

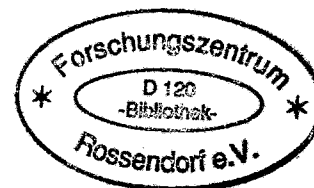
WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-371

März 2003

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.:



Michael Mäder

**Zerstörungsfreie Charakterisierung
historischer Glasobjekte
mittels Ionenstrahlen**

Herausgeber:
Forschungszentrum Rossendorf e.V.
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon +49 351 26 00
Telefax +49 351 2 69 04 61
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE



FZR-371

März 2003

Michael Mäder

**Zerstörungsfreie Charakterisierung
historischer Glasobjekte
mittels Ionenstrahlen**

Dissertation

Zerstörungsfreie Charakterisierung historischer Glasobjekte mittels Ionenstrahlen

von der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Michael Mäder
geboren am 25. 06. 1960 in Kleinmachnow

eingereicht am 26. 03. 2002

verteidigt am 1. 11. 2002

Gutachter: Prof. Dr. W. Möller (Dresden)

Prof. Dr. F. Rauch (Frankfurt/M.)

Prof. Dr. M. Schreiner (Wien)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Glas - Werkstoff und Kunstobjekt	4
2.1 Struktur und Eigenschaften	4
2.2 Kurzer Abriss der Geschichte des Glases	7
2.3 Glaskorrosion	10
2.4 Erhaltung und Aufbewahrung historischer Gläser	12
3. Materialanalyse (experimentelle Grundlagen)	13
3.1. Externer Ionenstrahl in Rossendorf	13
3.2 Zusammensetzungsanalyse mit MeV-Ionen	15
3.2.1 PIXE	16
3.2.2 PIGE	20
3.2.3 RBS	22
3.3 Kombination der Ionenstrahlmethoden	25
3.4 Zusammensetzung der Modellgläser	26
3.5 Probenpräparation	27
3.6 Schichtdickenbestimmung	29
4. Strahlenschäden im silikatischen Material	31
4.1 Strahleninduzierte Veränderungen in Isolatoren	31
4.2 Phänomenologische Beschreibung	35
4.3 Ausheilung von Strahlenschäden	42
4.4 Strahlbedingungen für eine zerstörungsfreie Messung	43
5. Untersuchungen an Standardgläsern	45
5.1 Unbehandelte Gläser	45
5.2 Präparation der Schichten	50
5.2.1 Erarbeitung des geeigneten Verfahrens	50
5.2.2 Das Präparationsverfahren für die Gläser	53
5.2.3 Bestimmung der Schichteigenschaften	53
5.3 Ausgelaugte Gläser	57
5.3.1 Information von der RBS	57
5.3.2 Kombination von PIXE und PIGE	60
5.3.3 Zusammenfassung	66

5.4	Schichtmodell	68
5.5	Zusammensetzung des Grundglases	73
5.6	Vorschrift zur Untersuchung eines Glasobjektes	79
5.7	Das „Natrium-Problem“	80
5.7.1	Auswertung ohne Na-PIXE-Signal	80
5.7.2	Auswertung mit Na-PIXE-Signal	81
5.7.3	Zusammensetzung eines Na-Silikatglases	85
6.	Untersuchung realer, historischer Objekte	86
6.1	Beschreibung der Glasobjekte	86
6.2	Beurteilung des Korrosionszustandes	87
6.3	Bestimmung der Zusammensetzung	88
6.4	Diskussion und historische Einordnung	90
7.	Zusammenfassung	93
	Anhang A: Zusammensetzung der Standardgläser	97
	Anhang B: Erwärmung eines Glases durch den Ionenstrahl	99
	Literaturverzeichnis	102
	Danksagung	111
	Erklärung	113

1 Einleitung

Glas gehört heute zu den Werkstoffen, die uns in vielfältigen Erscheinungen entgegentreten und in fast allen Lebensbereichen zu finden sind. Die Fertigkeit, Glas herzustellen, ist schon sehr alt. Historische Glasobjekte gewähren uns Einblicke in lange zurückliegende Etappen der Menschheitsentwicklung, legen Zeugnis ab über Kultur, Wissenschaft und Kunst, über Herrschaftsgebiete und Handelsbeziehungen, aber auch über das tägliche Leben der Menschen. Glasobjekte aus längst vergangenen Zeiten faszinieren den heutigen Betrachter auch dadurch, dass in ihnen eine wunderbare Verbindung der körperlichen Schwere des Handwerkes, eines im Wesentlichen mit den Händen unter physischer Anstrengung geschaffenen Werkes und der künstlerischen Leichtigkeit und Ästhetik verkörpert ist.

Es gibt eine Reihe von Glasobjekten, die sich heute in einem außerordentlich kritischen Zustand befinden. Veränderungen an der Glasoberfläche haben zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Objekte geführt. Das Schadensbild reicht von feinen Haarrissen über großflächige Rissnetze und den Verlust von Farbschichten bis zur Schuppenbildung, der Ablösung von Glasschichten und der Ablagerung von Schichten auf der Oberfläche. All das führt zu einer Verminderung der Transparenz bis hin zur vollständigen Lichtundurchlässigkeit und zur drastischen Verringerung der Haltbarkeit [2-5]. Diese Veränderungen werden an archäologischen Fundstücken, die in den unterschiedlichsten Fundumständen geborgen werden, genauso wie an Gläsern in ihrer ursprünglichen Lokalität, wie den mittelalterlichen Kirchenfenstern, beobachtet. Aber auch Gläser, die wohlbehütet und unter ständiger Kontrolle in den Museen und Sammlungen aufbewahrt werden, sind betroffen [6, 7]. Ursache dieser Zerstörung ist die Glaskorrosion, die durch Umwelteinflüsse hervorgerufen und beschleunigt wird.

Die außerordentlich große Verbreitung des Werkstoffes Glas in der heutigen Zeit ist auf die Erfolge einer umfangreichen Glasforschung zurückzuführen. Sie hat gelehrt, Zusammensetzung und Struktur der Gläser so zu wählen, dass gezielt die gewünschten Eigenschaften des Werkstoffes erreicht werden. Vor allem die chemische Beständigkeit der modernen Gläser sichert ihren Einsatz als Gebrauchs- und Industrieglas. So erfordert z. B. die Nutzung als Material für den sicheren Einschluss von radioaktivem Abfall eine extreme Langzeitstabilität von 10^6 und mehr Jahren unter zum Teil extremen Umwelt- und Strahlungsbedingungen [8, 9].

Die Glasmacher früherer Zeit kannten den unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Glasschmelze und der chemischen Beständigkeit des Glases sicher auch. Aber sie mussten einen Kompromiss finden zwischen den zur Verfügung stehenden Rohstoffen, dem technologischen Entwicklungsstand (vor allem der Schmelzöfen) und den ökonomischen Zwängen zum sparsamen Einsatz der Rohstoffe. So wurden z. B. in der Zeit des Mittelalters nördlich der Alpen Gläser erschmolzen, deren Zusammensetzung sich von den antiken und modernen Gläsern wesentlich unterscheidet. Diese Unterschiede führen aber zu einer bedeutend geringeren Beständigkeit gegenüber wässrigen Lösungen oder einer feuchten Atmosphäre.

Obwohl die Glasmacherkunst sehr alt ist, fand bis zum 19. Jahrhundert nur eine geringe „Produktion“ statt. Wegen der Zerbrechlichkeit des Glases ging der Großteil der Objekte im Laufe der Jahrhunderte wieder verloren. Erhaltene historische Glasobjekte stellen somit meist wertvolle Unikate dar, die als Spiegel der Kulturentwicklung der Menschheit nicht wiederzubeschaffen sind. Daraus leitet sich zwanglos das strenge Gebot der Erhaltung dieser Gläser ab. Damit verbunden sind auch zahlreiche Forschungsaktivitäten zur Aufklärung der Bedrohung durch korrosive Veränderungen und der Zerstörung durch Umwelteinflüsse (Umfangreiche Literaturübersichten finden sich in [10-12].).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Anwendung von Methoden der Ionenstrahlanalyse für die zerstörungsfreie Charakterisierung historischer Glasobjekte. Die Aufgabe umfasst (i) die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Glasvolumens (Kernglas, Grundglas) und (ii) die Beurteilung des Korrosionszustandes des Objektes. Das erfordert den Nachweis eines bereits erfolgten korrosiven Angriffs. Gleichzeitig soll die Anfälligkeit des Glases für diese Prozesse abgeschätzt werden. Aus der chemischen Zusammensetzung des Grundglases kann auf die mögliche Gefährdung des Objektes durch Korrosion geschlossen werden. Im Sinne einer „Vorsorgeuntersuchung intakter Glasobjekte“ soll aus der Messung die Empfehlung spezieller Aufbewahrungsbedingungen für besonders gefährdete Gläser abgeleitet werden. Weiterhin können aus der ermittelten Zusammensetzung eines Glasobjektes auch Hinweise auf die kunstgeschichtliche Einordnung (Herkunft, Alter, Glasrezept, Technologie) gewonnen werden.

In der Glasforschung wird das breite Spektrum der modernen Materialanalyse eingesetzt. Glaszusammensetzungen werden mit XRF [13], TRXRF [14], Elektronenstrahlmikroanalyse [15, 16], SIMS [17] bestimmt. Vorgänge auf der Glasoberfläche werden in situ mit dem AFM beobachtet [18]. Die Infrarotspektroskopie [19, 20] und kernmagnetische Resonanzspektroskopie [21] geben Aufschluss über die Veränderungen der Bindungsverhältnisse durch Korrosion. Auch spezielle Verfahren zur chemisch-analytischen Glasuntersuchung (DIAM) [11] wurden entwickelt.

Daneben gibt es bereits viele Anwendungen von Ionenstrahlanalytischen Methoden. Vor allem RBS und die ^{15}N -Methode wurden zur Aufklärung der Vorgänge bei der Glaskorrosion eingesetzt [22-24]. PIXE wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung von antiken und mittelalterlichen Gläsern verwendet [25-28]. Mit einer Kombination von PIXE und PIGE wurden auch Obsidiane charakterisiert [29, 30]. Diese Untersuchungen fanden zum Teil im Vakuum statt. Abgesehen von den Aufladungseffekten des Isolators Glas, die eventuell eine Bedampfung mit einer dünnen leitenden Schicht erfordern, erscheint die Analyse großer, intakter Glasobjekte in einer Vakuumkammer wenig praktikabel. Viele Autoren weisen zudem darauf hin, dass eine Bestimmung der Zusammensetzung des Glases nur möglich ist, wenn keine veränderte Korrosionsschicht auf der Glasoberfläche vorhanden ist [27-31]. Eine systematische Untersuchung zum Einfluss einer solchen Schicht auf das analytische Ergebnis der Ionenstrahlmethoden PIXE, PIGE und RBS gibt es bisher nicht. Verfahren und Methoden, die sich auf die Analyse von kleinen Proben oder Bruchstücken beschränken müssen oder die

eine Entfernung der (schützenden) Korrosionsschicht von der Oberfläche erfordern, erscheinen ungeeignet für eine zerstörungsfreie Untersuchung intakter Glasobjekte. Eine vollständige Bestimmung der Zusammensetzung eines Glases mit nur einer Methode ist zudem meist schwierig. Erstmals soll deshalb eine Kombination der drei o. g. Ionenstrahlmethoden genutzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, das die Auswertung einer simultanen Messung mit den drei o. g. Methoden unter Verwendung des externen, an Luft ausgeführten Protonenstrahles gestattet. Mit Hilfe der Messergebnisse sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Gibt es an der Glasoberfläche eine Schicht veränderter Zusammensetzung als Folge der Korrosion?
- Welches Ausmaß hat diese Schicht und kann die Zusammensetzung des Grundglases bestimmt werden?
- Welche Zusammensetzung hat das ursprüngliche Glas?

Aus systematischen Untersuchungen an Modellgläsern soll der Einfluss einer Korrosionsschicht auf das Resultat der einzelnen Messungen abgeschätzt werden. Dazu war es erforderlich, für die verschiedenen Modellgläser Serien von Glasproben mit Korrosionsschichten geeigneter Dicke herzustellen. Es soll die Möglichkeit geprüft werden, ob auch im Falle einer Korrosionsschicht die Zusammensetzung des Grundglases mittels Ionenstrahlmessungen bestimmbar ist. Zu diesem Zweck ist eine Arbeitsanweisung für die Auswertung zu entwickeln und deren Gültigkeit abzuklären.

Die Arbeit konzentriert sich auf eine bestimmte Gruppe von Gläsern, deren Untersuchung mit dem neuen Verfahren besonders notwendig und auch erfolgversprechend ist. Im Kapitel 2 wird aus einer kurzen Abhandlung der Geschichte der Glasherstellung und dem Stand der Forschung zur Glaskorrosion die Auswahl dieser Gläser begründet. Es wird die besondere Beeinträchtigung der Kalium-reichen Holzschwegläser durch Korrosion erläutert und die Wahl der Modellgläser für diese Untersuchung vorgestellt.

Im Kapitel 3 werden die Methoden und die experimentellen Bedingungen für die Messung und die Probenpräparation erläutert. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die besonderen Bedingungen eingegangen, die für eine zerstörungsfreie Untersuchung erforderlich sind. Dabei wird das Gebiet der Strahlenschäden in Isolatoren kurz umrissen. Die relevanten optischen Veränderungen, hervorgerufen durch Ionenstrahlen, werden aufgeführt. Es werden experimentelle Bedingungen und Vorschriften für die Durchführung der Messung an einem Glasobjekt abgeleitet, die eine sichtbare Schädigung des Objektes sicher vermeiden.

Im Kapitel 5 werden die Resultate der Untersuchungen an den Modellgläsern verschiedener Zusammensetzung vorgestellt. Dabei werden vor allem die Veränderungen der Resultate der einzelnen Methoden durch dünne Oberflächenschichten mit Schichtdicken kleiner $10\ \mu\text{m}$ herausgearbeitet. Es werden die maximalen Grenzen für die Schichtdicke bestimmt, bis zu der aus den gemessenen Spektren die Zusammensetzung des untenliegenden Grundglases noch berechnet werden kann. Die notwendigen Schritte dafür werden in einer Vorschrift zur Durchführung und Auswertung einer solchen Untersuchung an einem Glasobjekt unter Nutzung der Kombination der drei Ionenstrahlmethoden zusammengefasst.

Die erarbeitete analytische Rezeptur wird exemplarisch bei der Untersuchung von drei historischen Glasobjekten aus dem Kunstmuseum der Stadt Düsseldorf angewendet. Dabei kann im Kapitel 6 die Eignung des Verfahrens zur zerstörungsfreien Bestimmung der vollständigen Zusammensetzung der Glasobjekte gezeigt werden.

2 Glas – Werkstoff und Kunstobjekt

Glas war ursprünglich im germanischen Sprachgebrauch die Bezeichnung für Bernstein. Später wurde der Name dann auf Glasperlen übertragen, die aus dem Römischen Reich eingeführt wurden [32]. Der Begriff „Glas“ hat im Laufe der Zeit verschiedene Bedeutungen erhalten. Er wird heute synonym gebraucht für den physikalischen Zustand einer Substanz (glasartig), einen technischen Werkstoff (Glasscheiben, Glasmasse) oder auch einen Gegenstand (Trinkgefäß, Ziergefäß oder Behälter, als Kurzform auch für Brille oder Fernglas)¹. In dieser Arbeit steht der Werkstoff Glas im Mittelpunkt, Objekte aus diesem Werkstoff werden speziell gekennzeichnet.

Um Glas herzustellen, wird ein Gemenge verschiedener Rohstoffe bis zur Schmelze erhitzt und dann in geeigneter Weise auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass es nicht kristallisiert sondern allmählich erstarrt. Hauptbestandteil der silikatischen Gläser ist Siliziumdioxid, SiO_2 . Der Schmelze werden weiterhin Alkaloide als Flussmittel zugesetzt, um die Schmelztemperatur zu senken. Erdalkaloide und Bleioxid dienen als Stabilisatoren oder zur Verbesserung der Lichtbrecheigenschaften. Als Rohstoffe für das Silizium dienen vor allem Sand und Quarz. Natrium oder Kalium werden in Form von Soda oder Pflanzenasche zugefügt. Ein zu hoher Alkalianteil kann durch Zugabe von Kalkstein oder Kreide kompensiert werden. Außerdem werden der Schmelze auch Glasscherben zugesetzt, die den Schmelzbeginn ebenfalls beschleunigen. Das Glas kann durch den gezielten Einsatz von Metalloxiden, z. B. von Kobalt oder Kupfer, oder von Kolloiden, wie z. B. im Gold- oder Kupferrubinglas, gefärbt werden.

2.1 Struktur und Eigenschaften

Die Gläser gehören zu den nichtkristallinen Festkörpern, und weisen als solche keine periodische Anordnung ihrer Baugruppen in den drei Raumrichtungen auf. Ihre ungeordnete Struktur zeichnet sich durch eine geringe Oberfläche und vorhandene Nahordnung aus. Nach der Art der Herstellung aus der Schmelze lassen sich die Gläser von den übrigen amorphen Festkörpern abgrenzen, die sich ihrerseits grob in aus dem Dampf abgeschiedene Schichten und aus kristallinen Materialien erzeugte Festkörper unterteilen lassen [33]. Verschiedene Definitionen des Begriffes Glas verdeutlichen, dass es sich hierbei um eine besondere, metastabile Zustandsform zwischen den Flüssigkeiten und Festkörpern handelt, was wiederum die besonderen Eigenschaften erklärt. Der Glaszustand entsteht aus einer Schmelze, die ohne Kristallisation unter die Schmelztemperatur T_m abgekühlt werden kann. Bei der Glasübergangstemperatur T_g , die in der Regel weit unterhalb T_m liegt, setzt der Glasübergang ein, bei dem die Nahordnung der unterkühlten Flüssigkeit eingefroren wird. Die Technik der Herstellung steht auch in der Definition der American Society for Testing Materials im Mittelpunkt: „Glass is an inorganic product of fusion which has been cooled to a rigid condition without crystallizing.“[34] Sehr ähnlich definiert auch die deutsche Norm (DIN 1 259: Glas. Begriffe für Glasarten und Glasgruppen, September 1986): „Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt.“[35]

¹ Weiter auch „Glas“ in der Seemannssprache (niederländisch eigentlich Stundenglas): Zeitraum einer halben Stunde. „Glas“ wird auch als Maß- und Mengenangabe genutzt.

Die Gläser können nach ihrer Zusammensetzung eingeteilt werden. Die oxidischen Silikatgläser haben die größte Bedeutung und Verbreitung. Das Oxidglas setzt sich aus oxidischen Komponenten zusammen, die teilweise aus verschiedenen Verbindungen (Hydrate, Nitrate, Carbonate, Sulfate) erst beim Schmelzprozess durch thermische Zersetzung entstehen.

Für die Beschreibung der Struktur des Glases und der sich daraus ableitenden Eigenschaften hat sich die Netzwerkhypothese von Zachariasen und Warren [36, 37] in den meisten Fällen als nützlich erwiesen. Danach bilden in einem silikatischen Glas die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder nach bestimmten Bedingungen [36] ein dreidimensionales nichtperiodisches Netzwerk. Abb. 2.1 vergleicht die regelmäßige Anordnung dieser Tetraeder in einem Kristall mit dem unregelmäßigen Netzwerk eines Glases.

