

# Naturwissenschaftliche und technische Untersuchungen zu den Ursachen der Zerstörung und zur Entwicklung eines Restaurierungsverfahrens

Gabriele Grassegger

## Die Ursachen der Zerstörung

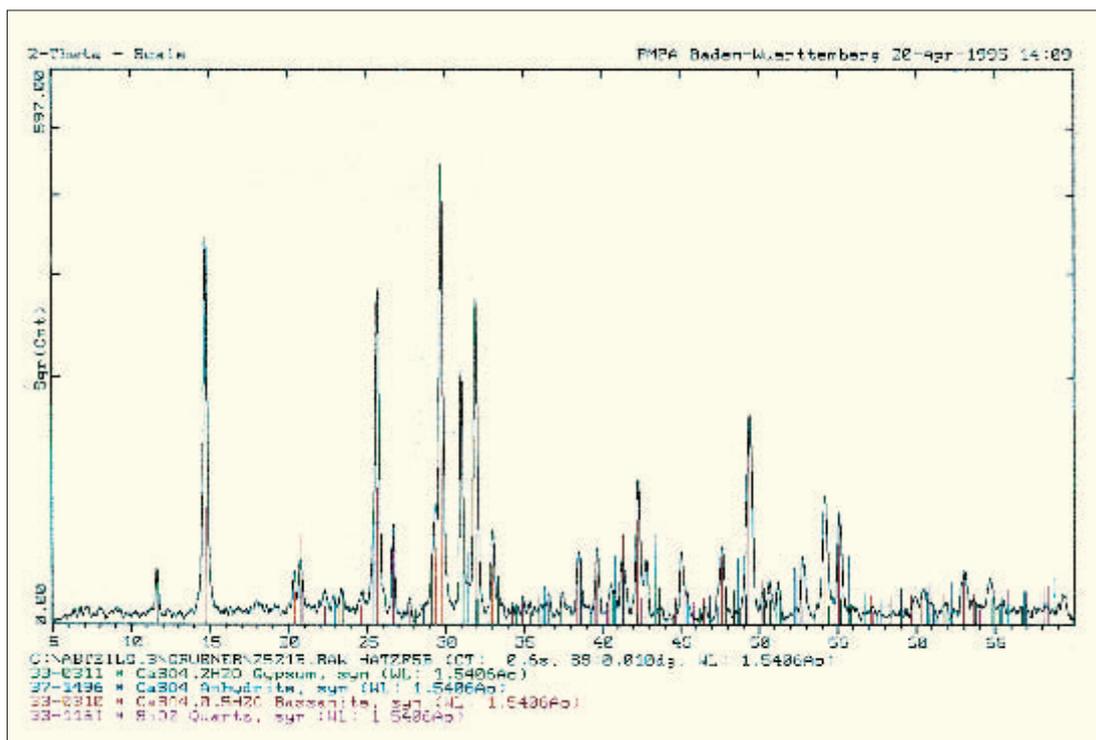
1982 bis 1984 wurde an dem bereits mehrfach behandelten Objekt eine weitere Konservierung, die Acrylharzvolltränkung durchgeführt, nachdem Vorversuche an einer Musterplatte erfolgreich gewesen waren. Das Verfahren umfasste nach einer ausführlichen Vorbehandlung (Rissverschluss, Antragungen etc.) folgende Verfahrensschritte: Trocknung bei bis zu 100 °C über mehrere Tage, Vakuumbehandlung bis zu 0,2 Torr/0,9 bar, Flutung mit PMMA-Monomer-Lösung mit bis zu 20 bar zum Vollsaugen des Objektes und anschließend Erhärtung unter erhöhter Temperatur, d.h. bis zu 80 °C.

Nach der Behandlung zeigte der Sarkophag eine gute Oberflächenverfestigung, aber bereits im September 1984, nach dem Aufbau über einem Gasbetonkern und Wiederaufstellung in der Bergkirche, wurden erste Verwölbungen und Risse festgestellt. Im Mai 1985 hatte sich das Schadensbild verstärkt. Es waren viele Risse aufgetreten und ein Großteil der Klebefugen hatte sich geöffnet.

