

Schätze im Protonenlicht >>

**Zerstörungsfreie Vorsorgeuntersuchung
an Glaspnetiosen**



Schätze im Protonenlicht

Zerstörungsfreie Vorsorgeuntersuchung an Glaspretiosen

Christian Neelmeijer, Michael Mäder



Abb 1: Einzigartige Stücke aus der Zeit des Barock (Kunstgewerbemuseum Pillnitz, Dresden/Sachsen) haben den „Luft-Protonenstrahl“ schon gesehen und sind dabei unversehrt geblieben. Die endgültige Auswertung der Messdaten steht jetzt bevor.

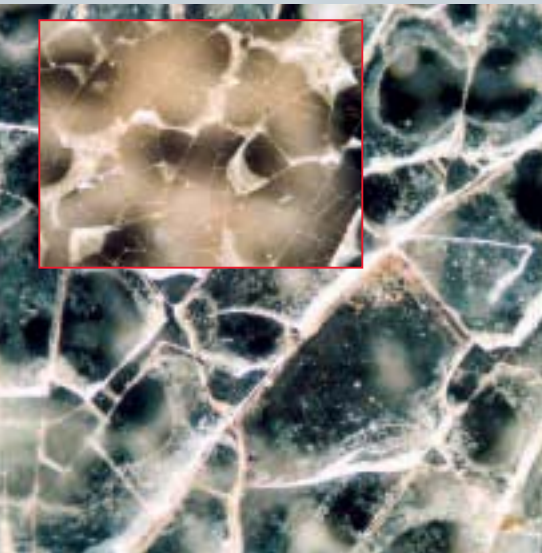


Abb 2: Durch Korrosion geschädigte Glasoberfläche (Draufsicht) unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Einwirkung von Feuchtigkeit lässt nach anfänglichen Auslaugungsprozessen ein feines Rissnetz entstehen. Wenn die feuchte Atmosphäre mit ihren Schadgasen hier weiter eindringt, bilden sich Schollen, die durch mechanischen Stress später abplatzen.

Glas kann korrodieren wie Metall. Wenngleich die Prozesse andersartig ablaufen, das Resultat ist identisch. Umgebungsbedingte chemische Reaktionen zerstören die Materialien. Schadstellen an wertvollen Gemälden lassen sich restauratorisch festigen und ergänzen, für Unikate aus Glas besteht diese Chance nicht. Der Erhaltungszustand von Glasoberflächen kann bestenfalls eingefroren werden. Voraussetzung dafür ist, dass man ihn kennt und dass es möglich ist, die potentielle Gefahr umweltbedingter Schädigung für das einzelne Glasobjekt objektiv einzuschätzen. Der Schlüssel dazu ist die chemische Zusammensetzung des Glases. Zu niedriger Gehalt an Siliziumoxid und relativ hohe Anteile an Kaliumoxid und Kalziumoxid begünstigen den Alterungsprozess von Glas enorm. Bekannt dafür sind die farbigen Kalium-Kalzium-Silikatgläser mittelalterlicher Kirchenfenster. Ständige Feuchtigkeit im Zusammenspiel mit aggressiven Schadgasen in der Umwelt hat die Glasoberflächen verwittern lassen. Wettersteinkrusten aus Syngenit und Gips, bis zu Millimetern dick, trüben das Glas und nehmen den Farben ihre Brillanz [1]. Sicher konnten die Glasmacher jener Zeit den Einfluss der Zusammensetzung der Glasschmelze auf die Beständigkeit des fertigen Produkts. Die Technologie der Glasherstellung wurde jedoch bestimmt durch die verfügbaren Rohstoffe, den Entwicklungsstand der Schmelzöfen und ökonomische Zwänge.

Selbst unter dem Schutz von Klimaanlagen in den Museen altern die Schätze aus Glas (Abb. 1). Einige hochkarätige Pretiosen befinden sich heute bereits in einem außerordentlich kritischen Zustand. Das Schadensbild reicht von Trübung über feine Haarrisse und großflächige Rissnetze bis zur Schollenbildung, der Ablösung von Glasschichten und den Verlust von Farbfassungen (Abb. 2). Viele Objekte erscheinen, visuell beurteilt, heute noch in recht gutem Erhaltungszustand. Genau hier setzt unsere präventive Untersuchungsmethode ein, als Pendant zur lebensrettenden Krebsfrüherkennung bei Patienten. Ohne Probenahme gelingt es mittels zerstörungsfreier Materialanalyse solche Gläser aufzufinden, deren Zusammensetzung für Glaskorrosion kritisch ist. Für diese empfehlen wir dem Museum vorsorgliche Erhaltungsmaßnahmen, die das Fortschreiten korrosiver Prozesse stark verzögern. Im Vordergrund stehen spezielle Aufbewahrungsbedingungen bei optimaler Umgebungstemperatur, Feuchtigkeit und atmosphärischer Zusammensetzung. Ideale Klimavitrinen sind teure Spezialanfertigungen, folglich im Museum nicht für alle Ausstellungsstücke aus Glas denkbar. Insofern verfolgt die entwickelte Technik zur Selektierung der gefährdeten Stücke gleichfalls ein ökonomisches Ziel.