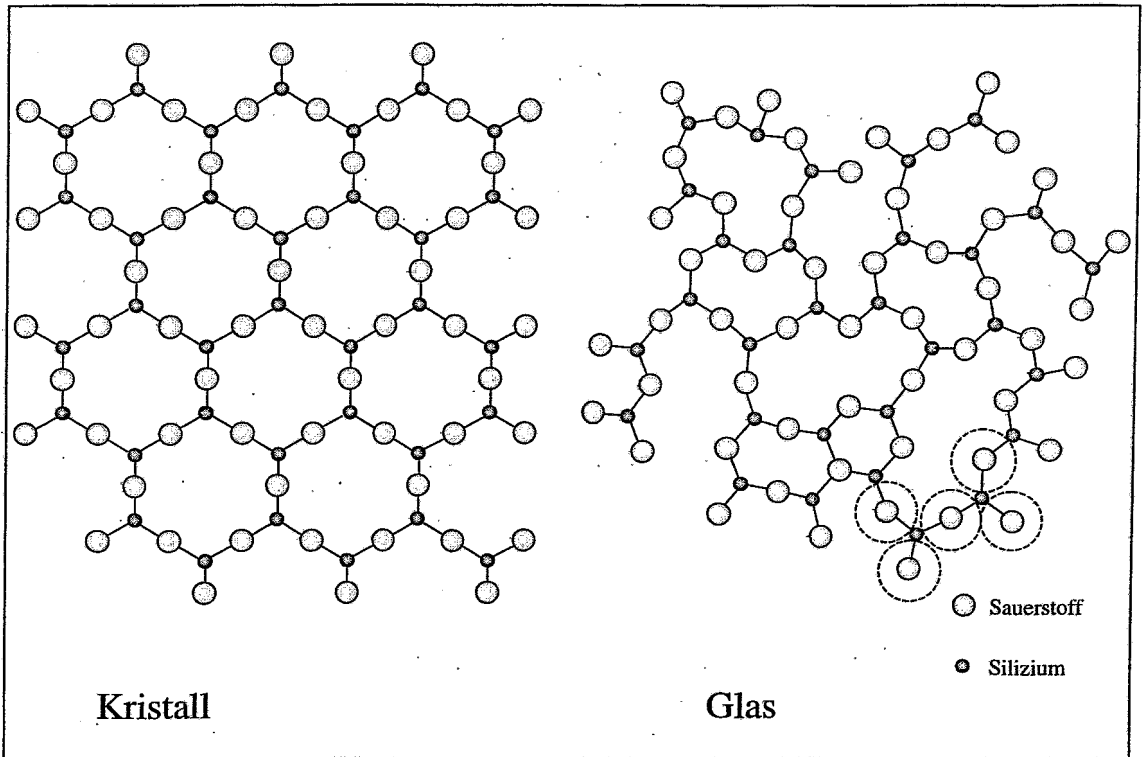
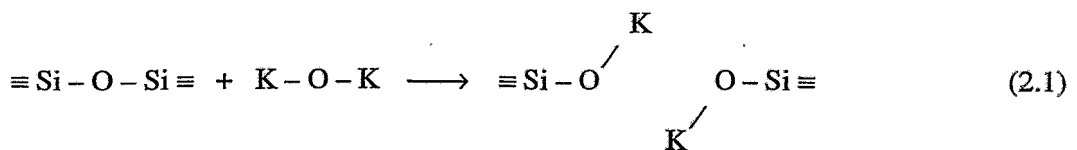
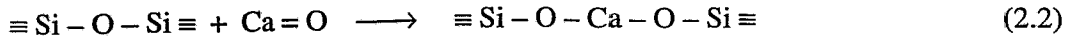


Abb. 2.1: Ebene Darstellung des SiO_2 -Netzwerkes im kristallinen und nichtkristallinen Zustand. (Die vierten Valenzen des Si ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus.) Der tatsächliche Platzbedarf des Sauerstoffs ist rechts unten gestrichelt angedeutet. (nach [33])

Durch den Einbau von Alkali- oder Erdalkalioxiden in dieses Netzwerk erfolgt teilweise eine Trennung der Si-O-Si-Bindungen. Die Alkaliionen, wie Na^+ und K^+ , erzeugen eine Trennstelle im Netzwerk und wandeln einen Brückensauerstoff in einen Trennstellensauerstoff nach dem folgenden Schema um:



Die Trennstellen bewirken offensichtlich eine Schwächung der Glasstruktur. Neben der Festigkeit, die in den silikatischen Gläsern mit der Zahl der Si–O–Si-Brücken ansteigt, ändern sich mit steigendem Alkalioxidgehalt auch viele andere Eigenschaften: Viskosität, Wärmedehnung, Dichte u. a.. Trennstellen im Netzwerk entstehen auch durch den Einbau von Erdalkalioxiden wie dem CaO:



Bedingt durch die Zweiwertigkeit des Ca-Ions erhalten die gebildeten Trennstellensauerstoffe eine Verbindung. Das SiO₂-Netzwerk wird durch den Einbau der Erdalkalioxide auch partiell aufgelöst, aber nicht in gleicher Weise destabilisiert wie durch die Alkalioxide.

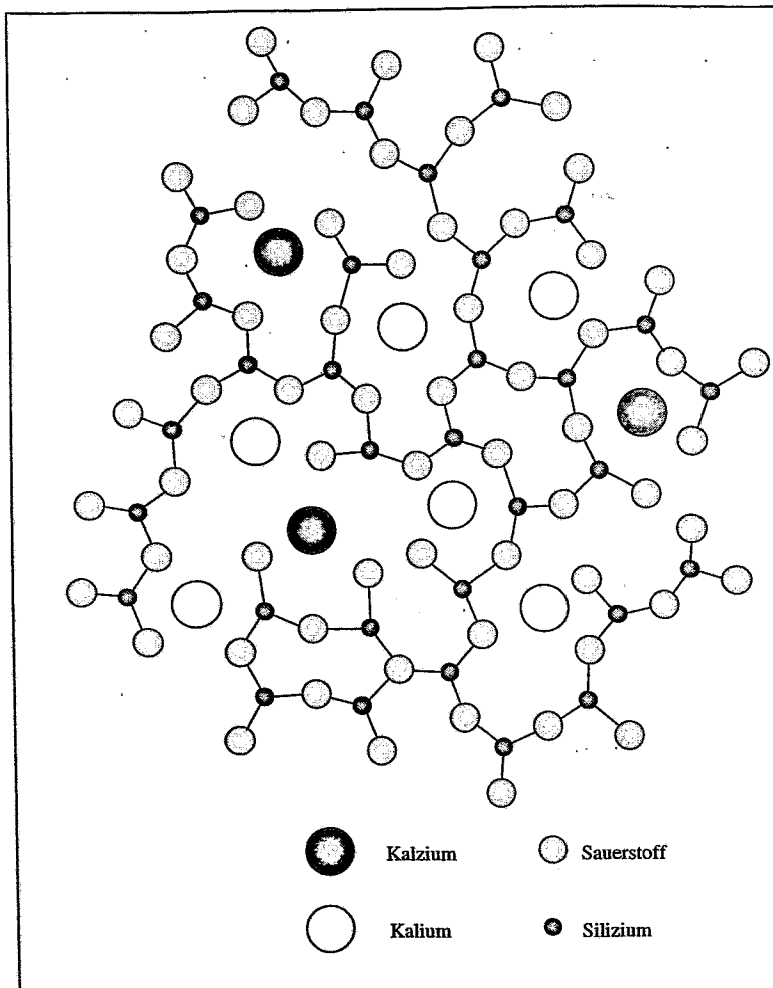


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Kalium-Kalzium-Silikatglases. Alkali- und Erdalkaliionen sind an den gebildeten Trennstellensauerstoffen gebunden.

Abb. 2.2 zeigt die Struktur eines Mehrkomponentenglases mit Kalium und Kalzium. Die vorwiegend ionischen Bindungen der Alkali-/Erdalkaliionen zum jeweils benachbarten Sauerstoff sind nicht eingezeichnet. Damit soll die geringere Stärke dieser Bindungen im Vergleich zu den kovalenten Si-O-Bindungen und die höhere Beweglichkeit dieser Ionen verdeutlicht werden.

In einem Mehrkomponentenglas lassen sich zwei verschiedene Typen von Kationen unterscheiden. Als Netzbildner werden jene Kationen bezeichnet, deren mit Sauerstoff gebildete Polyeder das Netzwerk aufbauen (Si, Ge, B, P, As). Dagegen werden Kationen, die das Netzwerk aufbrechen oder verändern, Netzwerkbrücher genannt (Alkalien und Erdalkalien).

Die chemische Zusammensetzung eines Glases bestimmt neben der Struktur auch wesentlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Scholze [33] fasst für eine Vielzahl von Eigenschaften diese Abhängigkeit zusammen und zeigt, wie die Eigenschaften eines Glases zum Teil aus seiner Zusammensetzung vorausgesagt werden können.

Der breite Einsatz des modernen Werkstoffes Glas wird durch viele spezifische Eigenschaften und Kombinationen von Eigenschaften ermöglicht. Neben den mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften zählt dazu insbesondere auch die chemische Beständigkeit gegenüber fast allen Chemikalien bei üblichen Temperaturen. Das technologische Wissen, die Eigenschaften des Werkstoffes gezielt zu verändern, musste erst in der langen Geschichte der Glasmacherkunst erworben werden.

2.2 Abriss der Geschichte des Glases

Glas gehört zu den ältesten synthetischen Werkstoffen. Lange bevor der Mensch das Glas selbst herstellen konnte, kannte und nutzte er natürlich vorkommende Gläser. Diese erstarrten silikatischen Schmelzprodukte sind entweder vulkanischen Ursprungs, die Magmatite, oder bei Meteoriteneinschlägen gebildete Impaktite [38]. Das vulkanische Gesteinsglas entstand beim schnellen Ausfluß und Erstarren rhyolithischer Lava. Diese schwarz bis dunkelbraun gefärbten Gläser werden als Obsidian bezeichnet. Die Nutzung in Form von Klingen, Schabern und Pfeilspitzen, aber auch in Schmuck- und Kultgegenständen ist bis in die Altsteinzeit und in vielen Kulturen nachweisbar.

Die natürlichen Gläser der Obsidiane und Tektite enthalten hohe Konzentrationen an Siliziumdioxid (SiO_2), im weltweiten Mittel etwa bei 74 gew% SiO_2 , ergänzt durch etwa 13 gew% Aluminiumoxid (Al_2O_3) [39].

Die Spuren der Glasherstellung durch den Menschen lassen sich über 6000 Jahre zurückverfolgen. Nach heutigen Erkenntnissen liegt der Ursprung in den Ländern des Vorderen Orients. In Ägypten, Assyrien und Mesopotamien wurden Glasperlen, Stecknadelköpfchen und auch Fayencen aus Glas gefunden.

Eine Vase aus blauem Kobaltglas aus der Zeit *Thutmosis III* (ca. 1450 v. Chr.) ist eines der ersten heute bekannten Glasgefäße. In den frühen Glasfunden aus Ägypten lassen sich zwei verschiedene Traditionen der Glasherstellung nachweisen. Diese beruhen sicherlich auf den jeweiligen lokal verfügbaren Rohstoffen. Während in Mesopotamien ursprünglich Pflanzenasche als Alkalirohstoff und Kupfer als färbendes Element verwendet wurde, nutzten die Ägypter Natron aus der Wüste Wadi el Natrun und färbten ihr Glas mit Kobalt [40]. In der Zeit der 18. Dynastie, um 1370 v. Chr., begann dann in Ägypten eine Glasfabrikation im großen Stil [41]. Neben den handwerklichen Fähigkeiten und der hohen Kultur dieser Völker war auch das Vorkommen aller notwendigen Rohstoffe eine wichtige Voraussetzung für diese Entwicklung. Ausschlaggebend waren die Kenntnisse der Ägypter in der Herstellung und Gewinnung von Soda (Na_2CO_3) aus der Asche bestimmter Strandpflanzen der Meeresküsten oder aus den Auswitterungen an den Ufern von Salzseen. Diese Soda wurde mit Quarzsand und Kalk (aus Kalkstein, Marmor- oder Kalkmehl) in der Glasschmelze vermischt. Assyrische Keilschrifttafeln aus der Zeit Ashurbanipal (668-626 v. Chr.) geben Rezepte für verschiedene Glasschmelzen an, die aber auch schon Zusätze zur Entfärbung des Glases

sowie zur Herstellung von Farbgläsern enthalten [42]. Die Phönizier verbreiteten das Glas und die Kunst seiner Herstellung im gesamten Mittelmeerraum. Ihnen wird auch die Erfindung der Glasmacherpfeife in der Zeit um Christi Geburt (Beginn unserer Zeitrechnung) zugeschrieben. Mit dieser für die Glastechnik wichtigsten Erfindung überhaupt war es jetzt möglich geworden, dünnwandige Hohlgefäße herzustellen. Eine weitere Verbreitung erfuhr das Glas durch die Römer. Sie organisierten die Massenproduktion von Glas als Werkstoff für Gefäße und Fensterscheiben. Durch den enormen Holzbedarf für die Feuerung mussten die Glashütten der schwindenden Waldgrenze folgen und gelangten so im römischen Imperium bis nach Germanien. Bei den Gläsern aus römischen Fundplätzen handelt es sich ausschließlich um Soda-Kalk-Gläser. Für ihre Herstellung wurde aus Ägypten importierte Soda (Trona²) verwendet. Die Gläser aus großen Teilen des römischen Imperiums weisen eine außergewöhnlich geringe Variabilität der Glaszusammensetzung auf. Das deutet auf die Verwendung nur eines Glasrezeptes und dessen exakte Einhaltung durch die Produzenten hin [43]. Tab. 2.1 zeigt die von Wedepohl aus weit über 300 Glasanalysen ermittelte Zusammensetzung des römischen Glases.

Tab. 2.1: Typische Zusammensetzung von römischen Soda-Kalk-Glas (Haupt- und Nebenkomponten nach Wedepohl [44])

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Gew %	68.9	2.4	0.6	0.7	0.6	6.6	17.3	0.6

Dabei unterscheiden sich z. B. die Kalziumoxidgehalte nur in einem Bereich von 5.7 bis 7.1 gew%, der Natriumoxidanteil schwankt von 16 bis 18.6 gew%, was auf eine genaue Einwaage der Rohstoffe schließen lässt [44].

Nach dem Niedergang des römischen Reiches wurde auch unter fränkischer Herrschaft die Glasproduktion mit den gleichen Rohstoffen einschließlich der importierten Trona-Soda fortgesetzt³. Als der steigende Glasbedarf durch die Importe nicht mehr gedeckt werden konnte, wurde Holzasche und somit Kalium statt Natrium als Schmelzzusatz eingesetzt. Damit entstand nördlich der Alpen zu Beginn der Karolingerzeit ein neuer Glastyp aus mitteleuropäischen Rohstoffen. Die Zusammensetzung dieser Holzaschegläser ändert sich im Verlauf des Mittelalters mehrfach (Tab. 2.2). In der Tabelle sind die charakteristischen Veränderungen des SiO₂-Gehaltes und des Flussmittelanteiles (K₂O) besonders hervorgehoben. Diese Entwicklung wurde immer durch einen Kompromiss zwischen dem Rohstoffbedarf, der Technologie und der Qualität bestimmt. Die Senkung des hohen Holzbedarfs und damit die Fertigung eines an Holzasche ärmeren Glases erforderte eine höhere Schmelztemperatur und eine verbesserte Ofentechnologie. Im Spätmittelalter wurde der Glasmasse noch Kalk und Steinsalz (Holzasche-Kalk-Gläser) zugesetzt, um die Verwitterungsbeständigkeit zu erhöhen. Zu Beginn der Neuzeit wurde dann eine weitere Verbesserung bei der Produktion vor allem farbloser Gläser durch den Einsatz der aus der Holzasche extrahierten Pottasche⁴ erreicht.

² Natriumkarbonat ist in den Mineralien Trona (Na₃H[CO₃]₂ · 2H₂O), Natron (Na₂CO₃ · 10H₂O) und Nahcolith (NaHCO₃) enthalten. Soda ist ein wasserstofffreies Natriumkarbonat, durch Erhitzen aus Trona gewonnen.

³ Es gibt auch verstärkt Hinweise darauf, daß in der Antike zur Glasherstellung nördlich der Alpen importiertes Rohglas aus den römischen Provinzen Ägypten, Judäa und Phönizien verwendet wurde [45].

⁴ Zur Holzaschegewinnung wurden neben Buchen auch Eichen, Nadelholz und Sträucher verbrannt. Werden aus der Holzasche in einem Extraktionsprozess schwerlösliche Anteile wie Eisen-, Aluminium-, Phosphor, Kalzium- und Magnesiumverbindungen abgetrennt, erhält man Pottasche, die zu 50 – 70 % aus K₂CO₃ besteht. [11]

Tab. 2.2.: Zusammensetzung von frühmittelalterlichem Holzschegglas im Vergleich zu hoch- und spätmittelalterlichem Glas: SiO₂-reicher und größeres CaO/K₂O-Verhältnis (Auswahl von Hauptkomponenten nach [44], in gew%)

	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO / K ₂ O
Frühmittelalterliches Holzschegglas (Mittel aus 15 Proben)	57.7	3.87	18.9	1.75	8.52	2.71	2.87
hoch- und spätmittelalterliches Holzschegglas (Mittel aus 37 Proben)	49.6	4.08	19.4	0.33	19.1	2.34	1.01

Auch Soda-Kalkgläser wurden in der Zeit des Mittelalters weiterhin hergestellt, vor allem im Mittelmeerraum. Im 13. Jahrhundert errang Venedig das Monopol über den Sodahandel und wurde ein Zentrum der europäischen Glasproduktion. In Deutschland wurden erst gegen Ende des Mittelalters wieder größere Mengen von Soda-Aschegläsern unter Verwendung der Asche von Strand- und Wüstenpflanzen hergestellt. Im 17. Jahrhundert gelang in Böhmen die Herstellung des Bleikristallglases, eines Glases großer Reinheit und Farblosigkeit. Erst mit der industriellen Soda-Produktion ab dem Beginn des 19. Jh. konnte genügend Glas hergestellt werden, um den Wandel vom Luxusgut zur Massenware zu erreichen [46].

Somit lassen sich in der Geschichte der Glasherstellung, bedingt durch einen Wandel in der Verfügbarkeit der Rohstoffe und der Entwicklung der Technologie, verschiedene Glastypen anhand ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden [44, 47, 48, 11]. Die Zuordnung einzelner Glastypen den Zeiträumen ihrer Produktion ist heute aus dem archäologischen Fundzusammenhang recht gut bekannt. Damit wird eine „Datierung“ historischer Gläser auf der Grundlage ihrer Zusammensetzung möglich (siehe auch Kap. 6). Tab. 2.3 zeigt diesen Wandel in der Glaszusammensetzung am Beispiel des Übergangs vom Mittelalter zur Neuzeit deutlich.

Tab. 2.3: Wandel der mittleren Glaszusammensetzung (Fensterglas) vom Mittelalter zur Neuzeit (in gew%)

	SiO ₂	Na ₂ O + K ₂ O	CaO + MgO
Mittelalter	50	25	25
19. Jh.	75	15	10

Eine besondere Stellung innerhalb dieser Glastypen nehmen die mittelalterlichen Gläser ein, die nördlich der Alpen in West- und Mitteleuropa erschmolzen wurden. Diese Holzscheggläser sind durch die Verwendung von Kalium anstelle von Natrium und durch einen geringeren SiO₂-Gehalt gekennzeichnet. Diese von den sonstigen Soda-Gläsern der Antike und der Neuzeit abweichende chemische Zusammensetzung ist Ursache für einige besondere Eigenschaften. Im folgenden Kapitel wird z. B. der Einfluss auf die chemische Beständigkeit des Glases aufgezeigt.