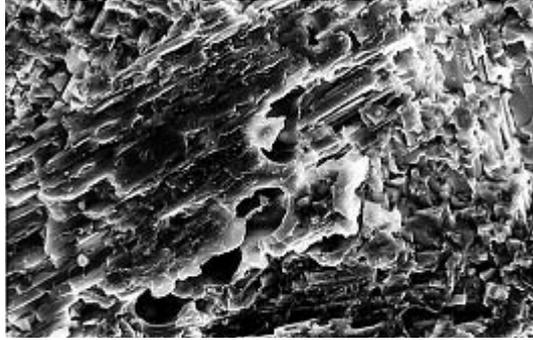
Als damalige Mitarbeiterin des Landesdenkmalamtes wurde die Verfasserin im Oktober 1986 eingeschaltet, um die Ursachen der Schäden festzustellen und zu versuchen sie zu beheben. Es wurden an dem Objekt in Zusammenarbeit mit der Forschungs- und Materialprüfungsanstalt der Universität Stuttgart zahlreiche naturwissenschaftliche und technische Untersuchungen zur Ursache der Schäden durchgeführt, deren wichtigste Ergebnisse lauten (Grassegger 1987):

Der Alabastergips wurde durch die Trocknung und das AVT-Verfahren (Acrylharzvolltränkungsverfahren) selbst zum Teil zu Halbhydrat und Anhydrit entwässert. Dies wurde durch zahlreiche Proben an der Oberfläche und im Tiefenprofil durch Phasenanalysen per Röntgenbeugung nachgewiesen (Abb. 1). Hierbei war das Abbauverhalten von Gips unterschätzt worden, da in der Literatur für „Gipsbrennen“ häufig Werte ab 120 °C angegeben werden. (Die Wasserabgabe verläuft aber in 2 Stufen und beginnt bereits bei 40 °C.)

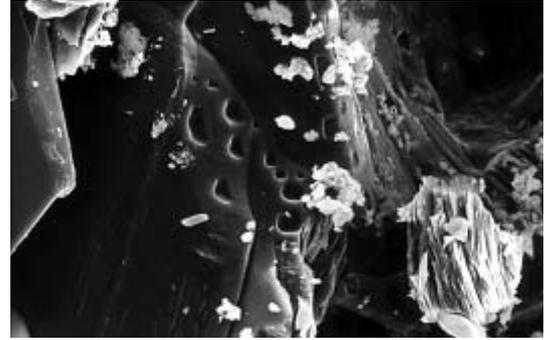
Durch das heterogene Gefüge kam es zu einer sehr ungleichmäßigen Durchtränkung des Objek-



1 Röntgenbeugungsdiagramm der Kristallstrukturen einer Entnahmeprobe mit rissig aufgesetzter Oberfläche (Schadensuntersuchung 1987). Das Diagramm zeigt die Entwässerungsstufen: Bassanit (Halbhydrat, rot) als häufigste Verbindung, daneben Anhydrit und den originalen Alabaster-Gips nur mehr untergeordnet (Quarz tritt in Spuren im Alabaster auf).



2 Stängeliges Gipsgefüge der sehr feinkörnigen Alabasterausbildung, das vom PMMA durchtränkt und überzogen ist. Die großen Blasen (Vakuolen, unten) sind vereinzelte Stellen, in denen Luft eingeschlossen wurde. Probe aus ca. 10 cm Tiefe der Hundeskulptur (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).