Die Glaskrankheit

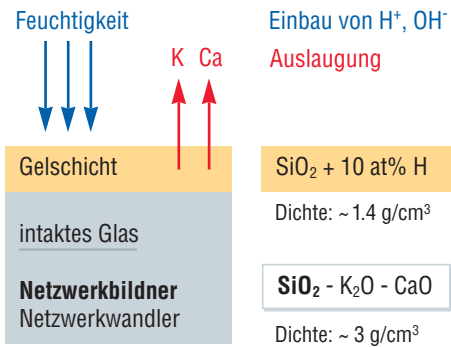
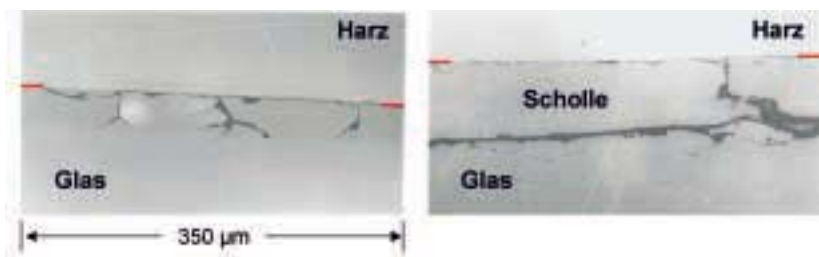


Abb. 3: Glas ist ein nichtkristalliner Festkörper. Seine ungeordnete Struktur hat eine Nahordnung, wir sprechen von einem Glasnetzwerk. Als Netzwerkbildner werden jene Kationen bezeichnet, deren mit Sauerstoff gebildete Polyeder das Netzwerk aufbauen (SiO_2 im silikatischen Glas). Dagegen werden Kationen, die das Netzwerk auftrennen oder verändern, Netzwerkwanler genannt (Alkali- und Erdalkalien). Solche Trennstellen bewirken eine Schwächung der Glasstruktur und erniedrigen die Schmelztemperatur. Im Zuge der Auslaugung von Netzwerkwanlern aus der Glasoberfläche entsteht eine modifizierte Region veränderter Zusammensetzung und geringerer Dichte. Umfangreiche Untersuchungen (REM, RBS) an Querschliffen künstlich ausgelaugter Modellgläser (erschmolzenes Glas definierter Zusammensetzung) vermitteln die typische Zusammensetzung der geschädigten Schicht. Die $^1H(^{15}N, \alpha, \gamma)^{12}C$ Kernresonanzreaktion weist den im Auslaugungsprozess eingebauten Wasserstoff nach.

Abb. 4: Querschliff eines Glasscherbens (frühes 18. Jahrhundert) aus dem Museum, rot markiert ist der Verlauf der Glasoberfläche: links - Rissbildung an der einen Oberfläche, rechts - bereits Schollenbildung an der anderen Oberfläche. Rot markiert ist der Verlauf der Glasoberfläche.

Glas ist ein amorphes Material mit besonderer Zustandsform zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit. Damit lassen sich auch die speziellen Eigenschaften dieses Materials erklären. „Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt“, so sagt das Deutsche Institut für Normung [2]. Silikatgläser haben die größte Bedeutung und Verbreitung. Ihre oxidischen Komponenten entstehen in der Regel erst im Schmelzprozess aus anderen Verbindungen (Hydrate, Nitrates, Karbonate, Sulfate). Die relativen Anteile der Oxidkomponenten im Glasnetzwerk (z.B. Siliziumdioxid als Netzwerkbildner, Alkali- und Erdalkalioxide als Netzwerkwanler) bestimmen nicht nur die Schmelztemperatur, sondern auch die Resistenz des Glases gegenüber atmosphärischen Angriffen auf seine Oberfläche (Abb. 3). Die Chemie der Glasschadensbildung wird in ihren Grundzügen verstanden [3,4]: In die Oberfläche eindringende Feuchtigkeit löst chemische Bindungen im Glasnetzwerk und führt hauptsächlich zur Auslaugung der Alkali-Ionen (Kalium, Natrium), z.T. aber auch von Erdalkali-Ionen (Kalzium). Gleichzeitig dringen ionische Bestandteile des Wassers in das Glas ein und werden an freie Bindungen angelagert. Bis zu einigen hundert Mikrometern (tausendstel Millimeter) Tiefe kann die Glasoberfläche derart verändert werden, es bildet sich die sogenannte Gelschicht. Im Zuge der beschriebenen Prozesse entstehen mechanische Spannungen in der Glasoberfläche, diese verursachen die Ausbildung von Mikrorissen. Darin kann die Feuchtigkeit nun schnell weiter vordringen, wodurch Tiefe, Breite und Verzweigung der Risse wachsen. Wechselnde klimatische Bedingungen, z.B. veränderte Temperatur und schwankende Luftfeuchtigkeit, begünstigen das abwechselnde Anschwellen und Schrumpfen der auch in den Rissen entstandenen Korrosionsprodukte. Hierdurch werden die Spannungen in der Gelschicht verstärkt und das Rissnetzwerk intensiviert. Mechanisch bedingt, haben tiefe vertikale Risse auch Verzweigungen in horizontaler Richtung zur Folge. So entstehen Schollen, die späterhin als Ganzes abplatzen und zu irreparablen Materialverlust führen (Abb. 4). Die freigelegte frische Glasoberfläche ist nun bereit, das Spiel von neuem zu beginnen: Ausbildung der Gelschicht mit Rissnetz und abplatzenden Schollen. Über Jahrzehnte und Jahrhunderte wird die Glassubstanz einmaliger Kunstwerke durch diesen Teufelskreis nach und nach aufgebraucht. Das einzudämmen ist genau unser Ziel.