2.3 Glaskorrosion

Eine der wichtigsten Eigenschaften der neuzeitlichen Gläser ist ihre hohe chemische Beständigkeit gegenüber Wasser und wässrigen Lösungen [33]. Die Beständigkeit ist nicht etwa eine typische Eigenschaft des Glaszustandes selbst, sondern wird durch einen Komplex verschiedener Faktoren beeinflusst. Allgemein ist Glas gegenüber wässrigen Lösungen nicht stabil. In den meisten Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch so gering, dass die entsprechenden Gläser als resistent betrachtet werden können.

Ein Angriff auf ein Material, die Materialschädigung durch eine Reaktion mit dem umgebenden Medium wird allgemein als Korrosion bezeichnet [49]. Bei den Gläsern unterscheidet man noch zwischen Korrosion und Verwitterung. Glaskorrosion entsteht strenggenommen durch den Angriff einer wässrigen Lösung. Unter Verwitterung versteht man einen Angriff durch die Atmosphäre, d. h. durch Feuchtigkeit und gasförmige Stoffe. Die Angriffsmechanismen und die im Glas ablaufenden Reaktionen sind sehr vielschichtig [50-53]. Alle Vorgänge lassen sich aber auf zwei Grundreaktionen zurückführen: eine Netzwerkauflösung und einen Ionenaustauschprozess. In alkalischer Lösung dominiert die hydrolytische Spaltung der Si-O-Si-Brücken:



Die SiO^- -Gruppe kann dann mit Wasser weiter reagieren zu Silanolgruppen:



Durch diese Reaktionen wird das Netzwerk aufgelöst und das Glas durch den Verlust der Brückenbindungen abgetragen. Dagegen wird in einer sauren Lösung das silikatische Netzwerk nicht angegriffen. Vielmehr werden die relativ leicht beweglichen Ionen der Netzwerk wandler aus dem Glas herausgelöst und durch Wasserstoffionen oder andere Bestandteile des Wassers ersetzt. Für ein Kalium-Silikatglas gilt dann:



Dieser Prozess, bei dem die Alkali- und Erdalkaliionen ausgetauscht werden, wird dann auch als (selektive) Auslaugung bezeichnet. Resultat ist die Ausbildung einer Schicht an der Glasoberfläche, die sogenannte Gel-Schicht oder ausgelaugte Zone, die im Vergleich zum Kernglas (a) eine Verarmung an Netzwerk wandler-Ionen aufweist und (b) durch eine höhere Konzentration an SiO_2 und Wasserstoff charakterisiert ist. Die Auslaugung ist ein diffusionskontrollierter Vorgang; die Menge der in Lösung gehenden Glasbestandteile sollte demnach in erster Näherung proportional zur Quadratwurzel aus der Reaktionszeit sein.

Die Reaktion zwischen Glas und Wasser ist in den meisten Fällen eine Kombination aus den beiden Grundvorgängen Auslaugung und Auflösung [54]. Im Anfangsstadium dominiert die Auslaugung nach Reaktion (2.5) wie beim Säureangriff. Die Schichtdicke der ausgelaugten Zone nimmt proportional zur Wurzel aus der Zeit zu. Durch die an der Oberfläche ablaufende Hydrolyse entsprechend den Reaktionen (2.3) und (2.4) wird gleichzeitig das Glas mit annähernd konstanter Geschwindigkeit aufgelöst. Nach einer gewissen Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht, in dem die Dicke der Oberflächenschicht nicht mehr zunimmt. Die Auflösung des Netzwerkes durch Hydrolyse ist jetzt geschwindigkeitsbestimmend.

Die Verwitterung von Glas beruht auf den gleichen Grundvorgängen wie die Glaskorrosion in wässrigen Lösungen. Allerdings muss bei der Verwitterung ein wesentlich komplexeres

System aus Glas, dem an der Glasoberfläche adsorbierten Wasserfilm und der umgebenden Luft betrachtet werden [55]. Abhängig von den klimatischen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) wird auf der Glasoberfläche ein Wasserfilm unterschiedlicher Dicke adsorbiert, in dem sich die in der Atmosphäre enthaltenen Gase wie O_2 , CO_2 , SO_2 , NO_x usw. lösen können. Der bestimmende Zersetzungsmechanismus ist analog zur Korrosion in sauren Lösungen die Auslaugung. Der Ionenaustausch der Netzwerk wandler gegen Bestandteile des Wassers führt zu einer schnellen Konzentrationserhöhung dieser ausgelaugten Glasbestandteile im Wasserfilm. Im Unterschied zu den Vorgängen in einer wässrigen Lösung ist bei der Verwitterung das Flüssigkeitsvolumen wesentlich kleiner. Durch Reaktion mit den gelösten Gaskomponenten kann es zur Ausscheidung kristalliner Produkte (Sulfate, Carbonate) kommen. Sofern diese kristallinen Korrosionsprodukte nicht durch Regen oder Kondenswasser abgewaschen werden, kann sich eine sekundäre Korrosionskruste⁵ ausbilden, in der dann z. B. Gips und Syngenit nachweisbar sind [56-58].

Ergebnis sowohl der Glaskorrosion als auch der Verwitterung ist die Bildung einer ausgelaugten Schicht auf der Glasoberfläche, in der die Netzwerk wandlerionen verarmt und Wasserstoff bzw. Bestandteile des Wassers angereichert sind. Die Schichtdicke der ausgelaugten Zone kann bei natürlicher Verwitterung von einigen Nanometern bis zu hunderten Mikrometern betragen [59]. Das Herauslösen von Glasbestandteilen aus dem Netzwerk bewirkt u. a. eine Änderung der mechanischen Eigenschaften. Die Dichte ist im Vergleich zum Volumenglas geringer, entstehende Spannungen in der Schicht werden durch Risse, die von der Oberfläche bis zum intakten Glasmaterial verlaufen können, abgebaut. Temperatur- und Feuchteschwankungen bewirken eine Wasseraufnahme oder -abgabe der Schicht. Das dadurch hervorgerufene Aufquellen oder Schrumpfen kann zu weiterer Rissbildung führen. Die mechanische Destabilisierung kann über eine Schuppenbildung bis zum Verlust der obersten Glasschicht führen [59, 60].

Die Glaskorrosion wird nicht allein durch äußere Einflussfaktoren geregelt. Die Sensibilität eines Glases gegenüber einem korrosiven Angriff wird ganz entscheidend durch die chemische Zusammensetzung des Glases selbst bestimmt. In zahlreichen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die chemische Beständigkeit sehr stark vom SiO_2 -Gehalt abhängt [52]. Gläser mit einem SiO_2 -Anteil < 60 gew% weisen eine sehr geringe Resistenz in Säuren und Wasser auf, wohingegen Gläser mit einem größeren silikatischen Gehalt kaum beeinflusst werden, da mit steigendem SiO_2 -Gehalt die Bewegungsmöglichkeit der Netzwerk wandler und damit auch ihre Auslaugung stark vermindert wird [61]. Der hohe SiO_2 -Gehalt der natürlichen Gläser ist der Grund für ihren guten Erhaltungszustand, obwohl sie schon vor Millionen Jahren entstanden sind. Auch die Art und Menge der Netzwerk wandler beeinflusst die Korrosionsbeständigkeit. Kalihaltige Gläser sind deutlich weniger beständig als entsprechende Natrongläser [62, 63]. Gläser mit einem höheren CaO/K_2O -Verhältnis sind in der Tendenz korrosionsbeständiger.

Für die Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit eines Glases sind demnach folgende Faktoren zu berücksichtigen:

1. Gehalt an Netzwerk bildnern SiO_2 , Al_2O_3
2. Art und Menge der Flussmittel (Na_2O und K_2O)
3. Verhältnis von Flussmittel zum Stabilisator CaO
4. Zusätze von färbenden Metalloxiden wie CuO erhöhen auch die Stabilität [64].

Die Korrosion oder Verwitterung eines Glases wird durch einen Komplex von Einflussfaktoren gesteuert. Dazu gehören Temperatur und Luftfeuchtigkeit [65], pH-Wert der

⁵ Im Sprachgebrauch der Restauratoren wird diese Korrosionsproduktschicht als "Wetterstein" bezeichnet.

Lösung bzw. des Flüssigkeitsfilms [55], organische Schadstoffe [66, 67], Mikroorganismen [68].

Wie im Kapitel 2.2 hervorgehoben, sind die in der Zeit des Mittelalters nördlich der Alpen geschmolzenen Gläser im Vergleich zu den antiken und neuzeitlichen durch einen geringen SiO_2 -Gehalt (50 – 60 gew% gegenüber 70 – 75 gew% im modernen Gebrauchsglas) und einen wesentlichen Anteil an Kalium (im Gegensatz zu den Natronsilikatgläsern) ausgezeichnet. Gerade diese Besonderheit der Zusammensetzung führt zu einer geringen chemischen Beständigkeit gegenüber wässrigen Lösungen. Objekte mit dieser Glaszusammensetzung sind gegenüber Korrosion und Verwitterung besonders gefährdet. Zum Schutz und Erhalt dieser Gläser sind die Bedingungen, welche die Zerstörung beeinflussen, besonders sorgfältig zu kontrollieren.

2.4 Erhaltung und Aufbewahrung

Historische Glasobjekte sind ein wertvoller Teil des Kulturerbes und als solche der besonderen Aufmerksamkeit für ihren Schutz und ihre Erhaltung unterworfen. Glasgemälde auf Fensterscheiben der Dome und Kirchen vor allem aus der Epoche des Mittelalters wurden und werden in umfangreichen Projekten untersucht und gesichert [69 - 71]. Ein große Zahl von Glasobjekten befindet sich in Museen und Sammlungen, deren Bestand durch die archäologische Forschung beständig erweitert wird. Einige dieser „musealen“ Objekte zeigen zum Teil gravierende Schäden [72, 73]. Diese Erscheinungen, auch als „Glaskrankheit“ bezeichnet, sind eindeutig auf Korrosionsvorgänge zurückzuführen, die durch die Aufbewahrungssituation gesteuert werden. Aus der besonderen Sensibilität einiger Glasobjekte für die Umgebungsbedingungen ergibt sich für diese die Notwendigkeit, die Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Beleuchtung zu kontrollieren und auf optimale Werte einzustellen⁶, sowie Luftschadstoffe und Partikel zu reduzieren. Damit kann das Fortschreiten der Korrosion aufgehalten und eine weitere Schädigung stark reduziert werden. Zur Verwirklichung dieser Maßnahmen wird auch das Design und der Einsatz neuer Generationen von Aufbewahrungs- und Schaukästen diskutiert [74, 75].

Wenn an dem Glasobjekt bereits Auswirkungen von Korrosionsvorgängen sichtbar werden, dann sind neben Veränderungen der Aufbewahrungsbedingungen eventuell auch restauratorische Maßnahmen erforderlich [76, 77]. Hierbei ist der durchaus vorhandene Schutzwirkung der Korrosionsschicht [78] Beachtung zu schenken.

Besondere Maßnahmen zur Aufbewahrung und zum Erhalt musealer Objekte können sehr kostenintensiv sein, so dass sie nur bei nachgewiesener Notwendigkeit Anwendung finden werden. Die zerstörungsfreie Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung eines Glasobjektes stellt die wichtigste Information zur Einschätzung der Korrosionsbeständigkeit dar. Sie liefert damit ein Auswahlkriterium für besonders durch Umwelteinflüsse gefährdete Objekte.

⁶ Die relative Luftfeuchte sollte nicht über 40% liegen, optimal sind Werte um 30%. Entscheidend ist nicht der Wert selbst, sondern die Konstanz ist wichtig. Schwankungen der Luftfeuchte um 5 % im Tagesverlauf sind zu vermeiden. Auch die Temperatur sollte möglichst konstant gehalten werden ($|\Delta T| \leq 3\text{K}$). Auf den Einsatz von leistungsstarken Beleuchtungskörpern und Punktstrahlern ist zu verzichten. Die Beleuchtung sollte ausserhalb der Schaukästen erfolgen.

3 Materialanalyse (Experimentelle Grundlagen)

Zur Materialuntersuchung verfügt die moderne Naturwissenschaft über eine nahezu unüberschaubare Anzahl von Techniken. Mit chemischen und physikalischen Methoden können die chemische Zusammensetzung, Bindungsverhältnisse, die Struktur, das Gefüge, Materialphasen, die Oberflächenmorphologie, die Materialeigenschaften u. a. aufgeklärt werden [79, 80]. Die Auswahl der geeigneten Methode(n) hängt neben der Fragestellung oft von vielen anderen Faktoren wie dem Auflösungsvermögen, der Nachweisgrenze, dem Informationsvolumen, den Kosten, der Verfügbarkeit ab. Bei der Untersuchung einmaliger und kulturhistorisch wertvoller Gegenstände stellt die Forderung nach einer zerstörungsfreien Methode ein entscheidendes Kriterium dar. Darf der Gegenstand dann auch nicht in eine Vakuumkammer gebracht werden, so ist die Zahl der Analyseverfahren schon sehr stark eingeschränkt [81].

Für die zerstörungsfreie Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Gegenstandes haben sich heute vor allem zwei strahlungsinduzierte Verfahren etabliert: die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF – X-Ray Fluorescence) und die Ionenstrahlmethoden (IBA – Ion Beam Analysis). Beide Verfahren unterscheiden sich sowohl nach der Anregung (durch Röntgenstrahlung bzw. energiereiche Ionen) als auch teilweise im Nachweis. Während bei der XRF routinemäßig die charakteristische Röntgenstrahlung detektiert wird, bietet die Ionenstrahlanalyse mehrere Möglichkeiten: charakteristische Röntgenstrahlung (PIXE – Particle Induced X-ray Emission), Gammastrahlung (PIGE – Particle Induced Gamma-ray Emission), rückgestreute Ionen (RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry). Grundlagen, Techniken, Vor- und Nachteile aller dieser Methoden sind umfassend in der Literatur beschrieben [82-87]. Auch die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Röntgenmethoden, XRF und PIXE, wurden schon herausgestellt [88-90]. Die XRF wird bereits heute häufig in der Archäometrie eingesetzt. Mit den neuen Möglichkeiten mobiler Geräte für Vor-Ort-Untersuchungen [91, 92] wird sie sich in naher Zukunft zu einer Standardmethode für die Zusammensetzungsanalyse historischer Objekte entwickeln.

Zur Lösung der in dieser Arbeit aufgeworfenen Fragestellung bei der Untersuchung von Kunstobjekten aus silikatischem Material sind die Ionenstrahlmethoden vorzuziehen. Der Vorteil der Ionenstrahlmethoden gegenüber der XRF ist die Möglichkeit, in einer Messung simultan mehrere Verfahren kombinieren zu können. PIGE stellt eine Erweiterung der Analysemöglichkeiten von PIXE im Bereich der leichten Elemente dar. Mittels RBS und der Kombination PIXE/PIGE könne auch Tiefeninformationen gewonnen werden.

3.1 Der externe Ionenstrahl in Rossendorf

Bei der Ionenstrahlanalyse trifft ein fokussierter Strahl hochenergetischer Ionen auf das Objekt. Die Ionen dringen in das Material ein und wechselwirken mit Elektronen und Atomkernen des Objektes. Ergebnisse dieser Wechselwirkungen werden mit geeigneten Detektoren nachgewiesen und geben Aufschluss über die atomare Zusammensetzung. Standardmäßig finden diese Untersuchungen im Vakuum statt. Leichte Ionen (Protonen, Helium) können aber auch durch eine dünne Folie am Ende der evakuierten Strahlführung des

Beschleunigers an Luft ausgeführt werden [93]. Das Hauptanwendungsfeld dieser Untersuchungsmöglichkeit ist heute die Kunstgutanalytik gefolgt von Aerosolmessungen an Luftfiltern [94-97].

An einem Analyseplatz des Rossendorfer 5 MV-Tandembeschleunigers [98] befindet sich seit 1985 ein Messaufbau mit externem Protonenstrahl [99] (Abb. 3.1). In einer simultanen Messung können hier die Methoden PIXE, PIGE, RBS kombiniert werden. Die Protonen verlassen das Vakuum-Strahlrohr durch eine 2 μm dicke HAVAR-Folie¹ und bewegen sich durch eine Düse, an die die Detektoren angekoppelt sind. Nach einer Wegstrecke von 34 mm hinter der Folie treffen die Protonen auf das Untersuchungsobjekt. Im von der Düse umschlossenen Volumen wird die Luft durch einen kontinuierlichen Helium-Gasstrom verdrängt. Das Arbeiten in „He-Atmosphäre“ bietet folgende Vorteile:

- Energieverlust und Energiestraggling der Protonen sowie die Strahldivergenz auf dem Weg von der Folie zum Objekt sind in He kleiner als in Luft.
- Schwächung niederenergetischer Röntgenstrahlung, emittiert von leichten Elementen, ist deutlich geringer.
- Röntgenstrahlung von Argon in der Luft (Ar-K α : 2.958 keV) wird vermieden.
- Bessere Wärmeabfuhr durch den Gasstrom schützt besonders wärmeempfindliche Objekte vor Schädigung.

Abweichend zum früher verwendeten Messaufbau [100, 101], der vor allem zur Untersuchung von Gemälden, Papieren und anderer flacher Objekte genutzt wurde, befindet sich der Germanium-Detektor zum Nachweis der Gamma-Strahlung nicht mehr hinter dem Objekt in Strahlrichtung, sondern wie Abb. 3.1 zeigt, unter 128° in Rückwärtsrichtung.

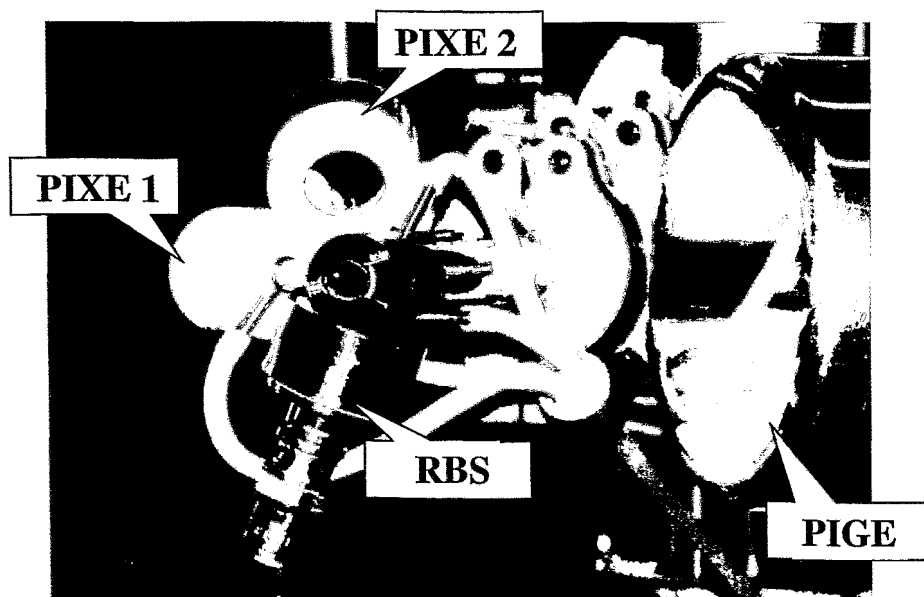


Abb. 3.1: Experimentaufbau „Externer Protonenstrahl“. Im Vordergrund: Austrittsdüse mit den vier Detektoren. Sichtbar sind auch die Zuleitungen für die „Helium-Spülung“. Das Untersuchungsobjekt wird unmittelbar vor der Öffnung der Austrittsdüse positioniert.