3 Grober Gipskristall (links) mit Kunstharzüberzügen. Die napfförmigen Gebilde sind Hohlräume im Kristall, die von Harzfilmen ausgekleidet werden. Das blättrige Aggregat (rechts) ist vermutlich ein neu entstandener Anhydrit mit poröser Struktur. Entnahmetiefe ca. 10 cm (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).

tes, was Spannungen hervorrief. Der Sarkophag selbst war aber bis zum Kern laut  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (Wasserstoff-Kernresonanzspektroskopie) durchtränkt worden. Bei der Bohrkernentnahme an der Skulptur des Hundes lagen die PMMA-Gehalte (Polymethylmethacrylat-Kunstharz) an der Oberfläche bei ca. 13 Gew.% PMMA, sie sanken bis zum Kern auf ca. 5% PMMA ab.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an dem Alabaster zeigten sehr deutliche Anlagerungen des Kunstharzes an den Gips und nur sehr geringe Vakuolen und Luftbläschen (Abb. 2 und 3).

Es konnten Restspannungen im getränkten Material durch gezielte Befeuchtung von Proben nachgewiesen werden, die zu weiteren Verwölbungen und Rissbildungen führten. Die Wasseraufnahme lag bei dem Material noch bei ca. 0,5 Gew.%, wobei eine reine PMMA-Probe 0% aufweisen sollte.

Die Temperaturdehnung  $\alpha_T$  des getränkten Materials schwankte deutlich und unsystematisch zwischen  $1,7$  bis  $3,1 \cdot 10^{-5}$  m/mK und zeigte ein nicht lineares Temperaturdehnungsverhalten mit einem Knickpunkt, der auch stark schwankend zwischen  $+20$  °C und  $+80$  °C lag. Das PMMA selbst lag bei  $7,3 \cdot 10^{-5}$  m/mK bis zu einem Knickpunkt bei  $+25$  °C und darüber bis  $60$  °C bei  $10,5 \cdot 10^{-5}$  m/mK. Dies bedeutet, dass ein heterogenes Ausdehnungsverhalten vorliegt und sich die Ausdehnungseigenschaften des Gipses und des PMMAs unterschiedlich überlagern, was wiederum zu Spannungszuständen bei Temperaturbelastungen führt.

Entsprechend der  $\alpha_T$ -Bestimmungen und Glaspunktsbestimmungen mittels „Differentieller Thermoanalyse“ (DTA) besaß das PMMA einen Glaspunkt bei ca.  $60$  °C.

Im Tiefenprofil zeigten sich an einem optisch

gleichmäßig dichtem Bohrkern auch sehr große Unterschiede in der Dampfdurchlässigkeit: An der Oberfläche lag eine dichte Zone mit einer Wasserdampfdiffusions-Widerstandszahl von  $\mu = 1200$  vor und zur Tiefe schwankten die Werte zwischen  $\mu = 380$ – $2100$ .

Nach der Schädigung trat durch den Kontakt mit der Luftfeuchte, und noch verstärkt durch die viele Feuchte bei der Aufmauerung über dem Gasbetonkern in der sehr feuchten Kirche, eine sehr schnelle Rückhydratisierung zu Gips und Spannungen entsprechend den beschriebenen Materialheterogenitäten auf. Dies führte zu starken Verformungen und in Teilbereichen zu Rissen und einer Auflösung des Gefüges in Form von Treiberscheinungen. Es lag somit aus naturwissenschaftlich-technischer Sicht eine sehr ungünstige, vorher nicht erwartete und absehbare Verknüpfung von schädigenden Faktoren vor.

### Entwicklung von Restaurierungsmethoden

Es mussten mehrere Wege beschritten werden, bis eine erfolgreiche und praktisch umsetzbare Methode gefunden wurde. Der Prozess der Konservierungsversuche zog sich von 1986 bis ins Jahr 1998.

Versuchen mit dem Ziel, das Harz mit verschiedenen Lösungsmitteln wieder herauszulösen, war kein Erfolg beschieden. Es löste sich entweder fast nichts oder der Lösungsprozess führte zu einer starken Anquellung des gesamten Gefüges, sodass diese Herangehensweise verworfen wurde. Auch physikalisch ließ sich das Harz nicht zerstören.