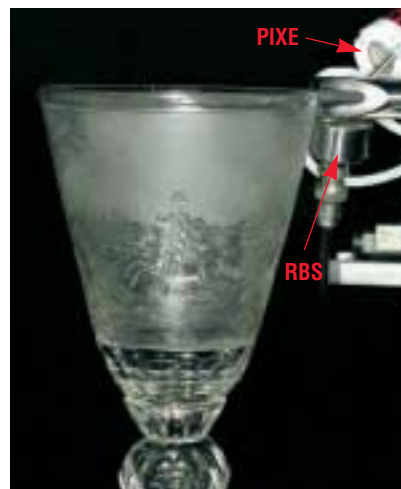


Ionenstrahlanalyse an Luft

Protonenstrahl an Luft



Abb. 5: Ionenstrahlen werden im Vakuum erzeugt und darin ohne Energieverlust weitergeleitet. Kunstobjekte dürfen nicht ins Vakuum gebracht werden. Hauchdünne Folien (wenige Mikrometer Dicke) aus Spezialwerkstoffen lassen den energiereichen Protonenstrahl in die Atmosphäre austreten. Das empfindliche Glasobjekt wird am Strahlaustritt an Luft positioniert und durch mehrere Messtechniken mit speziellen Detektoren in einem Arbeitsgang analysiert.



PIXE
Protonen - induzierte
Röntgenstrahlung

RBS
Protonen - „Reflexion“

Historische Objekte aus Glas zeigen in ihrer Zusammensetzung eine beträchtliche Vielfalt. Verschiedene Glastypeen entstanden durch die sich wandelnde Verfügbarkeit der Rohstoffe und spezielle technologische Entwicklungen. So kennt man z. B. Natriumsilikatglas aus der Antike [5], farbloses Bleikristallglas mit hoher Brillanz wird seit dem 17. Jahrhundert in Böhmen hergestellt. Hinsichtlich ihrer Beständigkeit sind Kalium-Kalzium-Silikatgläser (Mittelalter [6], aber auch Barock) als besonders kritisch einzuschätzen [7]. Auf diesen Glastyp konzentriert sich unsere Zusammensetzungsanalyse. Für jedes Glasobjekt auf dem „Prüfstand“ müssen zwei Fragen geklärt werden: Ist die Glasoberfläche bereits korrodiert, und wenn ja - wie dick ist dann die Gelschicht? Spricht die Zusammensetzung des darunter liegenden Kernglases für stabiles oder für korrosionsgefährdetes Material?

Museen und private Sammler setzen voraus, dass die Diagnose garantiert zerstörungsfrei erstellt wird. Die Entnahme selbst kleinster Glasproben aus intakten Originalen ist strikt verboten. Außerdem darf die Untersuchung im Glas keine sichtbaren Spuren hinterlassen. Die Ionenstrahlanalyse ist für diese Aufgabe maßgeschneidert (Abb. 5). Als ideal erweist sich die simultane Erfassung aller erforderlichen Informationen mit einer einzigen Messung. So wird das empfindliche Analysenobjekt nur geringfügig belastet. Der gebündelte Protonenstrahl mit 1 mm Durchmesser und einer Energie von 4 MeV (Millionen Elektronenvolt) verlässt das Vakuumsystem unseres Teilchenbeschleunigers durch eine dünne Metallfolie (HAVAR, 2 Mikrometer Dicke) und ist dann als analytisches Werkzeug an Luft verfügbar. Wenn ein Proton (Wasserstoff-Ion) das elektrische Feld von einer Million Volt durchläuft, wird es auf die Energie von 1 MeV beschleunigt. Unsere digitale Justiereinrichtung ermöglicht die präzise und reproduzierbare Positionierung auch für große Untersuchungsobjekte. Strahlstrom und Messzeit werden so klein gehalten, dass sichtbare Veränderungen im Glas mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Das verdanken wir der optimalen Anordnung aller beteiligten Messgeräte (Detektoren). Der komplette Messaufbau ist das Ergebnis unserer mehrjährigen, sukzessiven Forschungsarbeit. Die methodische Entwicklung unserer Vorsorgeuntersuchung erfolgte an erschmolzenen Modellgläsern vorrangig mittelalterlicher Zusammensetzung. Jetzt ist die Anlage fertiggestellt und diagnostiziert die bereits wartenden „realen Glaspatienten“.