¹ HAVAR ist eine Metalllegierung bestehend aus Co, Cr, Fe, Ni, W, Mo, Mn.

Die seitliche Öffnung der Edelstahldüse, durch die emittierte Gamma-Strahlung den Ge-Detektor erreicht, wird durch die 1.5 mm dicke innere Kohlenstoffauskleidung der Düse verschlossen. Ein Entweichen des Heliums wird damit ausgeschlossen. Die Gammastrahlung mit Energien von einigen hundert bis zu einigen tausend keV durchdringt dieses Fenster ungehindert. Die Kohlenstoffauskleidung unterdrückt auch die Erzeugung parasitärer Röntgenstrahlung vom Edelstahl durch gestreute Protonen. Die Düse ist so konstruiert, dass der Weg der Protonen außerhalb des Vakuums minimal ist und alle Detektoren so nah wie möglich am Ort der Messung positioniert werden können. Damit werden optimale Strahleigenschaften (Energietragglung und Strahldivergenz) gesichert und gleichzeitig die maximal möglichen Raumwinkel für alle Detektoren erreicht. Letzteres ist ausschlaggebend für Messungen mit guter Statistik bei minimaler Belastung des Objektes.

Für quantitative Analysen mit externen Ionenstrahlen werden zur Bestimmung der Anzahl eingeschossener Ionen verschiedene Methoden empfohlen [102-104]. Das Rossendorfer Experiment nutzt einen „beam chopper“ im Vakuum [105], welcher unmittelbar vor der Strahlaustrittsfolie installiert ist. Drei Tantal-Stäbe rotieren so, dass sie in regelmäßigen Abständen kurzzeitig vom Ionenstrahl getroffen werden. Die Zahl der an ihnen rückgestreuten Protonen ist dann ein Maß für die Teilchendichte im Ionenstrahl. Der entsprechende Strom am Ort des Objektes kann mit Hilfe eines externen Faradaybechers kalibriert werden. Für die Bestimmung relativer Elementkonzentrationen ist die genaue Messung der Gesamtladung nicht erforderlich. Sie dient dann zur Einstellung und Kontrolle der Messbedingungen, d. h. zur Gewährleistung vertretbarer Ionenfluenzen bei der Untersuchung empfindlicher Materialien wie Malschichten, Papier, Porzellan o. ä. (siehe auch Kap. 4.4).

3.2 Zusammensetzungsanalyse mit MeV-Ionen

Die Wechselwirkung des eingeschossenen Protons mit den Atomen des Objektes liefert Informationen über Art und Anzahl der vorhandenen Atome sowie ihre Verteilung in dem Volumen, aus dem Ergebnisse dieser Wechselwirkung detektiert werden können. In der vorliegenden Arbeit werden drei Methoden angewandt: PIXE (Partical Induced X-ray Emission), PIGE (Partical Induced Gamma-ray Emission) und RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Allgemein ergibt sich folgendes Bild: Das Proton dringt in den Festkörper ein. Aufgrund seiner Energie im MeV-Bereich wird es zunächst kaum bis gar nicht aus seiner Richtung abgelenkt, verliert aber beim Durchgang durch die Materie Energie. Das Proton wird auf seinem Weg im Material abgebremst. Maßgeblich dafür sind unelastische Stöße mit den Elektronen der Targetatome (elektronischer Energieverlust) und elastische Stöße mit den Atomkernen des Festkörpers (nuklearer Energieverlust) [106]. Beide Effekte, die elektronischen und die nuklearen, sind bei allen Ionenenergien zu beobachten. Ihr jeweiliger Beitrag zum Energieverlust hängt aber stark von der Ionengeschwindigkeit ab (siehe auch Abb. 4.1).

Mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, gegeben durch den Wirkungsquerschnitt $\sigma_i(x)$, findet in der Tiefe x die Wechselwirkung des Protons mit einem Atom des chemischen Elementes Z_i statt. Dabei kann es sich um Coulomb-Wechselwirkung mit den Targetatomen oder um Auslösung von Kernreaktionen an den Atomkernen handeln. Je nach Art der Wechselwirkung können dabei u. a. Röntgen- oder Gamma-Strahlung erzeugt und die Protonen gestreut werden. Um diese Quanten und Teilchen registrieren zu können, müssen sie den Festkörper wieder verlassen. Dabei werden sie vom zu analysierenden Material durch

Absorption oder Bremsung beeinflusst. Die emittierten Photonen oder Teilchen werden unter definierten Raumwinkel mit geeigneten Detektoren spektroskopiert.

3.2.1 PIXE

PIXE [107] beruht auf einem Mehrstufenprozess: Das einfallende geladene Teilchen ionisiert ein Targetatom durch Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale. Bei der prompten Auffüllung der Vakanz durch ein Elektron einer äußeren Schale wird freiwerdende Energie in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Die Energie der Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und damit charakteristisch für das Targetatom. Die Röntgenstrahlung wird mittels Si(Li) Halbleiter-Detektoren nachgewiesen. Das in Abb. 3.2 gezeigte Röntgenspektrum demonstriert die Möglichkeiten der Multielementanalyse. Vorteil der PIXE gegenüber der durch Elektronen induzierten Röntgenemission ist der wesentlich geringere Bremsstrahlungsuntergrund. Mit PIXE wird deshalb eine höhere Nachweisempfindlichkeit (im Bereich von einem bis einigen ppm) erreicht, was die Methode zur Spurenelementanalyse geeignet macht [108-110].

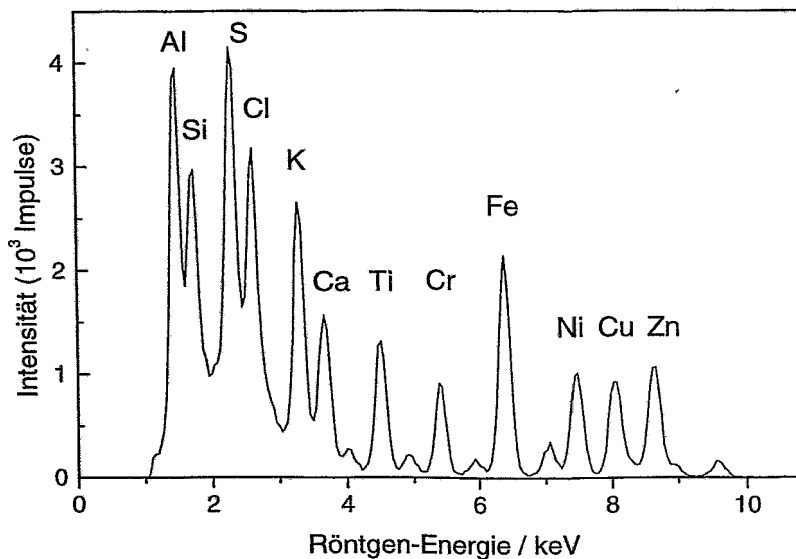


Abb. 3.2: PIXE-Spektrum vom „Papier-Standard“ ROX97-1. Das mit Metallsalzlösungen getränkte Papier wird zur relativen Kalibrierung der spektralen Effektivität von Si(Li)-Detektoren eingesetzt [111-112]. Im Spektrum sind die Röntgenlinien der $K\alpha$ -Strahlung von den chemischen Elementen gekennzeichnet.

Aus der Intensität der charakteristischen Röntgenlinien kann man die Konzentration der Elemente bestimmen. Bei der quantitativen Analyse eines dicken Targets (Hier werden die Ionen vollständig gestoppt.) sind sowohl der Energieverlust der Protonen als auch die Absorption der Röntgenstrahlung aus der Tiefe des Materials zu beachten. Für eine homogen verteilte Menge von Atomen der Sorte i mit der Teilchenzahldichte N_i registriert ein Detektor mit dem Raumwinkel Ω im Winkel θ zur Probennormale eine Intensität Y_i der charakteristischen Röntgenstrahlung:

$$Y_i(E_p) = N_p \cdot N_i \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon(E_x) \cdot \int_{R(E_p)} \sigma(E_p(x)) \cdot e^{-\frac{\mu x}{\cos\theta}} dx \quad (3.1)$$

N_p ist die Zahl der eingeschossenen Protonen und ε die Nachweeffektivität des Detektors für Röntgenstrahlung der Energie E_x . Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung der Röntgenstrahlung $\sigma(E_p(x))$ hängt von der Energie der Protonen in der entsprechenden Tiefe x ab. Abb. 3.3 zeigt die Abnahme der Erzeugungswahrscheinlichkeit mit kleiner werdender Protonenenergie. Die Exponentialfunktion in obiger Gleichung beschreibt die Schwächung der in der Tiefe x erzeugten Röntgenstrahlung beim Durchdringen der Strecke $x/\cos\theta$ (Austrittsweg) im Analysenmaterial. Diese Schwächung resultiert aus Streuung und Absorption der Photonen. Beide Anteile werden im Schwächungskoeffizienten μ zusammengefasst. Die Schwächung hängt von der Energie der Strahlung E_x und der Masse des absorbierenden Mediums ab. In Tabellen (z. B. [83]) wird günstigerweise der Massenschwächungskoeffizient μ/ρ aufgeführt, worin ρ die Dichte des Materials bedeutet. Sind in dem untersuchten Material noch weitere chemische Elemente enthalten, kann deren Röntgenstrahlung u. U. sekundäre Fluoreszenz verursachen. Diese ist dann als zusätzlicher Beitrag zur Intensität Y_i der charakteristischen Röntgenstrahlung (3.1) zu berücksichtigen.

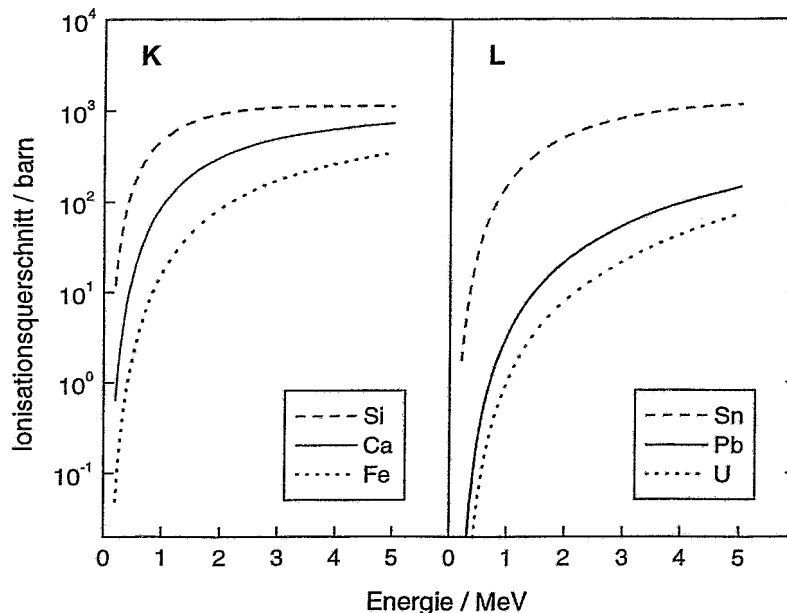


Abb. 3.3: Wirkungsquerschnitte für die Ionisation der K- und L-Schalen: die Zunahme mit wachsender Protonenenergie und die Abnahme mit steigender Ordnungszahl sind ersichtlich [113]. (Werte mit dem Programm GUCSA aus dem Paket GUPIX [114] berechnet.)

Der Energieverlust der eindringenden Protonen und die Absorption der emittierten Röntgenstrahlung bestimmen die Informationstiefe der Methode. Im Falle der silikatischen Materialien ist die Reichweite der Protonen größer als die Tiefe, aus der noch Röntgenstrahlung nach außen dringt. Das gilt vor allem für die Röntgenstrahlung der leichten Elemente Si, K und Ca. Abb. 3.4 zeigt diesen Vergleich für Silizium, Quarz und für ein Kalium-Kalzium-Silikatglas (M3).

Im Falle des Glases M3 gelangt nur noch 10% der in einer Tiefe von 10 μm erzeugten Si-Röntgenstrahlung wieder nach außen. In diesem Schichtdickenbereich ist tatsächlich die Absorption der bestimmende Faktor für die Informationstiefe. Effekte durch die Abnahme der Protonenenergie sind hier zu vernachlässigen. Im Glas M3 beträgt der Energieverlust der

Protonen ($E_p = 4 \text{ MeV}$) auf einem Weg von $10 \mu\text{m}$ ca. 200 keV . Im Energiebereich zwischen 3.5 und 4 MeV ändert sich die Ausbeute an Si-K-Röntgenstrahlung nur um 1.2% .

Bei den typisch verwendeten Protonenenergien² bis zu 4 MeV ist die Methode PIXE vor allem oberflächensensitiv, die Informationstiefe für die Hauptbestandteile in den silikatischen Materialien ist auf ungefähr $10 \mu\text{m}$ beschränkt.

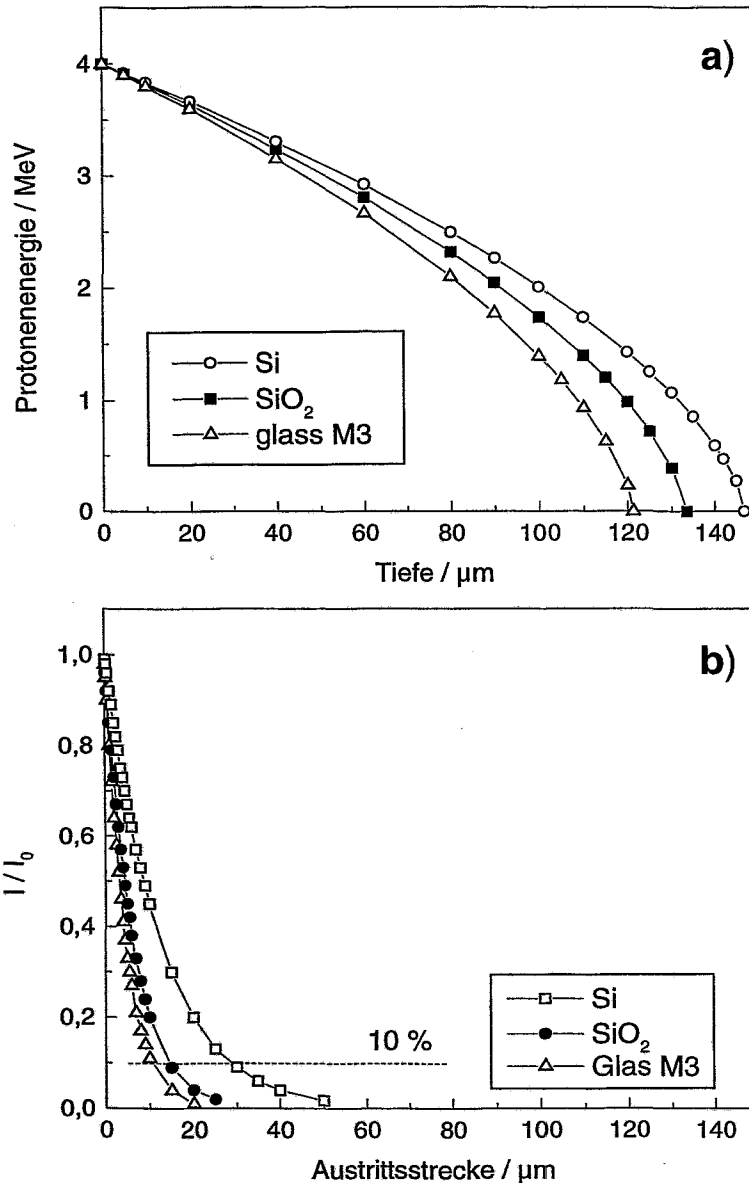


Abb. 3.4: Vergleich der Reichweite von Protonen mit einer Inzidenzenergie von 4.0 MeV mit der Röntgenstrahlungsabsorption in verschiedenen Materialien: Si, Quarz, Glas M3 (60 gew% SiO₂, 15 gew% K₂O, 25 gew% CaO) a): Energie der Protonen in Abhängigkeit von der Tiefe im entsprechenden Material (Rechnung mit TRIM [115]) b): Schwächung der Si-K Röntgenstrahlung beim Durchgang durch das Material.

Für die Spektroskopie der emittierten Röntgenstrahlung werden gewöhnlich energiedispersive Si(Li)-Detektoren eingesetzt. Die Effizienz des Nachweises einer Röntgenstrahlung hängt von

² Die Wahl der Protonenenergie von 4 MeV wird durch eine andere Methode (PIGE) begründet (Kap. 3.2.2).

deren Energie ab und läßt sich in einen geometrischen Anteil (gegeben durch den Raumwinkel) und die innere Effektivität des Detektors aufspalten. Letztere berücksichtigt hauptsächlich alle Absorber vor der Kristalloberfläche und die endliche Dicke des Halbleiterkristalls. Die Absorber (das Beryllium-Eintrittsfenster, die Gold- oder Nickel-Elektrode und eine mögliche Eisschicht) bewirken einen starken Abfall der Nachweiseffizienz im Bereich niedriger Röntgenenergien $E_X < 5 \text{ keV}$. Die Kristalldicke beeinflusst den Nachweis der Strahlung höherer Energie $E_X > 20 \text{ keV}$. Im Bereich zwischen diesen Energien beträgt die Detektoreffizienz nahezu 1. Für den verwendeten Detektor mit Beryllium-Eintrittsfenster einer Dicke von $25.4 \mu\text{m}$ wird der Nachweis auf Elemente mit einer Ordnungszahl $Z_i > 12$ eingeschränkt.

Die Reduzierung von Pile-up Effekten im Spektrum erfordert die Begrenzung der Zählrate des Detektors auf ca. 1000 Impulse/s. Dies kann durch Einstellung des Strahlstromes oder den Einsatz von Blenden und Absorbern zwischen Objekt und Detektor erreicht werden. Das Problem großer Intensitätsunterschiede der charakteristischen Röntgenlinien von Haupt- und Nebenelementen kann durch geeigneter Absorber gelöst werden. Dünne Folien adäquaten Materials werden genutzt, um selektiv die Intensität der Röntgenstrahlung von Hauptkomponenten zu reduzieren [116]. Neben- und Spurenelemente können dann mit großer Genauigkeit nachgewiesen werden. Für die Charakterisierung der silikatischen Materialien mit den Hauptelementen Silizium, Kalium, Kalzium wurde eine Lochblende mit einem Durchmesser von 0.9 mm und kein zusätzlicher Absorber verwendet.

