 als hybride materialen voor de bevestiging van flinterdunne en fragiele corrosielagen op archeologische glasfragmenten toegepast kunnen worden. De effecten op het archeologische materiaal zijn na kunstmatig opgewekte verouderingsprocessen zowel visueel als onder de microscoop beoordeeld, waarbij is gebleken dat deze materialen hiervoor, ondanks hun gunstige eigenschappen, ongeschikt zijn.

Literatur

A. Elena Charola/George E. Wheeler/G. G. Freund, The Influence of Relative Humidity in the Polymerization of Methyl Trimethoxy Silane. In: Norman Brommelle (Hrsg.), Adhesives and Consolidants. Preprints of the Contributions to the 1984 IIC Congress, Paris (London 1984) 177–181. – Gerhard Schöttner, Hybrid Sol-Gel – Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. Chemistry of Materials 13, 2001, 3422–3435. – Karl-Heinz Haas/Klaus Rose, Hybrid Inorganic/Organic Polymers with Nanoscale Building Blocks: Precursors, Processing, Properties and Applications. Reviews on Advanced Materials Science 5, 2003, 47–52. – Margit Mersch, Das ehemalige Zisterzienserinnenkloster Vallis Dei in Brenkhausen im 13. und 14. Jahrhundert. Denkmalpflege und Forschung in Westfalen 45 (Mainz 2007). – Lavinia de Ferrie/Pier Paolo Lottici, Hybrid Sol-Gel Based Coatings for the Protection of Historical Window Glass. Journal of Sol-Gel Science and Technology 66, 2013, 253–263.

Gesellschaft zur Förderung der Archäologie in Ostwestfalen e.V. – ein Rückblick auf 20 Jahre

Johann-Sebastian
Kühlborn

GeFAO

Regierungsbezirk Detmold

Am 10. September 1996 trat die Gründungsgesellschaft (Abb. 1) auf Gut Amorkamp in Porta Westfalica-Holzhausen zusammen. In einer konstituierenden Sitzung beschlossen zwölf Personen die Gründung eines neuen, gemeinnützigen Vereins. Von den zwölf Gründungsmitgliedern sind heute nur noch fünf in der »Gesellschaft zur Förderung der Archäologie in Ostwestfalen e.V.« (GeFAO e.V.) verblieben. Die neue archäologische Gesellschaft verdankt ihre Existenz in erster Linie der Außenstelle Bielefeld der LWL-Archäologie für Westfalen. Denn diese Vereinsgründung hatten die wissenschaftlichen Vertreter der Außenstelle Daniel Bérenger, Werner Best und Hannelore Kröger vorbereitet und organisiert. Selbst die Kulturabteilung des Landschaftsverbandes Westfalen-Lippe hatte man beratend hinzugezogen.

Ganz pragmatische Gründe führten zur Etablierung dieser Gesellschaft. Hauptsächlich ging es darum, über einen gemeinnützigen Verein weitere Drittmittelquellen für die amtliche Bodendenkmalpflege zu erschließen. Dazu zählten z. B. die Beantragung von Maßnah-

men zur Arbeitsbeschaffung (ABM) bei der Bundesanstalt für Arbeit und das Einsammeln von Spendengeldern für satzungsgemäße Zwecke im Bereich des Denkmalschutzes und der Denkmalpflege. Daneben sollte die Gesellschaft zu einem Bindeglied zwischen der amtlichen und der nicht amtlichen Archäologie werden. Jedem an der regionalen Archäologie von Ostwestfalen-Lippe Interessierten sollte der Beitritt möglich sein; lediglich sogenannte Raubgräber wollte man nicht in den eigenen Reihen sehen. Zu den bislang von der Außenstelle Bielefeld der LWL-Archäologie organisierten Tagungen für alle offiziell Beauftragten der Bodendenkmalpflege, Freunde und Helfer der Archäologie lud alsbald die GeFAO e.V. ein, zuletzt zum 27. Tag der archäologischen Denkmalpflege in Ostwestfalen-Lippe am 23. August 2009.

Der junge Förderverein setzte sich zunächst für die weitere Ausgrabung und den Erhalt der Fundamente der Kirche ein, die bei einer Ausgrabung der LWL-Archäologie im Jahre 1996 auf der Wittekindsburg in Minden entdeckt worden waren. Die Fundamente die-