Ionenstrahl-Messtechniken

PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

Der Ionenstrahl dringt nahezu geradlinig in den Festkörper ein und wird dort abgebremst. Dabei übertragen die Ionen längs ihres Weges Energie auf die Elektronenhülle der Atome des Festkörpers. Als Antwort senden diese Röntgenstrahlung (Energie: keV, Kiloelektronenvolt) aus, die das Material verlässt und im Detektor nachgewiesen wird. Jedes chemische Element emittiert seine spezifische Röntgenstrahlung mit charakteristischer Energie (X-Achse im PIXE Spektrum). Die Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien (Y-Achse) geben Auskunft über die Konzentrationen der Elemente im durchstrahlten Materialvolumen. Das Verfahren gestattet eine Multielementanalyse mit Nachweisgrenzen oberhalb 0.01% Gewichtsanteil für Glas.

PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission)

Die Messtechnik nutzt charakteristische Gammastrahlung (Energie: MeV, Megaelektronenvolt), die von den Atomkernen vorrangig leichter Elemente bei Wechselwirkung mit schnellen Protonen emittiert wird. Ähnlich PIXE enthält das PIGE-Spektrum diskrete, elementcharakteristische Linien. Die hohe Energie der Gammastrahlung ermöglicht das Durchdringen dickerer Materialschichten. Bei der Zusammensetzungsanalyse von Glas liefert PIGE Konzentrationen für das Hauptelement Silizium und die möglichen leichten Begleiter Bor, Natrium, Magnesium und Aluminium.

RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

Wenn Ionen auf Materie auftreffen, können sie an den Atomen der Oberfläche reflektiert (zurückgestreut) werden, wie beim elastischen Stoß zweier Kugeln. Werden von den Ionen nur Atome eines Elements als atomare Monolage vorgefunden, so erhalten alle gestreuten Ionen ein und dieselbe Rückstreuenergie (X-Achse im RBS-Spektrum). Die Intensität (Y-Achse) steht für die Anzahl von „getroffenen“ Atomen. Bei einer freitragenden Dünnschicht (keine Unterlage) würden die Ionen von Atomen in verschiedenen Tiefen reflektiert. Hier müssen die Ionen vor und nach dem Stoß Materie durchdringen, das führt zu Energieverlusten. Das RBS-Spektrum zeigt jetzt eine maximale Rückstreuenergie (Rückstreuung an der Oberfläche) und eine minimale Rückstreuenergie (Rückstreuung am Ende der Dünnschicht). Mit wachsender Schichtdicke nimmt die gemessene minimale Rückstreuenergie ab, für dickes Material liegt ihr Wert bei Null. Für die Rückstreuung an Atomen schwererer Elemente (z.B. Blei im Gegensatz zu Silizium) vergrößert sich das „Reflexionsvermögen“ im Stoß: es wird eine höhere Rückstreuenergie gemessen, analog zur größeren Sprunghöhe einer Stahlkugel nach Aufschlag auf Granit im Vergleich zu Kunststoff.

RBS Rutherford Backscattering Spectrometry

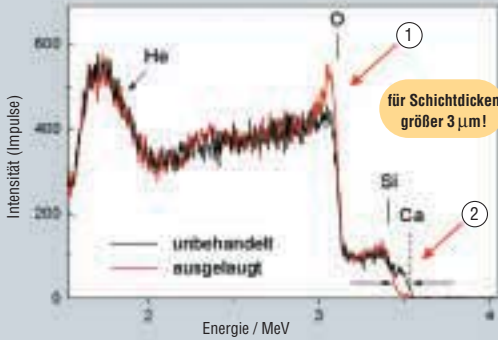


Die Signale verschiedener Elemente überlagern sich!

Das Ensemble von drei speziellen Halbleiterdetektoren (Röntgen-, Gamma- und Teilchendetektor) liefert simultan alle Informationen, die wir zur vollständigen Charakterisierung des Glases benötigen. Für die quantitative Zusammensetzungsanalyse von frisch erschmolzenem Kalium-Kalzium-Silikatglas ohne veränderte Oberfläche würde der energie-dispersive Röntgendetektor genügen, als Nachweismethode eignet sich hervorragend PIXE - die Messung materialcharakteristischer Röntgenspektren, erzeugt durch energiereiche Protonen. In knapp 30 Sekunden Messzeit lässt der Protonenstrahl intensive Röntgenlinien der Hauptelemente Silizium, Kalium und Kalzium entstehen. Spezielle PIXE-Software wandelt das gemessene Röntgenspektrum in Elementkonzentrationen. Damit wäre die Glaszusammensetzung gegeben. Die eigentlichen Probleme entstehen mit der Oberflächenkorrosion. Diese kann das Glas in jener Oberflächenregion verändert haben, aus welcher der Hauptbeitrag zum Röntgenspektrum entstammt. Für bleifreies Glas liegt die gesamte erfasste Informationstiefe von PIXE bei ca. 7 Mikrometern.