Für die quantitative Auswertung der PIXE-Spektren wurde das Programm-Paket GUPIX [114, 117] genutzt. GUPIX bestimmt die Intensitäten charakteristischer Röntgenlinien in einem Spektrum und berechnet daraus die Konzentration der chemischen Elemente im Target. Zuerst wird ein Modellspektrum für die identifizierten Elemente erzeugt. Das Programm nutzt dazu eine Datenbasis, die neben den Wirkungsquerschnitten für Ionisation, die Fluoreszenz- und Coster-Kroning-Wahrscheinlichkeiten und die relativen Intensitäten der K-, L- und M-Linien enthält. Das Modellspektrum wird an das gemessene Spektrum mit Hilfe der nichtlinearen Methode der kleinsten quadratischen Abweichung angepasst. Dabei werden Einflüsse durch Detektoreffizienz, Absorber und der Matrix berücksichtigt. Bei der Berechnung der Matrixeffekte werden die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation, das Bremsvermögen und die Massenschwächungskoeffizienten für die Röntgenstrahlung einbezogen. Der kontinuierliche Untergrund wird im Modellspektrum nicht simuliert. Die sich stetig ändernden Untergrundkomponenten werden mit Hilfe eines einfachen digitalen Filters aus dem gemessenen Spektrum entfernt. Das Modellspektrum wird dann mit der Fitprozedur durch Variation der Zusammensetzung des Target-Modells an die gefilterten Daten angepasst [117]. Die ermittelten Intensitäten der Röntgenlinien Y_i können in der Standardisierungsprozedur in absolute Konzentrationen der Elemente C_i umgerechnet werden [118]. Dabei sind sowohl die Matrixeffekte (Einfluss der anderen chemischen Elemente auf die Intensität Y_i) als auch alle Aspekte des Detektionssystems (spektrale Effizienz, Raumwinkel, Ladungsmessung, Absorption durch Filter) zu berücksichtigen. Im Programm GUPIX wird dabei ein Faktor H eingeführt, der das Produkt aus Raumwinkel und einem Proportionalitätsfaktor für die Ladungsbestimmung ist. Der Wert des Faktors H kann durch Messungen an Standards bestimmt werden.

Für die erste Auswertung und Beurteilung der durch Auslaugung hervorgerufenen Veränderung der Glasoberfläche werden die Intensitäten der Röntgenlinien einzelner Elemente, d. h. die Flächeninhalte der Röntgenpeaks genutzt. Gibt es beim Vergleich zweier Glasproben Konzentrationsunterschiede dieser Elemente (im oberflächennahen Bereich), so äußert sich das im Röntgenspektrum durch Variation der relativen Intensitätsverhältnisse.

3.2.2 PIGE

Bei der PIGE [119] wird im Gegensatz zur PIXE die Reaktion des Ions mit dem Kern eines Atoms ausgenutzt. Bei der Kernreaktion kommt es kurzzeitig zur Bildung eines angeregten „Compound-Kernes“, der sich bei gleichzeitiger Emission von Gammastrahlung abregt. PIGE berücksichtigt die prompte Emission, d. h. die γ -Strahlung wird während des Ionenbeschusses detektiert (im Unterschied zur Nuklearen Aktivierungsanalyse). Die Energie der emittierten Strahlung ist charakteristisch für den sich abregenden Atomkern des zu analysierenden chemischen Elementes (genauer: des beteiligten Isotops). Besonders die mit der PIXE nur schwer oder gar nicht zugänglichen Elemente kleiner Ordnungszahl können mittels PIGE nachgewiesen werden:

B, F, N, Na, Mg, Al, Si, S, P.

Die für die Glasanalyse interessanten protoneninduzierten Reaktionen sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Ausgewählte Kernreaktionen, ausgelöst durch Protonen, mit der charakteristischen Energie der γ -Strahlung und den absoluten Ausbeuten für eine Protonenenergie von $E_p=3.8$ MeV (nach [120, 121])

Z_i	Reaktion	E_γ / MeV	Ausbeute ($E_p=3.8$ MeV) $N_\gamma/\mu\text{C}\cdot\text{sr}$
5	$^{10}\text{B} (p, \alpha\gamma)^7\text{Be}$	0.429	$8.3 \cdot 10^6$
	$^{10}\text{B} (p, p'\gamma)^{10}\text{B}$	0.718	$2.6 \cdot 10^6$
	$^{11}\text{B} (p, p'\gamma)^{11}\text{B}$	2.125	$1.3 \cdot 10^7$
11	$^{23}\text{Na} (p, p'\gamma)^{23}\text{Na}$	0.440	$1.6 \cdot 10^7$
12	$^{24}\text{Mg} (p, p'\gamma)^{24}\text{Mg}$	1.369	$5.1 \cdot 10^6$
13	$^{27}\text{Al} (p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$	1.014	$1.1 \cdot 10^7$
14	$^{28}\text{Si} (p, p'\gamma)^{28}\text{Si}$	1.779	$7.2 \cdot 10^6$

Die Wirkungsquerschnitte für die hier betrachteten Kernreaktionen sind im allgemeinen kleiner als die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation. Demzufolge wird mit der Methode PIGE generell eine geringere Nachweisempfindlichkeit erreicht im Vergleich zur PIXE. Aber die Peaks der charakteristischen Gamma-Strahlung sind meist sehr gut isoliert auf einem geringen Untergrund (vergleiche Abb. 5.2).

Für die quantitative Analyse gilt, dass die Intensität der charakteristischen γ -Strahlung ein Maß für die Konzentration des betreffenden Elementes (Isotopes) ist. Homogene Verteilung der Elemente in einer dicken Probe vorausgesetzt, kann die Konzentration durch Vergleich der Ausbeuten mit einem entsprechenden Standard (st) [122] bestimmt werden:

$$C = \frac{C_{\text{st}} \cdot S \cdot Y}{S_{\text{st}} \cdot Y_{\text{st}}} \quad (3.2)$$

mit C ...Konzentration, S ...Bremsvermögen des Materials, Y ... γ -Strahlungsausbeute (Intensität).

Die Energie der emittierten γ -Strahlung (Tab. 3.1) ist bedeutend größer als die Energie der bei PIXE detektierten Röntgenstrahlung: Energien im MeV-Bereich verglichen mit Energien bis zu einigen 10 keV. Bei einer Einschussenergie der Protonen von 4 MeV liegt deren

Reichweite in einem Festkörper im Bereich von 100 μm . Materialien dieser Dicke werden von der emittierten γ -Strahlung nahezu ungehindert durchdrungen. Demzufolge können Absorptionseffekte im Material bei der PIGE unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden. Die Informationstiefe der Methode wird nur durch den Energieverlust der Protonen bestimmt, da die Wirkungsquerschnitte der Kernreaktionen von der Protonenenergie abhängen. Abb. 3.5 zeigt die drastische Abnahme der γ -Strahlungsausbeute zweier für die Glasuntersuchung wichtiger Reaktionen mit abnehmender Energie des Inzidenzteilchens.

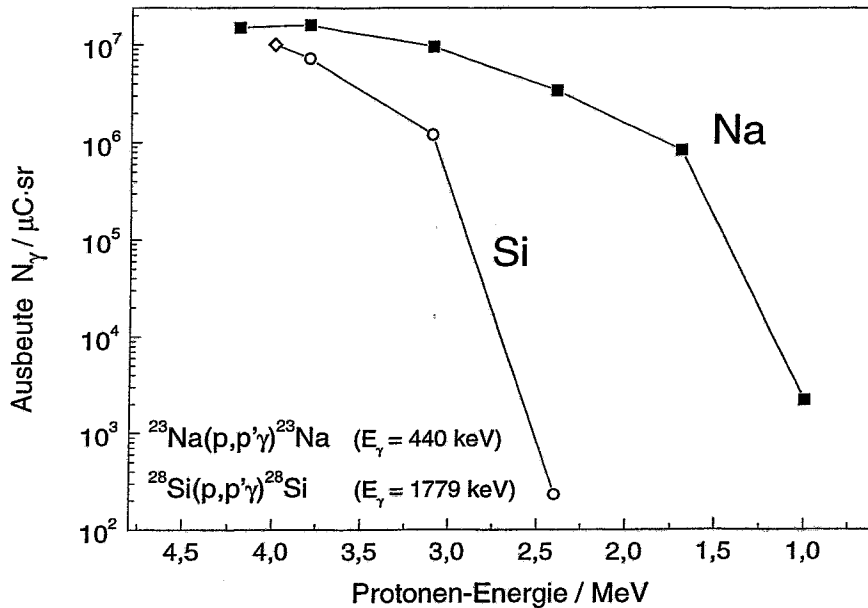


Abb. 3.5: Energieabhängigkeit der γ -Strahlungsausbeute für Si und Na [120, 121]. Angegeben sind die Kernreaktion und die charakteristische Energie der γ -Strahlung.

Im Fall des Si ist bei einer Protonenenergie kleiner 3.0 MeV für die vorliegenden experimentellen Bedingungen (Raumwinkel des Detektors: 0.545 sr, mittlere Ladung: 50 nC) schon die Nachweisgrenze erreicht. Obwohl die Protonen mit einer Energie von 3.85 MeV wesentlich tiefer in das silikatische Material eindringen (siehe Abb. 3.4), ist die Informationstiefe für Si auf 40 μm beschränkt. Abb. 3.6 verdeutlicht, dass eine Erhöhung der Einschussenergie eine deutliche Verbesserung der Informationstiefe bewirkt. Mit einer Energie von 4.4 MeV erreicht man schon fast eine Verdopplung. Für die Ionenstrahlanalysen mit dem externen Protonenstrahl wird die Energie der Protonen trotzdem auf maximal 4.0 MeV begrenzt. Eine Erhöhung der Einschussenergie deutlich über 4 MeV würde auch zur Vergrößerung der Wirkungsquerschnitte unerwünschter Kernreaktionen führen. Das gilt insbesondere für Reaktionen mit Neutronenemission [123]. Dadurch würde wiederum ein zusätzlicher Gamma-Strahlungsuntergrund erzeugt. Aber auch eine Strahlungsgefährdung am Experiment und das Risiko der Aktivierung des Untersuchungsgegenstandes wären die Folge.

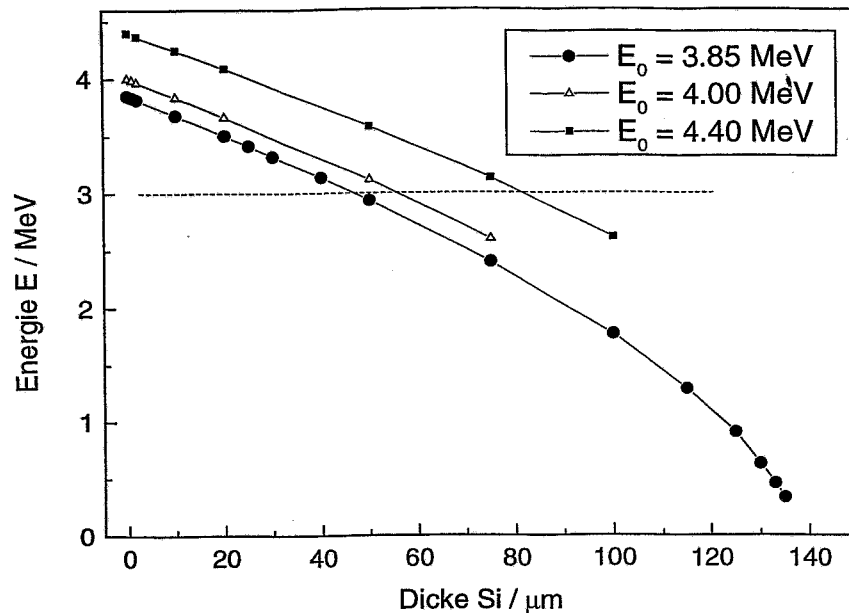


Abb. 3.6: Informationstiefe für den Si-Nachweis mit der PIGE. Dargestellt ist die Protonenenergie in Abhängigkeit von der Tiefe in Silizium für verschiedene Einschussenergien (4.4, 4.0, 3.85 MeV). Die gestrichelte Linie bei 3 MeV kennzeichnet die Energie, bei der die γ -Strahlungsintensität praktisch nicht mehr nachweisbar ist.

3.2.3 RBS

Die RBS gehört heute zu den Standardmethoden der Materialanalyse. Sehr gute Einführungen in Konzept und Technik finden sich in [124-126]. Die Methode basiert auf der elastischen Streuung des eingeschossenen Ions an einem Atomkern des Materials (Abb. 3.7). Detektiert wird die Zahl der rückgestreuten Ionen und deren Energie. Daraus kann die atomare Masse des Stoßpartners, die Konzentration dieses Elementes und dessen Verteilung als Funktion der Materialtiefe bestimmt werden. Besonders geeignet ist die Methode zur Analyse dünner Schichten und zur Bestimmung schwerer Elemente in einem Substrat bestehend aus leichten Elementen.

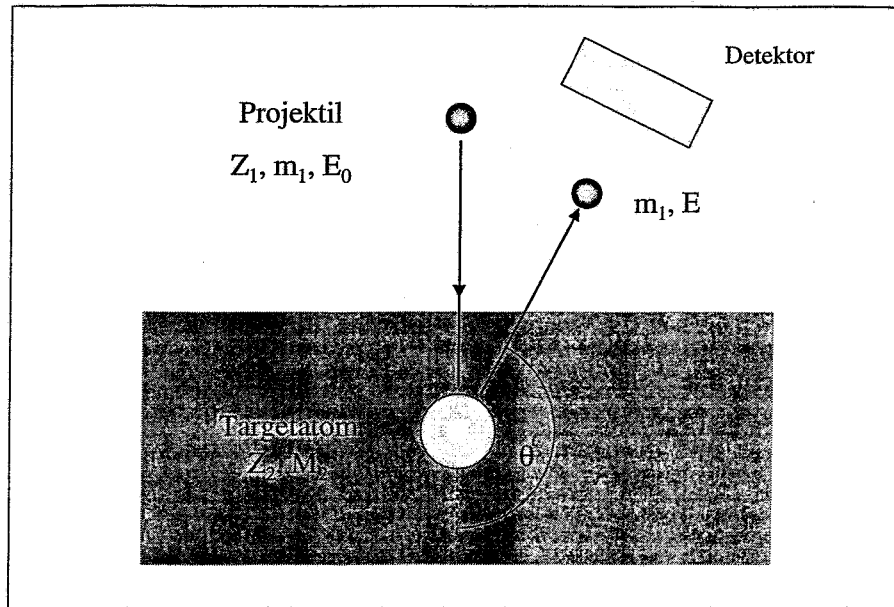


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Messprinzips bei der Rutherford-Rückstreuung

Die Identifikation der Elemente erfolgt über die Kinematik des Stoßprozesses. Das Verhältnis der Ionenenergie vor und nach dem Stoß hängt nur von den Massen der Stoßpartner und dem Streuwinkel ab. Für große Streuwinkel $\theta \sim 180^\circ$ gilt dann für die Energie des gestreuten Ions:

$$E = k \cdot E_0 = \left(\frac{M_2 - m_1}{M_2 + m_1} \right)^2 \cdot E_0 \quad (3.3)$$

Im oberflächennahen Bereich hängt die Energie des gestreuten Ions bei gegebenen experimentellen Bedingungen nur von der Masse des Targetatoms ab. In diesem Bereich ist der Energieverlust des Ions durch Bremsung klein im Vergleich zur Ionenenergie.

Findet der Stoßprozess nicht an der Oberfläche sondern in einer bestimmten Tiefe im Material statt, verliert das Ion zusätzlich Energie in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung und der Weglänge. Dieser Energieverlust ermöglicht eine Information über die Tiefenverteilung der Elemente.

Die Zahl der rückgestreuten Ionen wird durch den Wirkungsquerschnitt des Stoßprozesses bestimmt und ist proportional zur Flächendichte der Targetatome. Damit ist eine direkte Konzentrationsbestimmung möglich. Im Falle der reinen Coulomb-Streuung (z. B. für einen 2 MeV ⁴He-Strahl und Elemente schwerer als Stickstoff) gilt die bekannte Rutherford-Formel für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4\Theta} \frac{\left(\cos\Theta + \sqrt{1 - (m_1/M_2 \sin\Theta)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - (m_1/M_2 \sin\Theta)^2}} \quad (3.4)$$

in der Z₁ und Z₂ die Ordnungszahlen des Inzidenzions bzw. des Targetatoms, m₁ und M₂ die entsprechenden Massen sind und θ den Streuwinkel angibt [124].

RBS mit Protonen hat den Vorteil der Kombinationsmöglichkeit mit den Methoden PIXE und PIGE. Die drei Ionenstrahlmethoden können in einer Messung simultan angewandt werden.

Bei der RBS mit Protonen erreicht man allerdings nicht die Rückstreuerausbeuten und die Auflösung wie für He-Ionen. Letztere ist für die Mehrzahl der Objekte auch nicht erforderlich. Aus der Protonenenergie von 4 MeV folgt eine weitere Besonderheit für die Rückstreuung an Elementen kleiner Ordnungszahl. In dem Fall gilt der Rutherford-Querschnitt (Gleichung 3.4) nicht mehr. Es werden für diese Elemente viel größere Rückstreuerausbeuten beobachtet. Die Abweichung wird durch kurzreichweitige Kernkräfte verursacht [125]. Abb. 3.8 zeigt für verschiedene Ionenstrahlen die Grenzen zwischen dem Rutherford- und dem Nicht-Rutherford-Verhalten. Aus der Darstellung kann man für jedes Targetatom ablesen, ab welcher Projektilenergie der Wirkungsquerschnitt um mehr als 4% vom Rutherford-Querschnitt abweicht. Auch für Elemente mittlerer Ordnungszahl ($Z < 40$) ergeben sich bei Protonenenergien von 4 MeV schon Abweichungen vom Rutherford-Querschnitt. Besonders drastisch werden diese aber für die leichten Elemente Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff. In Abb. 3.9 ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Protonen an Sauerstoff und die Abweichung vom Rutherford-Querschnitt dargestellt. Bei einer Protonenenergie von 4 MeV ist der Wirkungsquerschnitt ungefähr um den Faktor 20 größer verglichen mit dem Rutherford-Querschnitt.

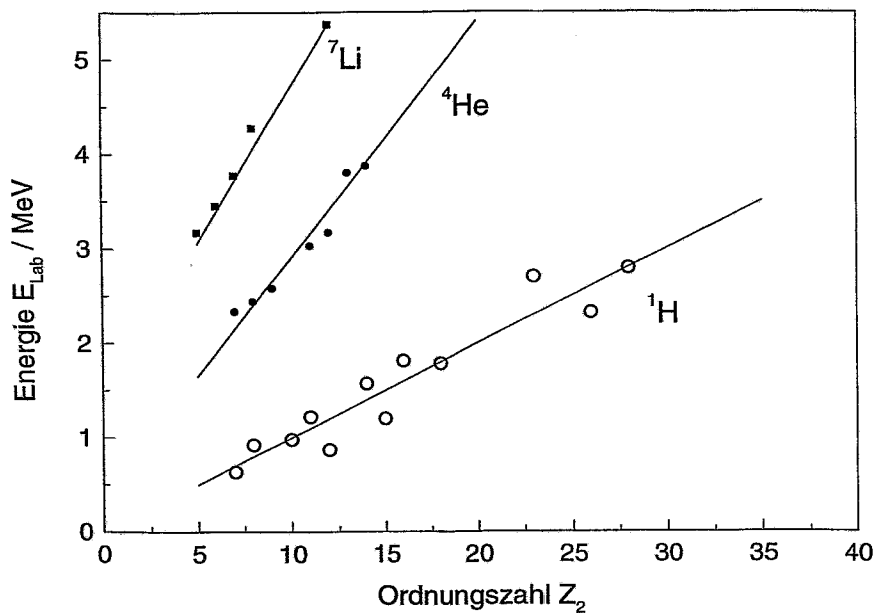


Abb. 3.8: Projektilenergie (im Laborsystem), ab welcher der Rückstreuquerschnitt um 4% vom Rutherford-Querschnitt abweicht (für $160^\circ > \theta > 180^\circ$), in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Targetatoms Z_2 für ${}^1\text{H}$, ${}^4\text{He}$ und ${}^7\text{Li}$ Ionen (nach [125])

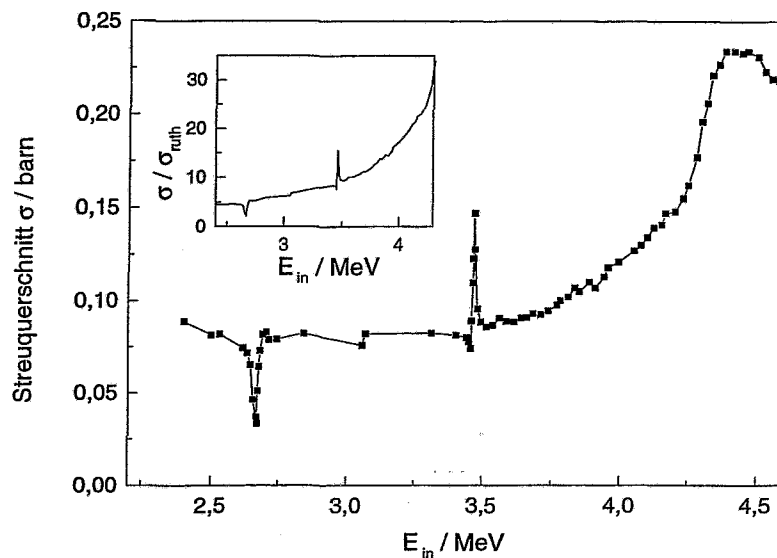


Abb. 3.9: Wirkungsquerschnitt für die Rückstreuung von Protonen an Sauerstoff im Energiebereich von 2.4 bis 4.6 MeV (Streuwinkel 138.361° , damit ähnlich den vorliegenden experimentellen Bedingungen von 135°). Der Einschub verdeutlicht die Abweichung vom Rutherford-Querschnitt, dargestellt ist das Verhältnis des tatsächlichen Wirkungsquerschnitts σ zum Rutherford-Querschnitt σ_{ruth} (Daten: [127]).