Daraufhin wurden in den Jahren bis 1996 verschiedene kaltherhärtende Kunstharze auf PMMA-Basis ausgetestet. Als bestes und bereits mehr-

Tabelle 1: Zusammensetzung der eingesetzten Restaurierungsmassen (Angaben von Firma Aedis, Möglingen).

Verwendungszweck	Bezeichnung/Rezeptur
Kittmörtel, Feinmörtel für Antragungen	<b>FM1</b> = Bindemittel Acrylharzdispersion (Motema-WPC) mit dem Füllstoff Lenzin (Naturgips) versetzt, bis zur steif teigigen Konsistenz
Injektionsmörtelmischung und Kleber	<b>I2</b> = 100 GT*) Harz (Motema-Injektion PMMA 220) + 1% GT Peroxidkatalysator plus 200 GT Vollglaskügelchen < 50
Strukturelle Festigung des geschädigten Alabasters und Vorbehandlung der Rissflanken	Tränkung mit 5%-iger PMMA-Lösung Finish X40 (weiterverdünnt mit Toluol auf 5% Harzgehalt, Ergebnisse vgl.Tab. 2)
Zwischenbehandlung (Zwischenfirnis)	Tränkung mit Finish X40, verdünnt auf 5% Harzgehalt mit Ethylacetat (um Anlösung der bisherigen Antragungen zu vermeiden)
Abschlussbehandlung, Retusche	<b>R1</b> = Retusche auf den Antragsmörteln (Pigmente und Bindemittel Motema-WPC, d.h. Waterpolymer-Coating, eine einfärbbare, wasserverdünnbare Acrylatdispersion. Pigmente: Mixol, angeriebene, natürliche handelsübliche Pigmentmischungen)

\*) GT= Gewichtsteile

Tabelle 2: Druckfestigkeiten an verschieden gefestigten Gipsproben (Größe ca. 5 x 5 x 2,5 cm, Prüfung in Anlehnung an Norm DIN EN 1926, Prüfung senkrecht zur Höhe).

Probe	Behandlung	Rohdichte [kg/dm <sup>3</sup> ]	Bruchkraft [N]	Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
1	gefestigt	2,26	23480,00	17,78
2	gefestigt	2,22	40750,00	30,57
3	gefestigt	2,20	34910,00	25,25
4	gefestigt	2,22	59850,00	46,61
5	gefestigt	2,21	25630,00	19,18
6	gefestigt	2,20	60050,00	44,96
	<b>Mittelwerte</b>	<b>2,22</b>	<b>40778,33</b>	<b>30,72</b>
A	Gips, bruchfrisch	2,16	29870,00	19,41
B	Gips, bruchfrisch	2,24	28560,00	20,41
C	Gips, bruchfrisch	2,21	21120,00	17,88
	<b>Mittelwerte</b>	<b>2,21</b>	<b>26516,67</b>	<b>19,23</b>

Tabelle 3: Zugfestigkeiten der Klebungen von zwei Gipsstücken mit verschiedenen Klebern auf Motema 220-Basis (gemessen nach der Norm DIN EN 12 372).

Probe	Bruchlast, gesamt [N]	Zugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
K1-1 Klebung mit gefülltem Harz*)	1531	0,61
K1-2 Klebung mit gefülltem Harz	1542	0,61
K1-3 Klebung mit gefülltem Harz	2044	0,82
K1-4 Klebung mit gefülltem Harz (vorzeitiges Versagen wegen Riss im Gips)	144	0,06
K2 Motema 220 + 1% Härter, ungefüllt	2049	0,82
K3 Motema 220 + 1% Härter, ungefüllt	822	0,33
<b>Durchschnitt</b>	<b>1355</b>	<b>0,54</b>

\*) vergleichbar Rezeptur I2 mit zusätzlich 1% Aerosil (gefällte Kieselsäure) als Füllstoff.

fach ausgetestetes Grundprodukt erwiesen sich die PMMA-Produkte einer Frankfurter Firma. Es handelte sich um drei Kunstharztypen:

1. Das physikalisch aushärtende und in Toluol gelöste PMMA-Harz Finish X30 (oder X40), das in verschiedenen Konzentrationen angewendet wurde als:
  - Festigungsmittel in Form einer Tränkung
  - als Vorbehandlungsmittel an abmehlenden Bereichen.
2. Ein Kunstharzkleber auf PMMA-Basis Motema 220, der ein reaktives MMA-Harz darstellt, das mit Härtern und Katalysatoren vermischt zu einem PMMA-Harz kalt vernetzt. Er wurde verwendet als:
  - Bindemittel für Antragsmassen/Kittmörtel
  - Bindemittel für Rissinjektagemassen
  - Kleber.
3. Eine wasserlösliche und -verdünnbare Acryldispersion Motema-WPC, sie wurde verwendet als:
  - Grundlage für Retuschen und hierbei mit Pigmenten versetzt
  - Bindemittel für den Kittmörtel.

Die Rezepturierung der verschiedenen Massen auf Basis der obigen Harze und Optimierung der Eigenschaften für die Anwendung sowie die farbliche Abstimmung erfolgte durch das Restauratorenteam unter Leitung von Georg Schmid (Firma Aedis, Möglingen). Wir hatten die Aufgabe, die technisch besten und stabilsten Varianten durch Belastungsprüfungen herauszufinden (vgl. Tabelle 1).

### Voruntersuchungen der Harze auf ihre Eignung

Die Kunstharze wurden auf ihre Eignung und Dauerhaftigkeit in mehreren Tests untersucht. Dies umfasste künstliche Alterungssimulationen, Versuche zu ihrem Eindringverhalten in den Alabaster, in Risse mit Messung der Klebkraft, sowie Bestimmung der Festigungswirkung. All dies erfolgte an verschiedenen Rezepturen. Beispielhaft seien hier nur die Steigerung der Druckfestigkeit und der Klebkraft aufgeführt (Tabelle 2 und 3).

### Festigung des Alabasters

Festigungen waren erforderlich, da der Alabaster zum Teil in Fehlstellen und an der Oberfläche mehlig zersetzt war. Auch auf Rissflanken lagen z. T. mehlig Schichten vor, sodass er vor der Verklebung gefestigt werden musste. Es erfolgte eine Tränkung des gesamten Gipses mit Lösemittel und der Methacrylatlösung Finish X40 zur Strukturfestigung bis zur Sättigung bei Probe 1–6. Zum Vergleich wurde unbehandeltes bruchfri-

ches Alabastermaterial (Probe A–C) mit gemessen (Tabelle 2).

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte der Tränkungserfolg (Festigung) als sehr gut bewertet werden. Es kam zu einer erheblichen Druckfestigkeitssteigerung von im Durchschnitt 19 auf 30 N/mm<sup>2</sup>, was einem Anstieg um ca. 50% entspricht. Bei zersetzten Gipsen, wie sie am Sarkophag vorliegen, war mit einer noch besseren Festigkeitssteigerung zu rechnen, da mehr Tränkungsmittel aufgenommen werden konnte und die Restfestigkeit durch den Zerstörungsprozess auf nahezu null abgesunken war.

### Verklebung der Risse im Alabaster

Die zahlreichen Risse im Alabaster und die geöffneten Fugen zwischen den Teilstücken mussten ohne sichtbare Veränderungen kraftschlüssig verklebt werden. Hierzu wurde originales Alabastermaterial mit verschiedenen Abmischungen auf Basis Motema 220 verklebt (Tabelle 3).

Die Ergebnisse zeigten, dass alle Zugversuche an geklebten Proben (sowohl gefüllte wie ungefüllte Kleber) hohe Zugfestigkeitswerte besitzen, die höher sind als der Stein selbst. Dies zeigt sich durch den Bruchverlauf im Stein selbst, d.h. es tritt ein so genannter Kohäsionsbruch im Stein auf.