Gealtertes Glas

Veränderung der Glasoberfläche durch Auslaugung RBS



- ① Sauerstoff: an der Oberfläche
- ② Kalzium: Kantenverschiebung

Abb. 6: Die zerstörungsfreie Zusammensetzungsanalyse am Protonenstrahl lässt sich nur auf solche Glasobjekte anwenden, deren ausgelaugte Oberfläche höchstens 3 Mikrometer dick ist. Diese Vorauswahl ermöglicht uns sofort das RBS-Spektrum. Das Glas ist für die quantitative Ionenstrahlanalyse nicht mehr zugänglich, wenn Sauerstoff verstärkt an der Oberfläche gefunden wird und die sogenannte hochenergetische Kante von Kalzium (fast identisch mit der von Kalium) an ihrer markanten Stelle im RBS-Spektrum fehlt.

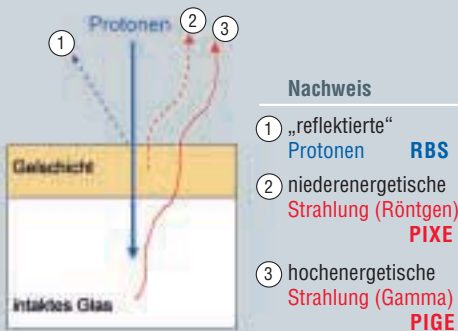


Abb. 7: Während der Protoneneinstrahlung liefert das Ensemble materialcharakteristischer Messsignale ein umfassendes analytisches Bild vom Glas. An der Oberfläche zurückgestreute Protonen informieren über die Dicke einer möglichen Korrosionsschicht. Hochenergetische Gammastrahlung liefert die Konzentration des Hauptelements Silizium im Glasvolumen. Die niederenergetische Röntgenstrahlung widerspiegelt vornehmlich die Elementzusammensetzung in einer oberflächennahen Glasregion.

Wird das intakte Glasvolumen von gewachsenem Wetterstein oder einer ausgedehnten Gelschicht bedeckt, so ist es für PIXE quantitativ nicht mehr zugänglich. Ob solche Deckschichten im konkreten Fall vorhanden sind, entscheidet ein Blick auf das Spektrum von RBS - die Energieverteilung an der Oberfläche „reflektierter“ Protonen (Abb. 6). Markante Signale kennzeichnen eine Oberflächenkorrosion genau dann, wenn die Dicke der veränderten Region bereits 3 Mikrometer erreicht hat. Die Sauerstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich ist hier deutlich erhöht und das Spektrum zeigt keine charakteristische Kante für Rückstreuung an Kalzium-Oberflächenatomen. Das wissen wir aus systematischen Untersuchungen an künstlich ausgelaugten Modellgläsern (Kalium-Kalzium-Silikatglas definierter Zusammensetzung) [8]. Die beiden Effekte sind plausibel. Ist Kalzium (auch Kalium) aus der Oberfläche ausgelaugt, so fehlen diese Atome für die Streuprozesse mit maximaler Rückstreuenergie. Gleichzeitig wächst die Konzentration von Siliziumdioxid im Schadensgebiet. Für Oxidschichtdicken unter 3 Mikrometer reicht die Auflösung von RBS mit Protonen nicht mehr aus, um eine veränderte Dünnschicht von dem darunter liegenden intakten Glas analytisch zu trennen. Hier müssen wir nach Auswegen suchen (Abb. 7).