Die erhöhten Wirkungsquerschnitte für die Streuung an leichten Elementen verbessert deren Nachweismöglichkeiten mit der Methode RBS. Auch für die externe RBS resultieren aus der Messung in Helium-Atmosphäre Vorteile [128]. Die Minimierung des Straggling der Strahlteilchen führt zu einer Verbesserung der Massenauflösung. Eine Streuung der Protonen an O und N im Luft-Volumen vor der Probe und somit ein zusätzlicher Untergrund im Spektrum werden vermieden. Diese leichten Elemente können dann, auch wenn sie nur in kleinen Mengen im Target enthalten sind, durch RBS nachgewiesen werden.

3.3 Kombination der Ionenstrahlmethoden

Für die Kombination und simultane Anwendung der oben beschriebenen Ionenstrahlmethoden am externen Protonenstrahl ergeben sich für die hier vorgestellten Messungen folgende experimentelle Bedingungen:

1. Der Protonenstrahl:

Protonenenergie (im Vakuum)	$E_p = 4.0 \text{ MeV}$
Dicke der Austrittsfolie (Havar):	$2 \mu\text{m}$
Abstand Folie – Objekt:	34 mm
Helium-Fluss	3 l/min
Protonenenergie auf Objekt-Oberfläche:	3.85 MeV
Strahlstrom:	ca. 200 pA
Messzeit:	2 bis 3 min
Strahldurchmesser:	ca. 1 mm

2. Das Detektionssystem:

	PIXE	PIGE	RBS
Detektor	Si(Li) Ortec 25.4 μm Be Fenster SLP 04160-S	HPGe Canberra 60% Eff. GC 6019	PIPS Canberra
Abstand vom Objekt	30.5 mm (He) + 6 μm Mylar + 2.6 mm Luft	84 mm	21 mm
Winkel zw. Probennormale u. Detektor	46°	52°	45°
Helium-Atmosphäre	Ja	Nein	Ja
Detektorfläche	12 mm ²	Ø 70 mm	100 mm ²
Absorber/Blenden	Ø 0.9 mm ohne Absorber	Ohne	Ø 2 mm

Durch die Kombination der Methoden PIXE und PIGE wird die simultane Identifizierung aller im silikatischen Material vorhandenen chemischen Elemente mit Ausnahme von Sauerstoff und Wasserstoff ermöglicht. Die Methode RBS sollte neben dem besonders guten Nachweis der leichten Elemente, wie z. B. Sauerstoff, Aussagen über eine Schichtstruktur an der Oberfläche liefern. Der Nachweis des Elementes Wasserstoff ist mit einem Protonenstrahl nicht möglich.

3.4 Zusammensetzung der Modellgläser

Die systematischen Untersuchungen zum Nachweis einer Oberflächen-Korrosionsschicht und ihres Einflusses auf das analytische Resultat der Ionenstrahlmethoden wurden an ausgesuchten Modellgläsern durchgeführt. Wegen ihrer Empfindlichkeit für Korrosionseffekte galt das besondere Interesse den Kalium-Kalzium-Silikatgläsern. Entsprechend der Kriterien für die chemische Beständigkeit eines Glases (siehe Kap. 2.3) wurden Gläser mit relativ geringem SiO₂-Gehalt und gleichzeitig hohem Gehalt an Netzwerkwandlern K₂O und CaO ausgewählt. Auch das Verhältnis zwischen dem Flussmittel K₂O und dem Stabilisator CaO wurde variiert (vergl. Glas M1 und M3). Für das Modellglas M1 wurde der Einfluss von zwei weiteren Komponenten untersucht. Im Glas M1-P wurde der Anteil der Netzwerkbildner durch Erhöhung des Gehaltes an P₂O₅ vergrößert. Im Glas M1-Cu ist zusätzlich eine färbenden Metallkomponente, das CuO, enthalten. Tab. 3.2 gibt die Zusammensetzung der Modellgläser wieder.

Tab. 3.2: Zusammensetzung der Modellgläser (Sollwerte in gew%)

	M3	M1	M1-P	M1-Cu
SiO ₂	60.0	48.0	48.0	48.0
K ₂ O	15.0	25.5	25.5	25.5
CaO	25.0	15.0	15.0	15.0
Na ₂ O	-	3.0	3.0	-
MgO	-	3.0	-	3.0
Al ₂ O ₃	-	1.5	-	1.5
P ₂ O ₅	-	4.0	8.5	-
CuO	-	-	-	7.0

Die Modellgläser sind in ihrer chemischen Zusammensetzung den Holzascheggläsern des Mittelalters ähnlich. Die Gläser M1 und M3 wurden schon für zahlreiche Untersuchungen des Korrosionsverhaltens mittelalterlicher Gläser verwendet [129-132], die Gläser M1-P und M1-Cu wurden für diese Arbeit hergestellt [133].

Als Reaktion auf aktuelle Fragestellungen der Schädigung von Email-Kunstwerken [73] wurden parallel zu den Modellgläsern auch Emails in das Programm einbezogen. Korrosionsanfälligkeit und Verlust der Haftung transluzider Emailsichten gefährden die Pretiosen aus der Zeit des Barocks in der Sammlung des Grünen Gewölbes, Dresden [134]. Tab. 3.3 zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Modellemails, die den historischen Vorbildern entspricht (GM2: grünes Email aus der Figurengruppe des Großmogul, DS8: blaues Email der Dinglinger-Schale) [66]. Es handelt sich um stark gefärbte Natrium-Silikatgläser. Die größten Schäden sind in den letzten Jahrzehnten an dem transluzid grünen Email beobachtet worden. Das Ablösen kleiner Emailsollen führt zu einem großflächigen Verlust und Einbußen in der farblichen Vielfalt [134].

Tab. 3.3: Zusammensetzung der Modellemails GM2 und DS8 (Angaben in gew%, nach [66])

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CuO	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	SO ₂	Cl
GM2	61.6	18.9	2.9	2.6	0.5	0.8	7.8	0.3	3.9	-	0.7	0.6
DS8	67.2	21.6	2.7	0.6	-	0.7	2.7	-	0.7	0.7	0.9	0.8

3.5 Probenpräparation

Die Modellgläser und -emails wurden im Fraunhofer-Institut für Silikatforschung Würzburg bzw. in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin hergestellt. Die im stöchiometrischen Verhältnis gemischten Oxide und Carbonate wurden in einem Platintiegel

einige Stunden bei 1400 – 1500 °C geschmolzen, in vorgewärmte Eisenformen gegossen und im Temperofen bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden aus dem Rohglas die gewünschten Quader von ungefähr $10 \cdot 10 \cdot 5 \text{ mm}^3$ geschnitten [135]. Eine Oberfläche dieser Quader wurde dann mit SiC-Schleifpapier in mehreren Schritten (Körnung von 600 bis 4000) geschliffen und nass poliert. Im letzten Polierschritt wurde Isopropanol anstelle von Wasser verwendet, um einen korrosiven Angriff, d. h. ein Auslaugen der Glaskomponenten aus der frisch erzeugten Glasoberfläche zu verhindern. Vom Glastyp M1 wurden zusätzlich auch Glasscheiben ($25 \cdot 25 \cdot 3 \text{ mm}^3$) mit einer feuerpolierten Oberfläche verwendet. Diese wurden nach einer Standardprozedur für Glassensoren präpariert [136, 130].

Wie im Kap. 2.3 beschrieben, findet die Auslaugung als ein Teil der Glaskorrosion im sauren Medium, bei pH-Werten kleiner 8,5, statt. Die bei der natürlichen Verwitterung ablaufenden Vorgänge können im Labor durch verdünnte Säurelösungen simuliert werden [137]. Liegt das Glas in einer solchen Lösung, können die Ionenaustauschprozesse ablaufen und eine Gelschicht entsteht an der Glasoberfläche. Für die Erzeugung ausgelaugter Schichten auf dem Modellglas M3 wurden Salzsäure (HCl) und Schwefelsäure (H₂SO₄) bereits erfolgreich verwendet [138]. In einer 0.1 n HCl-Lösung findet die Auslaugung von K und Ca aus dem Glas M3 statt. Es entsteht eine an diesen Elementen vollständig verarmte oberflächenschicht mit ebenen Ober- und Grenzflächen. Die Schichtdicke dieser ausgelaugten Zone ist von der Zeit abhängig, die das Glas in der Lösung liegt. Längere Auslaugzeiten bewirken die Ausbildung dickerer Schichten.

Die Modellgläser vom Typ M1 sind im Vergleich zum Typ M3 durch einen wesentlich geringeren SiO₂-Gehalt (48 gew%) gekennzeichnet. Die künstliche Erzeugung definierter Gelschichten an der Oberfläche von Drei-Komponenten-Systemen (Si-K-Ca) mit einem SiO₂-Gehalt kleiner 60 gew% ist bislang noch nicht gelungen [139]. Das bei der Auslaugung stehenbleibende SiO₂-Netzwerk weist durch die großen Abstände eine sehr geringe Stabilität auf und „zerbricht“ schon bei geringen Schichtdicken. Begünstigend auf die Stabilität der Gelschicht können sich weitere Komponenten im Glas auswirken. Bei den natürlich ablaufenden Verwitterungsprozessen ist eine Gelschichtbildung auch für Gläser vom Typ M1 durchaus zu beobachten, da die Prozesse wesentlich langsamer ablaufen und gleichzeitig der Einbau von Schwefel aus der Atmosphäre in die Gelschicht ein stabilisierender Faktor ist. Mit verdünnter Salzsäure gelang die Erzeugung definierter Schichten auf den Gläsern M1 nicht, wobei auch die Konzentration der Säure keinen Einfluss hatte (siehe Kap. 5.2). Erfolgreich war dagegen die Auslaugung in gepufferter Salzsäurelösung [140, 141]. Die Tris-HCl (Kurzbezeichnung für Tris(hydroxymethyl)-aminomethanhydrochlorid) verhindert ein Ansteigen des pH-Wertes während der Auslaugung durch die in Lösung gehenden Alkali- und Erdalkalitionen des Glases und unterdrückt damit die Netzwerkauflösung. Verwendet wurde eine 1.5 %ige Tris-HCl³ mit einem pH-Wert von 4.5 bis 4.6.

Das Korrosionsverhalten der Modellemails ist im Vergleich zu den Gläsern M1 gerade entgegengesetzt. Durch den hohen SiO₂-Gehalt (61 bzw. 68 gew%) und die beträchtliche Menge von Na₂O (19 bzw. 22 gew%) weisen diese Emails eine hohe chemische Beständigkeit auf, die durch den Zusatz von färbenden Metalloxiden noch weiter erhöht wird. Mit einer verdünnten Säurelösung konnte auf den Oberflächen dieser Emails auch bei sehr langen Versuchszeiten (26 Tage) keine Gelschicht erzeugt werden. Da die Auslaugung ein diffusionskontrollierter Prozess ist, konnte die Schichtbildung durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Erfolgreiche Schichtpräparationen gelangen hier mit 0.01 normaler HCl-Lösung bei einer Temperatur von 70 °C.

Sämtliche Auslaugversuche wurden in einem sog. statischen Experiment durchgeführt. Die Glasprobe kommt dabei in einen Teflon-Becher gefüllt mit ca. 100 ml der entsprechenden

³ Tris-HCl, p.a., Fa. Merck

Säurelösung. Die Flüssigkeit wird während des Versuches nicht bewegt oder erneuert. Um die Beeinflussung der Korrosionskinetik durch die Ansammlung von Reaktionsprodukten in der Lösung beurteilen zu können, wurde die Veränderung des pH-Wertes beobachtet. Nach der vorgesehenen Auslaugdauer wurden die Proben aus der Lösung entnommen, in destilliertem Wasser abgespült und getrocknet. Um definierte Ausgangsbedingungen zu garantieren, wurde auf den Proben unmittelbar vor der chemischen Prozedur eine frische Oberfläche durch Schleifen und Polieren erzeugt. Damit hat eine während der Lagerung stattgefundene Oberflächenveränderung keinen Einfluss auf die Schichtdicke, die in der Auslaugzeit gebildet wird.

Die Messungen mit dem Ionenstrahl wurden unmittelbar im Anschluss an die Präparation durchgeführt.

Für jede Glaszusammensetzung wurde mit dem entsprechenden Verfahren eine Serie von Proben hergestellt, die unterschiedliche Schichtdicken der ausgelaugten Zone aufwiesen. Auf jeder Probe wurden mehrere Ionenstrahl-Messungen an verschiedenen Stellen der Oberfläche durchgeführt, um die Homogenität der Proben bzw. der Schichtsysteme beurteilen zu können.

3.6 Schichtdickenbestimmung

Die Erzeugung von Gelschichten geeigneter Dicke im Auslaugexperiment erfordert die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Auslaugdauer und der entstehenden Dicke der ausgelaugten Zone für die jeweilige Glaszusammensetzung. Dazu wurden die Schichtdicken an ausgesuchten Glasproben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bzw. der Kernreaktionsanalyse (NRA) bestimmt. Mit dem REM können Schichten mit einer Dicke größer als 1 bis 2 μm direkt ausgemessen werden. Dazu müssen nach Einbetten der Gläser in Kunstharz Querschliffe hergestellt werden⁴. Zur Kontrastverbesserung und Vermeidung von Aufladungseffekten im Vakuum sind diese vor der Messung noch mit Gold oder Kohlenstoff zu bedampfen.

Dünnere Schichten bis ca. 4 μm können mit der NRA analysiert werden. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass im Verlauf des Auslaugprozesses Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltige Komponenten in die ausgelaugte Schicht eingebaut werden. Aus dem Wasserstoff-Tiefenprofil läßt sich so die Schichtdicke der Gelschicht direkt ablesen. Das Tiefenprofil wird mit Hilfe der Kernreaktion ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha \gamma){}^{12}\text{C}$ bestimmt. Diese Reaktion ist durch eine scharfe Resonanz in der Anregungsfunktion bei der Energie $E_{\text{res}} = 6.385 \text{ MeV}$ ($\Gamma = 1.8 \text{ keV}$) charakterisiert [142, 143]. Nur wenn die Energie der ${}^{15}\text{N}$ -Ionen der Resonanzenergie entspricht, findet die Kernreaktion mit sehr großem Wirkungsquerschnitt statt. Die Ausbeute an Gamma-Strahlung ist proportional zur Wasserstoff-Konzentration. Bei einer Einschussenergie $E_p > E_{\text{res}}$ verlieren die ${}^{15}\text{N}$ -Ionen zuerst Energie durch Bremsung im Material, bevor sie in einer Tiefe x die Resonanzenergie E_{res} erreichen. Das gemessene Spektrum der Gamma-Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Einschussenergie E_p muss dann umgewandelt werden in die Wasserstoff-Konzentration als Funktion der Materialtiefe. Das Bremsvermögen (dE/dx) der ${}^{15}\text{N}$ -Ionen ist im betrachteten Energiebereich, in der Nähe der Resonanzenergie $E_{\text{res}} = 6.385 \text{ MeV}$, nahezu unabhängig von der Energie. Bei

⁴ Einbettharz und Schleifprozedur sind so auszuwählen, dass die Gelschicht nicht zerstört wird. Probleme können sich durch die geringe Haftung der Schicht am Grundglas ergeben.

homogener Zusammensetzung der Schicht und senkrechtem Einfall ergibt sich die Tiefe, in der die Resonanzreaktion stattfindet:

$$x = \frac{E_p - E_{\text{res}}}{(dE/dx)} \quad (3.5)$$

Die Wasserstoff-Konzentration $n(x)$ ergibt sich aus der Gamma-Strahlungsausbeute $Y(x)$ nach:

$$n(x) = K \cdot Y(x) \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (3.6)$$

wobei die materialunabhängige Konstante K die Wirkungsquerschnitte und die Detektoreffizienz berücksichtigt. Die Konstante K einer Experimentanordnung wird durch Vergleichsmessung eines bekannten Standards mit bekanntem Wasserstoff-Gehalt geeicht.

Das in beide Umrechnungen eingehende Bremsvermögen dE/dx ist materialabhängig. Strenggenommen setzt die Auswertung der Messung die Kenntnis der Zusammensetzung und der Dichte des Materials voraus. Für die hier untersuchten Gelschichten war bekannt, dass im Zuge der Auslaugung die Zusammensetzung und die Dichte der Schicht gegenüber dem Grundglas verändert werden. Das Problem dieser beiden Unbekannten (Wasserstoff-Konzentration und Dichte) wurde durch vergleichende Analysen (NRA, REM) an ein und derselben Glasprobe gelöst. Im REM wurde die absolute Schichtdicke ausgemessen und mittels NRA die für diese Dicke charakteristische Einschussenergie E_p ermittelt. Stickstoff-Ionen der Energie E_p werden in der Schicht so abgebremst, dass sie gerade an der Grenzfläche die Resonanzenergie E_{res} erreichen. Aus o. g. Gleichung (3.5) für die Schichtdicke x errechnet man das Bremsvermögen in der Einheit [eV / nm]. Damit kann man die Messdaten in das gesuchte Wasserstoff-Tiefenprofil umwandeln.

Bei bekannter Zusammensetzung der Schicht (inklusive der Wasserstoff-Konzentration) kann aus den Messdaten auch die Dichte der Schicht bestimmt werden. Mit dem Programm TRIM [115] wird der Energieverlust von Stickstoffionen (^{15}N) im Schichtmaterial bestimmt. Die Inzidenzenergie entspricht der für die Schichtdicke x charakteristischen Energie E_p . Die Dichte wird dann so variiert, dass sich in der gemessenen Tiefe x gerade die Resonanzenergie E_{res} ergibt. Der Wert für die Dichte der Schicht wird später noch für die Aufstellung des Modells für die Gelschicht benötigt.