### UV-Beständigkeit und Alterungsversuche an den fertigen Mischungen

Zur Sicherheit wurde die Dauerhaftigkeit der fertigen Rezepturen auf ihre UV-Beständigkeit hin getestet. Es sollten alle in Frage kommenden Rezepturen (insgesamt 20 Varianten) belastet werden, um Veränderungen für die Zukunft auszuschließen.

Es wurde ein Klimasimulations-Gerät, Typ Global-UV-Testgerät, Modell UV 200 RB/20 DU, System Weiss, Bauart BAM, verwendet. In diesem Fall kam nur UV-Strahlung in einem Dauerklima entsprechend dem Raumklima zum Einsatz. Die UV-Belastung erfolgte in 2 Zyklen von insgesamt 300 Stunden. Die Proben wurden senkrecht stehend eingebaut und jeweils zur Hälfte mit einer lichtundurchlässigen Folie abgedeckt (vgl. Abb. 4 und 5).

Die UV-Bestrahlung erfolgte mittels Leuchtstofflampen, die dem kurzwelligen Teil des Sonnenlichtes nahe kommen. Insbesondere die energiereichen UV-A und UV-B-Anteile ( $\lambda = 300\text{--}420\text{ nm}$ ), welche eine Photooxidation auslösen können, wurden durch die Bestrahlung nachgeahmt. Die eingesetzte Kombination der Leuchtstoffröhren entsprach der Strahlenspektralverteilung gemäß Verfahren B der DIN 53384 E.



4 Der Kittmörtel der Rezeptur FM1 vor (links) und nach (rechts) der UV-Bestrahlung. Es traten keinerlei Schäden auf (links mit UV-undurchlässiger Folie abgeklebt).

5 Fertig retuschiertes Muster R1 nach der Alterungssimulation. Links der abgedeckte Bereich war nicht bestrahlt, rechts dagegen 300 h. Es ist keine Alterung erkennbar.

## Ergebnisse der UV-Alterung

Es konnten keinerlei UV-Alterungen oder sonstige Schädigungen durch die Raumklimalagerung und UV-Bestrahlung festgestellt werden. Die Restaurierungsmassen müssen in dieser Hinsicht als dauerhaft und stabil bezeichnet werden.

## Schlussbemerkung

Nach diesen ausführlichen Untersuchungen waren die besten Voraussetzungen für eine nachhaltige Restaurierung des Grabmals geschaffen. Die kunstvolle Umsetzung durch das Restauratorenteam ließ das Grabmal in seiner alten Schönheit wieder erstehen.

Zum zusätzlichen Schutz des Grabmals wird die Grabkapelle klimatisiert, was Wechselbelastungen für die Zukunft vermeiden soll. Aus den eingangs erwähnten Gründen werden in der Grabkapelle eine relative Luftfeuchtigkeit von 40%, maximal 45%, und eine Temperatur von möglichst konstanten 10 Grad Celsius angestrebt.

## Untersuchungsberichte:

Grassegger, G. (1987): Hatzfeld-Grabmal, Bergkirche Laudenbach – Untersuchung zur Schadensursache an einem Alabaster-Sarkophag nach einer Kunstharz-Volltränkung, Nr. D3 140 008/GR. (Interner Bericht des LDA vom 18.9. 1987)

Grassegger, G. (2001): Restaurierung des Hatzfeld-Grabmals, Mechanische Untersuchung von Festigungen und Probeklebungen auf Alabastergips, Nr. 32–804073 (Interner Bericht der FMPA vom 2. 7. 2001)

Grassegger, G. (2002): Restaurierung des Hatzfeld-Grabmals – Test der UV-Alterungsbeständigkeit bei den fertigen Restaurierungsmaterialien (Kittmörtel, Klebungen, Injektagen und Retouchen), Berichtsnummer 32 804 073 000-2 (Interner Bericht der FMPA vom 3.5. 2002).

### **Dr. Gabriele Grassegger**

Otto-Graf-Institut, Universität Stuttgart  
Forschungs- und Materialprüfungsanstalt für  
das Bauwesen (FMPA)  
Pfaffenwaldring 4  
70569 Stuttgart