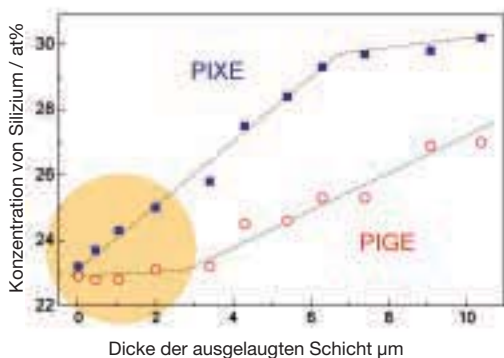
Der Protonenstrahl beweist dabei erneut seine Stärke. Er verschafft uns Zugang zur dritten Nachweisteknik, PIGE - die Messung materialcharakteristischer Gammasppektren bestimmter leichter Elemente (Silizium, aber auch Bor, Natrium, Magnesium, Aluminium). Die hochenergetischen Gamma-Strahlen können ohne nennenswerte Schwächung dickere Materialsichten durchdringen als Röntgen-Strahlen. Deshalb ist die Informationstiefe von PIGE für Silizium (Gamma-Linie 1.78 MeV, Mega-Elektronenvolt, d.h. Millionen Elektronenvolt) im Glas mehr als doppelt so groß, verglichen mit der von PIXE (Röntgen-Linie 1.74 keV, Kilo-Elektronenvolt, d.h. tausend Elektronenvolt). Die Kombination PIGE-PIXE eignet sich bestens, um modifizierte Glasoberflächen mit Dicken kleiner 3 Mikrometer zu identifizieren und sogar das darunter liegende intakte Glas in seiner Zusammensetzung exakt zu analysieren. Am künstlich gealterten Modellglas mit definierter Dicke der ausgelaugten Zone können wir das instruktiv demonstrieren (Abb. 8). Ohne Auslaugung (neues Glas) liefern PIGE und PIXE für das Element Silizium identische Konzentrationen. Sobald die Auslaugung von Kalium und Kalzium beginnt, wächst die Konzentration von Silizium an der Oberfläche und wird von PIXE sofort registriert. Zum Silizium-Signal von PIGE trägt insgesamt ein wesentlich größerer Tiefenbereich im Glas bei. Daher wirkt sich die geringe Veränderung an der Glasoberfläche zunächst noch nicht aus. Erst ab etwa 3 Mikrometer Schädigungstiefe reagiert auch das Mess-Signal von PIGE auf den Anstieg der Siliziumkonzentration im ausgelaugten Gebiet. Sobald dessen Dicke die Informationstiefe von PIXE (ca. 7 Mikrometer) überschritten hat, bleibt die Intensität der Silizium-Röntgenlinie konstant. Die Intensität der Silizium-Gammalinie wächst weiter an, weil die Informationstiefe von PIGE dann eben noch nicht erreicht ist.

Bei schwacher Korrosion an der Oberfläche, d.h. Schichtdicken kleiner 3 Mikrometer, gibt uns PIGE die richtige Konzentration für Silizium im intakten Glasvolumen.

Im PIXE-Spektrum des Glases lassen sich nach der Auslaugung deutliche Veränderungen feststellen (Abb. 9). Die reduzierten Intensitäten der Röntgenlinien von Kalium und Kalzium signalisieren die oberflächennahe Abreicherung beider Spezies, die höhere Intensität der Silizium-Linie zeigt die höhere Siliziumkonzentration in der ausgelaugten Schicht an. Ist die Korrosionsschicht dünn (kleiner 3 Mikrometer), so sind beide Effekte zwar präsent, aber nur schwach ausgeprägt. Die Röntgenstrahlung aus dem ungestörten Glasvolumen trägt in diesem Falle noch dominant zum PIXE-Spektrum bei. Hier ergibt sich eine echte Chance, aus den Messwerten von PIXE die richtigen Konzentrationen für Kalium und Kalzium im Glasvolumen gewinnen zu können - trotz modifizierter Oberfläche. Im Periodensystem sind Kalium und Kalzium benachbarte Elemente. Mögliche Einflüsse der dünnen Deckschicht auf die Stärke der Anregung beider Röntgenlinien im Glasvolumen und ihre Schwächung beim anschließenden Schichtdurchgang sollten vergleichbar sein. Eine Bestätigung dieser Annahme finden wir bei Betrachtung des Intensitätsverhältnisses der Röntgenlinien von Kalium und Kalzium: schwache Korrosion (z.B. 2 Mikrometer ausgelaugtes Modellglas) verändert dieses nur geringfügig. Somit wird das Verhältnis der Konzentrationen von Kalium und Kalzium im Glasvolumen durch PIXE beinahe richtig gemessen (Abb. 9).

Wir kennen nun die Konzentration von Silizium im Glasvolumen (PIGE) und wir haben einen guten Näherungswert für das Konzentrationsverhältnis von Kalium und Kalzium (PIXE). Wir setzen voraus, dass diese Elemente in natürlicher Oxidform vorliegen, und dass die Gesamtkonzentration der Oxide im Glas 100% beträgt. Damit ist die Zusammensetzung des Glases annähernd gegeben.

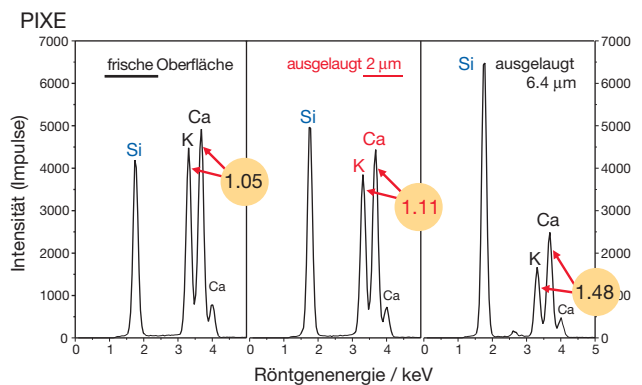
Glasoberfläche mit ausgelaugter Dünnschicht



Silizium: Konzentration (PIXE) > Konzentration (PIGE)

Abb. 8: Dünne Korrosionsschichten (Dicke kleiner 3 Mikrometer) erkennt man durch erhöhte Konzentration von Silizium im Oberflächenbereich (Silizium-Nachweis mittels PIXE) verglichen mit der Siliziumkonzentration im Glasvolumen, die von PIGE hier korrekt gemessen wird.