4 Strahlenschäden im silikatischen Material

Die Wechselwirkungen des Ionenstrahles mit dem Festkörper werden einerseits für die Analyse, die Charakterisierung des Materials, genutzt. Andererseits können die Wechselwirkungen aber auch zu Veränderungen des Materials und seiner Eigenschaften führen. Auf die in vielen Fällen bestehende Notwendigkeit einer zerstörungsfreien Charakterisierung wertvoller Kunstgegenstände und technischer Unikate wurde bereits hingewiesen. Die Eignung der Ionenstrahlanalytischen Methoden dafür soll in diesem Fall bewusst ausgenutzt werden. „Zerstörungsfrei“ heißt dabei, dass durch die Verwendung des externen Ionenstrahls die Notwendigkeit einer Probenahme oder sonstigen Präparation des Untersuchungsobjektes entfällt. „Zerstörungsfrei“ soll aber auch heißen, dass durch die Untersuchung keine Beschädigung oder nachweisbare Veränderung des Objektes hervorgerufen wird. Wie und unter welchen Bedingungen die Ionenstrahlmethoden o. g. Anspruch gerecht werden können, soll in diesem Kapitel beurteilt werden. Zum Gebiet der Ion-Festkörper-Wechselwirkung und den daraus resultierenden Materialveränderungen gibt es zahllose Publikationen, Übersichtsartikel und auch drei Konferenzserien (Ion Beam Modification of Materials, Surface Modification of Materials by Ion Beams, Radiation Effects in Insulators) [144-146].

4.1 Strahleninduzierte Veränderungen in Isolatoren

Das Auftreten sichtbarer Veränderungen ist ein bekannter Effekt bei Ionenstrahl-Untersuchungen im Vakuum und an Luft. Beobachtet wird meist eine Dunkelfärbung der Fläche, die vom Ionenstrahl getroffen wird. Die Erzeugung dieses sogenannten „Strahlflecks“ ist stark materialabhängig. Besonders empfindlich ist weißes Porzellan, gefolgt von Papier, Pergament und Malschichten [147]. Auch im farblosen Glas sind solche Veränderungen zu beobachten.

Die Wechselwirkung des Ionenstrahls mit dem Festkörper führt zu einem Energieverlust der eingeschossenen Ionen. Die Energie wird auf den Festkörper übertragen. Leichte Ionen wie das Proton nicht zu kleiner Energie werden hauptsächlich durch Streuung an Elektronen der Targetatome abgebremst (elektronisches Bremsen). Die Atome werden dabei angeregt oder ionisiert. Seltener kommt es zu Streuung an den Atomkernen des Targets (nukleares Bremsen) [106]. Abb. 4.1 zeigt die beiden Anteile des Bremsvermögens, des Energieverlustes pro Weglänge, für Protonen im Modellglas M3. Die Abbildung verdeutlicht den unterschiedlichen Beitrag beider Prozesse zum Energieverlust und deren Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit.

Unter einem „Strahlenschaden“ wird in der physikalischen Literatur die Verlagerung von Atomen von ihrem angestammten Platz im Material verstanden. Durch den Energieübertrag des eingeschossenen Ions können Atome deplaziert werden. Abhängig von der übertragenen Energie kann das verlagerte Atom seinerseits weitere Atome verlagern (Stosskaskade). Charakteristischer Parameter für diesen Prozess ist die materialabhängige Verlagerungsenergie. Sie ist definiert als die kinetische Energie, die notwendig ist, um ein

Atom oder Ion dauerhaft von seinem ursprünglichen Platz zu entfernen. Die Erzeugung von Defekten dieser Art wird hauptsächlich durch die nuklearen Prozesse verursacht [148].

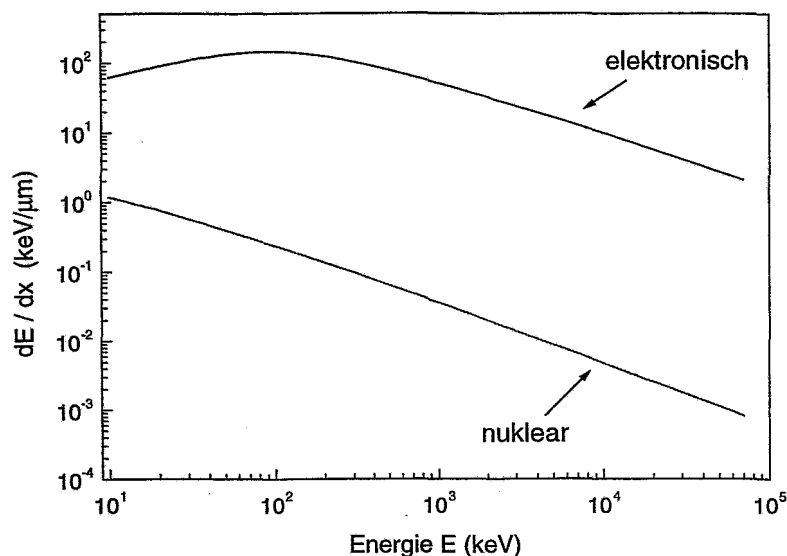


Abb. 4.1: Bremsvermögen von Protonen im Modellglas M3 (Kalium-Kalzium-Silikatglas) aufgeteilt in die nuklearen und elektronischen Prozesse in Abhängigkeit von der Energie der Protonen.

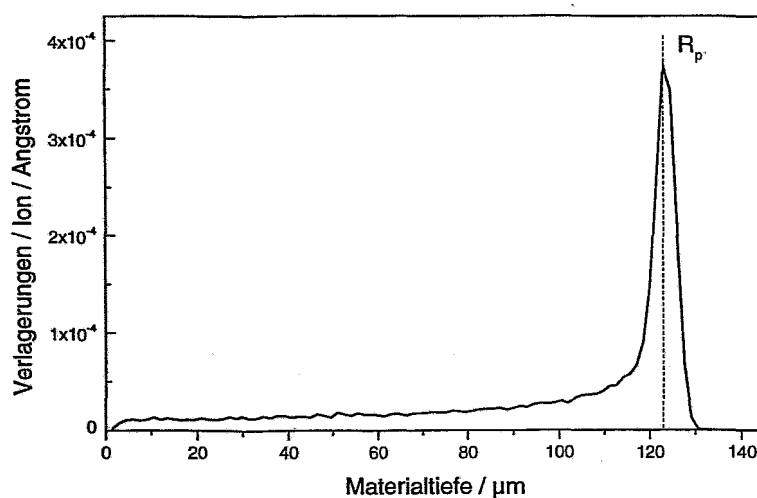


Abb. 4.2: Monte-Carlo-Simulation der Strahlenschäden durch 4 MeV Protonen im Modellglas M3: Zahl der Verlagerungen von Targetatomen pro einfallendes Proton und pro Tiefenintervall. Nach SRIM 2000 [115] beträgt die mittlere Zahl der erzeugten Defekte 46 Vakanz/Ion. Eingetragen ist auch die mittlere projizierte Reichweite R_p der Protonen.

Das leichte Wasserstoff-Ion sollte entsprechend Abb. 4.1 diese Veränderungen vor allem am Ende der Ionenbahn im Material erzeugen, denn dort ist der nukleare Energieverlust am

größten. Abb. 4.2 bestätigt dies im Ergebnis einer Monte-Carlo-Rechnung. Mit dem Programm TRIM [115] wurde der Ionenbeschuss des Modellglases M3 mit 4 MeV Protonen unter Berücksichtigung der vollen Kaskaden simuliert. Gezeigt wird die Zahl der Verlagerungen, die von einem einfallenden Proton pro Tiefenintervall erzeugt werden. Die Mehrheit der Defekte wird im Bereich der Reichweite R_p der Protonen erzeugt.

Den größten Teil ihrer Energie geben die 4 MeV Protonen aber durch elektronische Wechselwirkung (Anregung und Ionisation) ab. In verschiedenen Isolatoren, u. a. auch in Gläsern, sind auch elektronisch angeregte Defekte, Verlagerungen von Targetatomen, zu beobachten.

Der Energieeintrag in einen Isolator wie das Glas kann in Abhängigkeit von Ionenart, Energie, Fluenz und Material zu den verschiedensten Konsequenzen führen, von denen einige der Wesentlichen in Tab. 4.1 aufgeführt sind.

Tab. 4.1: Ionenstrahl-Wechselwirkungen mit einem Isolator-Material (nach [149])

nuklear (Impuls-Übertrag)	elektronisch (Ionisation und Anregung)	Ionen-Implantation
Zerstäubung Atomares Mischen (mixing) Defekterzeugung Dekomposition	Elektronen-Loch-Paar Erzeugung Sekundärelektronenemission Lumineszenz Zerstäubung Defekterzeugung Zusammensetzungsänderung	Dotierung Neue Verbindungen oder Phasen

Für Materialveränderungen im Glas durch Ionenstrahlen sind auch für Protonen im hier behandelten Energiebereich zahlreiche Untersuchungen bekannt [150]. Beobachtet werden Änderungen des Volumens, der Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften. Volumenänderungen mit der damit verbundenen Stresserzeugung spielen vor allem bei der Implantation schwererer Ionen eine Rolle [151, 152]. Dagegen kann auch durch Protonenbeschuss die Beweglichkeit einzelner Glasbestandteile deutlich erhöht werden, was zur Ausbildung von Gebieten der Verarmung und Anreicherung dieser Elemente führt [153-155]. In Alkali-Silikat-Gläsern kann so eine Alkali-Migration erreicht werden. Treibende Kraft für die Alkali-Diffusion ist der Aufbau eines internen elektrischen Feldes durch den Beschuss mit geladenen Teilchen. Die lokale Temperaturerhöhung durch den Energieeintrag des Ionenstrahls erhöht zusätzlich noch die Beweglichkeit der Alkali-Atome [156]. Alle bekannten Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass zur Erzeugung dieser Effekte sehr hohe Ionen-Stromdichten erforderlich sind. Veröffentlicht [153] wurden dazu z. B. Resultate für Protonen-Stromdichten von $11.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bzw. $7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Migrationseffekte sollten bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen mit Stromdichten kleiner $0.5 \text{ nA}\cdot\text{mm}^{-2}$ nicht zu beobachten sein. Lokale Effekte durch Verwendung eines kleinen Strahldurchmessers wie bei einem Mikrostrahl [157] sind auch nicht zu erwarten.

Die Energieabgabe der Ionen an den Festkörper kann zu einer deutlichen Erwärmung führen. Eine solche Temperaturerhöhung, zum Teil auch noch lokal begrenzt, kann chemische und morphologische Veränderungen des Materials auslösen. Eine Temperaturerhöhung kann vor allem dann auftreten, wenn es sich um sehr dünne Objekte, wie zum Beispiel Papier, handelt [158]. Bei der Untersuchung der Glasobjekte ist dieser Aspekt sehr gut zu beherrschen und eine Temperaturerhöhung während der Analyse aus folgenden Gründen auszuschließen.

- Die Objekte stellen im Sinne der Ionenreichweite „dicke Proben“ dar, entstehende Wärme kann sofort im Volumen des Materials verteilt werden.

- Der Versuchsaufbau mit dem kontinuierlichen Helium-Gasstrom garantiert eine Kühlung durch erzwungene Konvektion an der Glasoberfläche.
 - Die Geometrie des Versuchsaufbaus ermöglicht das Arbeiten mit kleinen Stromdichten und relativ kurzen Messzeiten, was den Energieeintrag deutlich minimiert. (Die auftretende Energiedichte von ca. $2 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ liegt in der Größenordnung von normalem Sonnenlicht.) Intensität der Sonneneinstrahlung auf die Erde beträgt ca. $1.35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$
- Eine Abschätzung für die Temperaturerhöhung im Glas, die durch den Protonenstrahl während der Messung erzeugt wird, findet sich in Anhang B.

Der Einfluss der Materialveränderung durch Ionenimplantation von Wasserstoff und dessen Einbau in das Glasnetzwerk kann im vorliegenden Fall und speziell bei den gewählten Versuchsbedingungen auch vernachlässigt werden¹.

Der entscheidende, wahrnehmbare Effekt als Folge o. g. Prozesse ist die Änderung der optischen Eigenschaften der Gläser bei der Ionenbestrahlung. Diskutiert werden müssen die optische Absorption, die Thermolumineszenz und die ionenstrahlinduzierte Lumineszenz. Durch die oben beschriebenen Wechselwirkungsprozesse werden im silikatischen Material eine Reihe von Defekten, aufgebrochenen Bindungen, Leerstellen, Elektronen-Loch-Paaren erzeugt. Der primäre Mechanismus der Defekterzeugung ist die Verlagerung eines oder mehrerer Atome durch Impulsübertrag beim ballistischen Stoßprozess. Alternativ dazu kann aber auch die strahleninduzierte elektronische Anregung unter bestimmten Bedingungen zu einer Bewegung des Atoms bzw. des Ions führen. Diese als Radiolyse bezeichneten Prozesse können in verschiedenen Halogeniden und Silikaten, so auch dem SiO_2 -Netzwerk, beobachtet werden [159]. Die Bildung eines Exzitons ist dabei mit einer Si-O-Bindung verknüpft, das Sauerstoffatom bewegt sich zu einem angrenzenden Sauerstoff, bildet dort eine -O-O-Bindung zum nächsten Si-Atom (Abb. 4.3). Ergebnis ist eine Sauerstoff-Leerstelle, die von 2 Elektronen in Form von freien Si-Orbitalen okkupiert wird (E'' -Zentrum). Der Verlust eines Elektrons führt zur Bildung einer planaren $[\text{SiO}_3]$ -Struktur (E' -Zentrum).

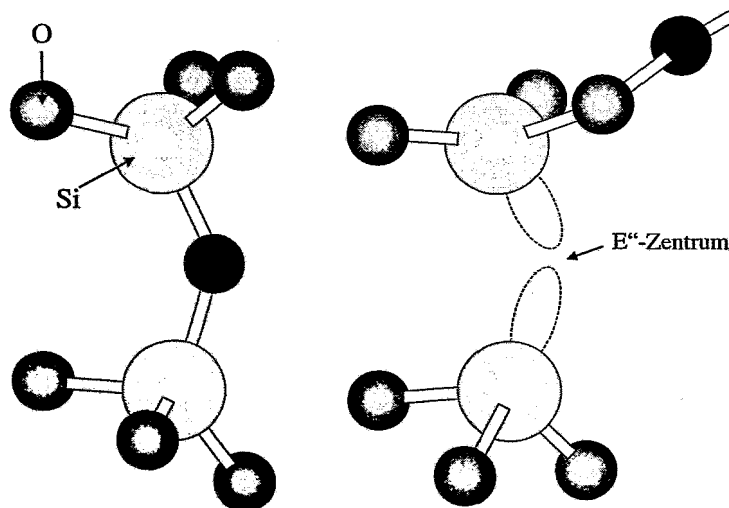
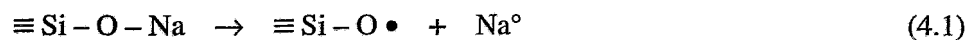


Abb. 4.3: Erzeugung eines Defektes im SiO_2 -Netzwerk durch Radiolyse: Ein Sauerstoffatom (schwarz) wird aus der „Brückenposition“ zwischen zwei Siliziumatomen (linkes Bild) verlagert und bildet mit einem anderen Sauerstoff eine O-O-Bindung (rechts oben). Es entsteht eine Sauerstoff-Leerstelle mit zwei freien Si-Orbitalen (rechtes Bild).

¹ Während der Messung treffen ca. $2.5 \cdot 10^{11}$ Protonen auf eine Fläche von 1 mm^2 . Im Vergleich zur Gesamtteilchenzahl im Tiefenintervall $R_p \sim 140 \mu\text{m}$ von ca. 10^{19} ist die Anzahl der Protonen zu vernachlässigen.

Für die Beschreibung von Defekten, die die optischen Eigenschaften verändern, wird der für kristalline Materialien eingeführte Begriff der Farbzentren verwendet. Ein Farbzentrum ist ein Gitterdefekt, der sichtbares Licht absorbiert. Die Absorption entsteht durch einen elektrischen Dipolübergang zu einem gebundenen, angeregten Zustand des Farbzentrums [160]. Die oben beschriebenen Defekte im SiO₂-Netzwerk werden als E''- bzw. E'-Zentren bezeichnet. Je nach Art der Bildung dieser Defekte können verschiedene Varianten von E'-Zentren anhand von geringfügigen Unterschieden der spektralen Eigenschaften unterschieden werden [161]. In komplexeren Gläsern, deren silikatisches Netzwerk auch noch Alkali- und Erdalkalioxide als Netzwerkwandler enthält, ist die Rate der Defekterzeugung um 1 bis 3 Größenordnungen höher. Ursache dafür ist die größere Zahl von Trap-Zentren für Elektronen und Leerstellen [162, 163]. Zusätzlich zu den E-Zentren werden zwei Arten von Trennstellen-Sauerstoff-Lochzentren (s. g. HC-Zentren, NBOHC: non-bridging-oxygen hole center) gefunden [164].



Die Bildung dieser Zentren stellt man sich so vor, dass ein freies Loch an einer Trennstelle $\equiv \text{Si} - \text{O} \text{Na}^+$ eingefangen wird, das Alkaliion Na^+ damit frei wird und zu einem getrappten Elektron diffundieren kann, welches dadurch stabilisiert wird [162].

Die Existenz von Defekten im Glas, die zu oben beschriebenen Farbzentren führen, kann durch die Änderung der spektroskopischen Materialeigenschaften nachgewiesen werden [165]. Dazu zählen die Änderung der optischen Absorption und der Thermolumineszenz, sowie die Ionenstrahlinduzierte Lumineszenz [166]. Die Lumineszenz, ein blaues Leuchten von SiO₂ während der Ionenbestrahlung, ist ebenfalls verbunden mit den E'-Defektzentren. Angeregte Zustände im Ionenbestrahlten Quarz können mit der Thermolumineszenz nachgewiesen werden [150].

Farbzentren, die durch Ionenbeschuss erzeugt wurden, können durch geeignete Energiezufuhr, z. B. Erwärmung, leicht rekombinieren [161, 164]. Die Ausheilung von Punktdefekten führt zu einer Rückbildung der optischen Veränderungen hauptsächlich bei Temperaturen über 473 K.

4.2 Phänomenologische Beschreibung

Für die gezielte Erzeugung strahleninduzierter Defekte, die durch ihre optischen Veränderungen zu beobachten sind, wurden drei Modellgläser unterschiedlicher Materialzusammensetzung ausgewählt: die Kalium-Kalzium-Silikatgläser M1 und M3 (genaue Zusammensetzung siehe Kap. 3) sowie ein Natrium-Silikatglas OT². Zum Vergleich wurden auch noch zwei andere Materialien, weißes Porzellan und Natriumchlorid, untersucht, da auch für diese eine hohe Empfindlichkeit für die Erzeugung sichtbarer Veränderungen durch Ionenbeschuss bekannt ist.

Experimente wurden an Luft und im Vakuum nur mit Protonen durchgeführt, wobei der Einfluss der Protonenenergie und der Fluenz untersucht wurde.

² OT: Mikroskopglas (Objektträger-Glas), hergestellt im VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau: 70-73% SiO₂, 12-15% Na₂O, 8-10% CaO, 1-3% MgO, 1% Al₂O₃.