Ausgelaugte Oberfläche von Kalium-Kalzium-Silikatglas



Intensitätsverhältnis Kalzium/Kalium: fast richtig bei Dünnschicht

Abb. 9: Mit zunehmender Dicke einer ausgelaugten Oberflächenregion verändert deren Absorptionsverhalten das Verhältnis der Linienintensitäten von Kalium und Kalzium im PIXE Spektrum. Deshalb ist dieses Intensitätsverhältnis nur im Falle sehr dünner Schichten als Näherungswert für das Glasvolumen nutzbar.

Korrekturen anbringen

Glas: 10 h künstlich ausgelaugt

Konzentration in gew%

	homogenes Gas PIXE	Schichtmodell PIGE-PIXE	nominelle Konzentration
Si	31.5	28.4	28.1
K	10.9	12.2	12.5
Ca	14.0	17.5	17.8
O	43.6	41.9	41.6

nach Schritt 1:

$d(\text{Si}) = 1.5 \mu\text{m}$ $d(\text{K}) = 2.3 \mu\text{m}$ $d(\text{Ca}) = 0.8 \mu\text{m}$

nach Schritt 2:

$d(\text{Si}) = 1.5 \mu\text{m}$ $d(\text{K}) = 1.7 \mu\text{m}$ $d(\text{Ca}) = 1.6 \mu\text{m}$

Abb. 10: Protonenstrahlanalyse (PIXE und PIGE) eines Kalium-Kalzium Silikatglases definierter Zusammensetzung (Modellglas) und künstlich erzeugter Gelschicht an der Oberfläche. Erst die Kombination PIGE-PIXE und die PIXE Simulation für „Glassubstrat plus ausgelaugte Deckschicht“ liefern die richtige Zusammensetzung des unveränderten Kernglases. Gute Werte für die Dicke der Gelschicht bekommt man im zweiten Schritt der Simulationsrechnung.

Wie nahe an der Realität

Im Zuge umfangreicher Untersuchungen an verschiedenem Modellglas haben wir ein Verfahren entwickelt, das die Simulation des gemessenen PIXE Spektrums gestattet und unsere Ergebnisse entscheidend verbessert. Die verfügbare PIXE-Software enthält eine Option für die Ausführung der Simulationsrechnungen. Als Basis steht das in Abb. 3 vorgestellte Schichtmodell: dickes Glas - bestehend aus den Oxiden von Silizium, Kalium und Kalzium - mit einer Deckschicht aus Siliziumdioxid (plus 10% Wasserstoffatome) und 1.4 g/cm^3 Dichte [8]. Im ersten Schritt wird die Dicke der ausgelaugten Zone variiert, bis die Gesamtkonzentration für Siliziumdioxid (Beiträge vom Glasvolumen und der Deckschicht) übereinstimmt mit dem Ergebnis der PIGE-Messung. Der zweite Schritt der Simulation korrigiert den Näherungswert für das Verhältnis der Konzentrationen von Kaliumdioxid und Kalziumoxid. Die richtigen Konzentrationen sind dann erreicht, wenn die im ersten Schritt berechnete Dicke der ausgelaugten Deckschicht (für Silizium-Röntgenstrahlung) im zweiten Schritt auch für die Röntgenstrahlung von Kalium und Kalzium bestätigt wird. Man denke daran, dass die korrodierte Oberfläche für durchtretende Röntgenstrahlung von Silizium, Kalium und Kalzium aus dem Kernglas als natürlicher Absorber wirkt.

Als Beispiel betrachten wir Kalium-Kalzium-Silikatglas bekannter Zusammensetzung nach 10 Stunden Auslaugung in verdünnter Salzsäure (Abb. 10). Wird die veränderte Oberfläche bei einfacher PIXE-Analyse ignoriert, so weichen die erhaltenen Analysewerte bis zu 27 % (Wert für Kalzium) von der nominellen Konzentration ab. Bei Anwendung des Schichtmodells (intaktes Glas plus ausgelaugte Zone) und Korrekturen durch Simulationsrechnung verringert sich die Abweichung hier auf 1.7 % und liegt damit innerhalb der Grenzen des Messfehlers. Die Dicke der ausgelaugten Oberfläche (ca. 2 Mikrometer, gemessen am Rasterelektronenmikroskop) gibt unser zerstörungsfreies Verfahren (1.6 Mikrometer, Mittelwert) nach der Simulationsrechnung in ausreichender Näherung an.

Die methodische Entwicklung haben wir an erschmolzenen Modellgläsern durchgeführt. Das war notwendig, um die Ergebnisse der zerstörungsfreien Messungen von der Glasoberfläche durch Untersuchungen an Querschliffen im Rasterelektronenmikroskop kritisch prüfen zu können. Umweltbedingte Prozesse an Oberflächen historischer Gläser haben dann lediglich dünn-schichtige Veränderungen hervorgebracht, wenn der Umwelteinfluss stark eingegrenzt war. Das ist für die meisten Ausstellungsstücke in Museen und Sammlungen gegeben, nicht aber für archäologische Funde. Bruchstücke natürlich gealterter Glasobjekte sind in den Museen kaum auffindbar. Im günstigen Falle wäre die Sammlung auch dann nur selten bereit, Teile dieses Fundus für wissenschaftliche Zwecke zu opfern. Von einer singulären Untersuchung am Fragment eines barocken Glases haben wir erste Erkenntnisse über die Auslaugung bei schwachem natürlichen Angriff über sehr lange Zeit. Im Gegensatz zur zeitgerafften Auslaugung im Labor, enthält die Gelschicht solcher Kalium-Kalzium-Silikatgläser eventuell doch noch Anteile des Elements Kalzium, während Kalium vollständig ausgelaugt ist. Diesbezüglich muss unser Simulationsmodell angepasst werden, bevor wir die bereits erfolgten Messungen an zahlreichen vorgeschädigten Barockgläsern des sächsischen Hofes (Kunstgewerbemuseum Pillnitz, Dresden/Sachsen) sinnvoll auswerten können.

Für die Anwendung des Verfahrens interessierte sich auch Dr. H. Ricke, Direktor des Kunstmuseums der Stadt Düsseldorf, mit inventarisierten Gläsern aus dem Glasmuseum Hentrich. Weder das visuelle Gutachten noch RBS und die Kombination PIGE-PIXE konnten auf diesen Glasoberflächen Korrosion nachweisen. Eine eventuelle hydratisierte Schicht (Gelschicht) auf der Oberfläche der Glasobjekte ist demnach dünner als 0.3 Mikrometer. Unsere Analysewerte können die überraschende Beständigkeit dieser Glasobjekte erklären. Überwiegend wurden hohe Gehalte am Netzwerkbildner Siliziumdioxid (mehr als 64% Gewichtsanteil) gefunden. In einem Fall (55% Gewichtsanteil Siliziumdioxid) wurde die chemische Beständigkeit des Glases offensichtlich durch Zugabe einer außergewöhnlich großen Kalkmenge (21% Gewichtsanteil Kalziumoxid) erzielt.

Das Verfahren im Überblick

Analyse: intakte Glasobjekte aus Museen und Sammlungen

Messtechnik	Zielstellung	Information
1. PIGE-PIXE:	Qualitative Elementanalyse	Kalium-Kalzium-Silikatglas?
2. RBS:	Signale von Sauerstoff und Kalzium (Kalium)	Korrosionsschicht dicker 3 µm? Ja: keine Analyse möglich!
3. PIGE-PIXE: PIGE:	Konzentrationen von Silizium	dünne ausgelaugte Zone? korrekte Siliziumkonzentration
4. PIXE:	Werte für das Verhältnis der Konzentrationen Kalium zu Kalzium	Näherungswerte für die sich anschließende PIXE-Simulation
5. PIXE-Simulation:	dickes Glas ($\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$) unter Deckschicht ($\text{SiO}_2 + 10\% \text{ H-Atome}$) mit Dichte $\rho = 1.4 \text{ g/cm}^3$	richtige Konzentrationen von Kalium und Kalzium, Dicke der Korrosionsschicht

Danksagung

Unser besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Manfred Schreiner, Akademie der Bildenden Künste Wien, für seine wertvolle beratende und praktische Unterstützung in allen Fragen zur Chemie des Glases und dessen umweltbedingte Reaktionen. Gleichfalls danken wir Frau Dr. H. Römich (Fraunhofer-Institut für Silikatforschung Würzburg) und Herrn Dr. W. Müller (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) für fruchtbare Diskussionen und kompetente Ratschläge.

Die Arbeiten wurden durch das BMBF (Projekt 03NE9R01-7) finanziell unterstützt.

Literatur:

- [1] M. Schreiner, Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack, *Glastechnische Berichte* 61 (1988), S. 197-204
- [2] DIN 1 259: Glas. Begriffe für Glasarten und Glasgruppen. September 1986
- [3] H. Scholze, Chemical durability of glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 52 (1982), S. 91-103
- [4] P.B. Adams, Glass corrosion: A record of the past? A predictor of the future?, *Journal of Non-Crystalline Solids* 67 (1984), S. 193-205
- [5] C. Lilyquist, R.H. Brill (eds.), *Studies in Early Egyptian Glass*, New York, The Metropolitan Museum of Art (1992)
- [6] K.H. Wedepohl, *Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe*, Nachrichten der Akademie der Wissenschaften Göttingen, Vandenhoeck Ruprecht, Göttingen (1998)
- [7] T.M. El-Shamy, The chemical durability of $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* 14 (1973), S. 1-5
- [8] M. Mäder, *Zerstörungsfreie Charakterisierung historischer Glasobjekte mittels Ionenstrahlen*, Dissertation (2002), Technische Universität Dresden, auch als wissenschaftlich-technischer Bericht in: FZR-371 (2003)