In allen drei Materialien, den Gläsern, dem Porzellan und dem NaCl-Kristall, konnte mittels Protonen eine Verfärbung der beschossenen Fläche erreicht werden. Die Intensität hing schon bei subjektiver Einschätzung sehr stark vom Material ab und reichte von einem hellen Braun bis Schwarz. Eine erste Frage bestand darin, wo die Verfärbung lokalisiert ist. Abb. 4.4 zeigt einen Querschliff senkrecht durch das Gebiet einer mit 4 MeV Protonen im Glas erzeugten Verfärbung. Für alle untersuchten Materialarten wurde gefunden, dass die Verfärbung entlang der gesamten Ionenbahn entsteht. Auch die laterale Ausdehnung ist auf die Fläche begrenzt, die von den eingeschossenen Protonen getroffen wird. Die Dicke der verfärbten Schicht betrug $125\ \mu\text{m}$ und stimmt exakt mit der berechneten Reichweite der Protonen im Material überein.

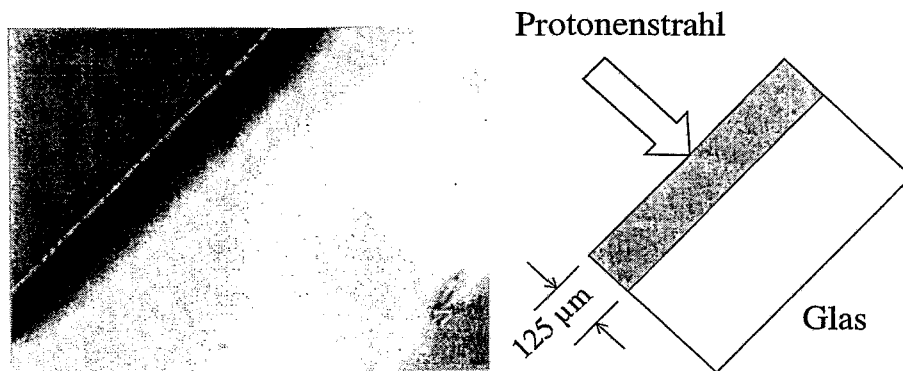


Abb. 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs senkrecht zu einem „Strahlfleck“, erzeugt mit 4 MeV Protonen im Natrium-Silikatglas OT. Das Schema (rechts) zeigt die Lage des verfärbten Gebietes relativ zum Protonenstrahl und die Tiefe des Gebietes, welche mit der Ionenreichweite übereinstimmt.

Diese Beobachtung wurde bestätigt durch Bestrahlung des Glases mit einer deutlich höheren Protonenenergie von $63\ \text{MeV}^3$. Wegen der großen Reichweite der Protonen von ca. 17 mm konnte dafür ein Stapel von Mikroskopgläsern verwendet werden. Das bot den Vorteil, anschließend die Verfärbung in unterschiedlichen Tiefenintervallen von jeweils 1 mm (entsprechend der Dicke der einzelnen Gläser) charakterisieren zu können. Abb. 4.5 zeigt eine solche von Protonen erzeugte „Ionenspur“ im Glas M3. Auch hier ist das verfärbte Gebiet ein Abbild der Ionenbahnen im Material. Die verfärbte Materialdicke stimmt wieder mit der Reichweite der Protonen überein.

³ Das Experiment wurde im ISL des Hahn-Meitner-Instituts Berlin von Dr. A. Denker durchgeführt.

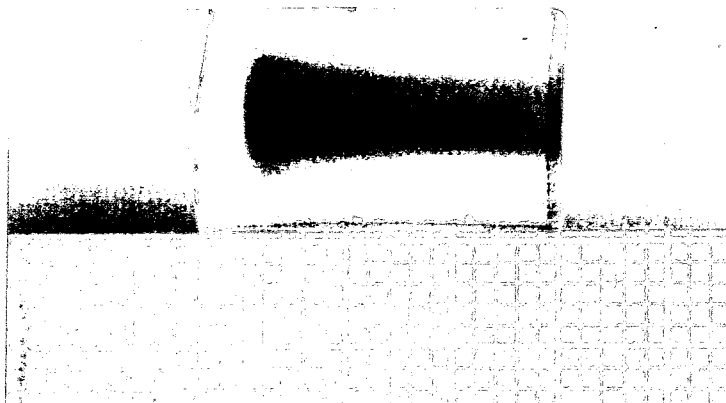


Abb. 4.5: Glas M3, Seitenansicht der Schwärzung erzeugt durch Protonen einer Energie von 63 MeV (Strahlausdehnung vertikal ca. 3 mm, Rastermaß: 1.1 mm^2) Ionenreichweite: ca. 15 mm

Schon die visuelle Beurteilung der Verfärbung lässt auf die Abhängigkeit ihrer Intensität von der Fluenz schließen. Zur genauen Bestimmung dieses Zusammenhanges wurde die Absorption von weissem Licht in Abhängigkeit von der Protonenenergie und der Fluenz gemessen. Verwendet wurde dazu das Mikrodensitometer MD 100, mit dem Schwärzungs- bzw. Extinktionsdifferenzen an dünnen, transparenten Schichten vermessen werden können. Das Objekt befindet sich im Strahlengang zwischen Lampe und Photozelle. Eine mögliche Messgröße ist die Durchlässigkeit D bzw. Transparenz, definiert als das Verhältnis von durchgelassenem und auffallendem Licht:

$$D = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (4.2)$$

Φ_0 bzw. Φ ist der auf die Meßfläche auffallende bzw. durchgelassene Lichtstrom [167].

Für Protonenenergien von 2.0 bis 5.5 MeV wurde die Abhängigkeit der Transparenzänderung von der eingestrahnten Fluenz gemessen. Bestrahlt wurde eine Fläche von ca. 1.1 mm^2 . Abb. 4.6 verdeutlicht folgenden Sachverhalt: Die Verfärbung im Glas entsteht bereits bei sehr kleinen Fluenzen und erreicht schnell einen sich kaum noch ändernden Sättigungswert. Nach einer Bestrahlung mit 0.1 bis $0.5 \mu\text{C}\cdot\text{mm}^{-2}$ ist nur noch eine sehr langsame Zunahme der Schwärzung zu beobachten. Erklären lässt sich das Messergebnis so: Zu Beginn der Bestrahlung können die durch Ionisierungsprozesse gebildeten Elektronen und Defektelektronen in bereits vorhandenen atomaren Fehlstellen eingefangen werden. Wenn der Grossteil dieser Fehlstellen belegt ist (Abknicken der Kurve in Abb. 4.6 in den „Sättigungsbereich“) bewirkt die Bildung zusätzlicher Defekte durch den Ionenstrahl eine weitere, nur noch sehr langsame Zunahme der Verfärbung (d. h. Abnahme der Transparenz). Für eine bestimmte Fluenz ist die Abnahme der Transparenz mit zunehmender Energie durch die größer werdende Reichweite der Protonen (Tab. 4.2) und dem damit vergrößerten Volumen des verfärbten Gebietes zu erklären.

Tab. 4.2: Mittlere projizierte Reichweiten R_p von Protonen verschiedener Energie in einem Natrium-Silikatglas. Werte berechnet mit SRIM²⁰⁰⁰ [115].

E / MeV	2.0	3.0	4.0	5.5
$R_p / \mu\text{m}$	42.7	83.4	135.4	233.4

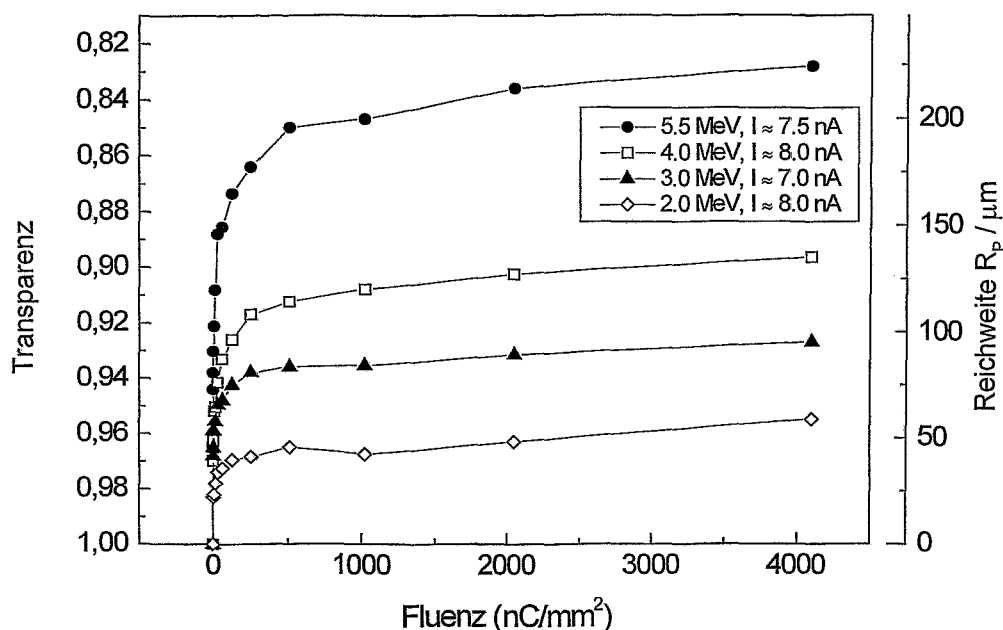


Abb. 4.6: Schwärzung eines Mikroskopglases OT bei der Bestrahlung mit Protonen unterschiedlicher Energie in Abhängigkeit von der Fluenz. Die rechte Skala zeigt die skalierte mittlere Reichweite R_p der Protonen (siehe Tab. 4.2 und Diskussion im Text).

Aus der Interpretation der schnellen Zunahme der Schwärzung mit den ursprünglich im Glas vorhandenen atomaren Fehlstellen folgt weiterhin, dass deren Zahl wesentlich den Grad der Schwärzung bestimmt, der sich nach einer geringen Fluenz einstellt. Das erklärt nun die Beobachtung, dass verschiedene Gläser mit unterschiedlich starken Verfärbungen auf den Protonenbeschuss reagieren. Maßgeblich für den Grad der Schädigung sollte sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Herstellungstechnologie des Glases sein.

Mit Hilfe des Objektträger-Glasstapels, der mit 63 MeV Protonen und einer Fluenz deutlich im Sättigungsbereich bestrahlt wurde, konnte die Tiefenabhängigkeit der Schwärzung dargestellt werden. Abb. 4.7 vergleicht die Transparenz einzelner Tiefenintervalle (entsprechend der Dicke der Objektträger) mit dem elektronischen Energieverlust der Protonen. Die gute Übereinstimmung belegt, dass die durch Ionisation zum Einfang bereitgestellten Elektronen/Defektelektronen die Verfärbung verursachen. Lediglich am Ende der Protonenbahnen führt der höhere Energieverlust nicht zu einer entsprechenden Zunahme der Verfärbung. Hier wird nur ein Teil der übertragenen Energie in die Prozesse

investiert, die zur Änderung der Absorption führen. Der in diesem Tiefenintervall zunehmende Beitrag der nuklearen Bremsprozesse zur Schädigung (vergleiche Abb. 4.2) erscheint für die Erklärung der Verfärbung nicht von Belang.

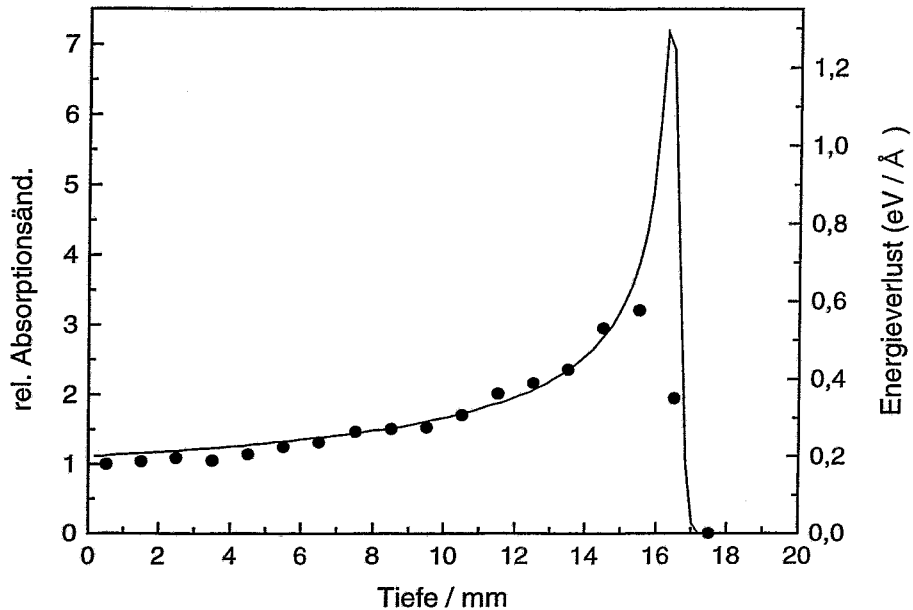


Abb. 4.7: Änderung der Transparenz in Abhängigkeit von der Tiefe im Glas einer Schwärzung, erzeugt mit Protonen einer Energie von 63 MeV im Objektträger-Glas OT (dicke Punkte). Zum Vergleich ist der elektronische Energieverlust der Protonen (in eV/Å/Ion) in einem Natrium-Silikatglas eingetragen (Linie, rechte Skala)

Die spektrale Abhängigkeit der protonenstrahl-induzierten Absorption zeigt nach Abb. 4.8 für alle untersuchten Gläser ein annähernd gleiches Verhalten. In den bestrahlten Gebieten werden alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes stärker absorbiert als im unbestrahlten Glas. Die größte Absorption ist für Wellenlängen zwischen 400 und 500 nm zu beobachten. Lokale Maxima für bestimmte Wellenlängen wurden nicht gefunden. Ein völlig anderes Verhalten zeigt das Absorptionsspektrum des NaCl. Wie aus Abb. 4.8 ersichtlich, enthält die Kurve mehrere breite Maxima, der Messwert für die Absorption liegt im gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes wesentlich höher. Die Erklärung dafür findet man in den gebildeten Farbzentren (F-Zentren im NaCl-Kristall), die sich von den Zentren in den Gläsern unterscheiden [168]. Der Unterschied in der spektralen Absorption äußert sich auch im Farbempfinden der bestrahlten Gebiete. Während sie bei den Gläsern und dem Porzellan stets braun über grau bis schwarz erscheinen, kann man nach dem Ionenbeschuss des NaCl einen zeitlichen Farbumschlag beobachten. Direkt nach der Bestrahlung erscheint das Gebiet orangerot. Innerhalb mehrerer Tage ändert sich die Farbe über Orangebraun und Grün zu einem hellen Braun. Diese Farbänderung ist auf eine Verschiebung der Absorptionsbanden und damit auf eine zeitliche Änderung der Defektstruktur zurückzuführen.

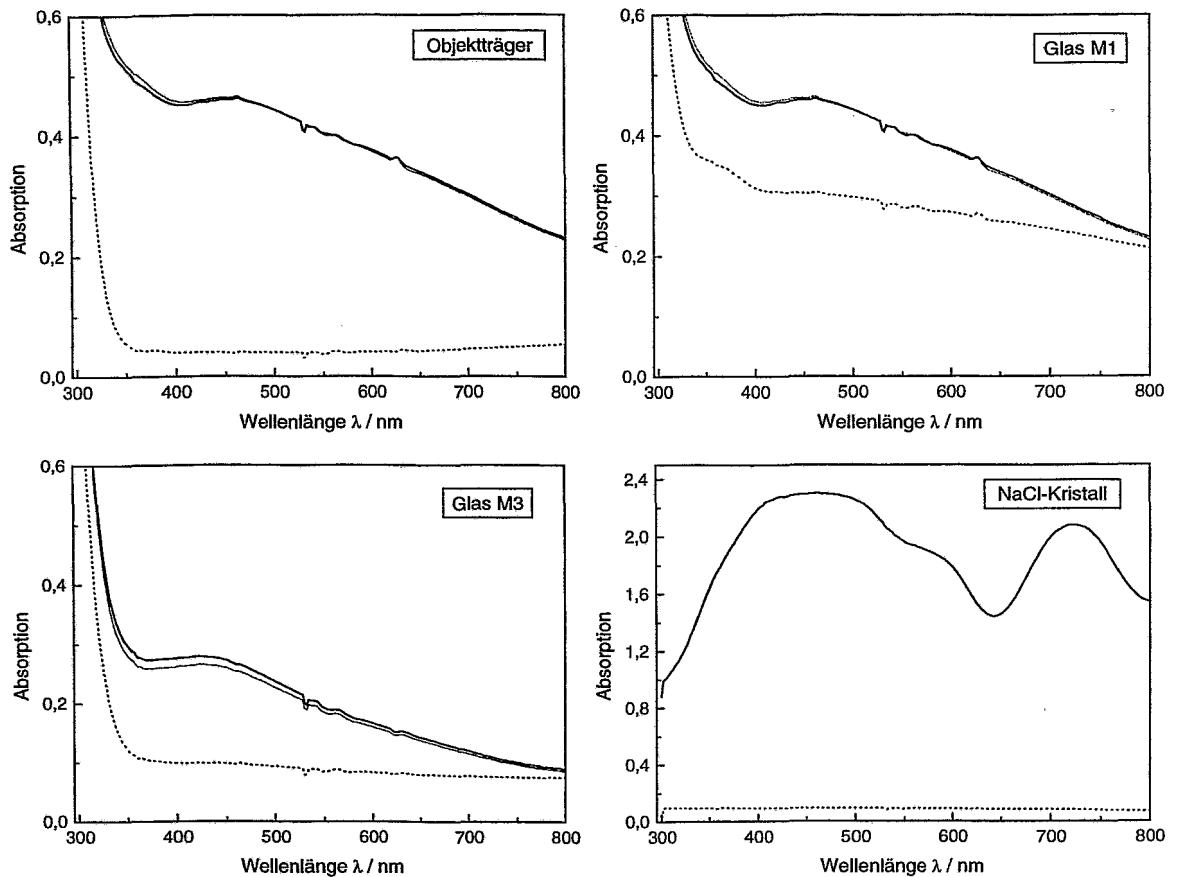


Abb. 4.8: Spektrale Absorption nach Protonenbestrahlung ($E_p = 6 \text{ MeV}$) für die Gläser vom Typ M1, M3, OT und einen NaCl-Kristall (gestrichelt ist die Absorption des unbestrahlten Materials zum Vergleich eingetragen.)

Zur Charakterisierung der Defektzentren in den protonenbestrahlten Gläsern und im Porzellan wurde die Methode der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR, Electron Spin Resonance) [169] eingesetzt. Die ESR beruht auf der in einem äußeren Magnetfeld stattfindenden Absorption von Mikrowellen durch Stoffe mit nicht-spinkompensierten Hüllenelektronen (Elektronen mit nicht kompensiertem magnetischen Moment z. B. in paramagnetischen Substanzen, ungepaarte Elektronen in Radikalen).

Im Rahmen einer breiten Anwendung zur Untersuchung aller Arten von paramagnetischen Zuständen und Zentren ist die ESR auch eine eingeführte Methode zur Charakterisierung von Farbzentren und Strahlenschäden von Isolatoren [150, 164, 170]. Die zur Beschreibung der Zustände verwendeten g-Faktoren ergeben sich aus der Resonanzbedingung, die das äußere Magnetfeld erfüllen muss, um die entsprechenden Übergänge durch Änderung der Orientierung im Magnetfeld zu induzieren:

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H \quad (4.3)$$

(mit h ...Plancksche Konstante, μ_B ...Bohrsches Magneton, ν ...Mikrowellenfrequenz, H ...Magnetfeld).

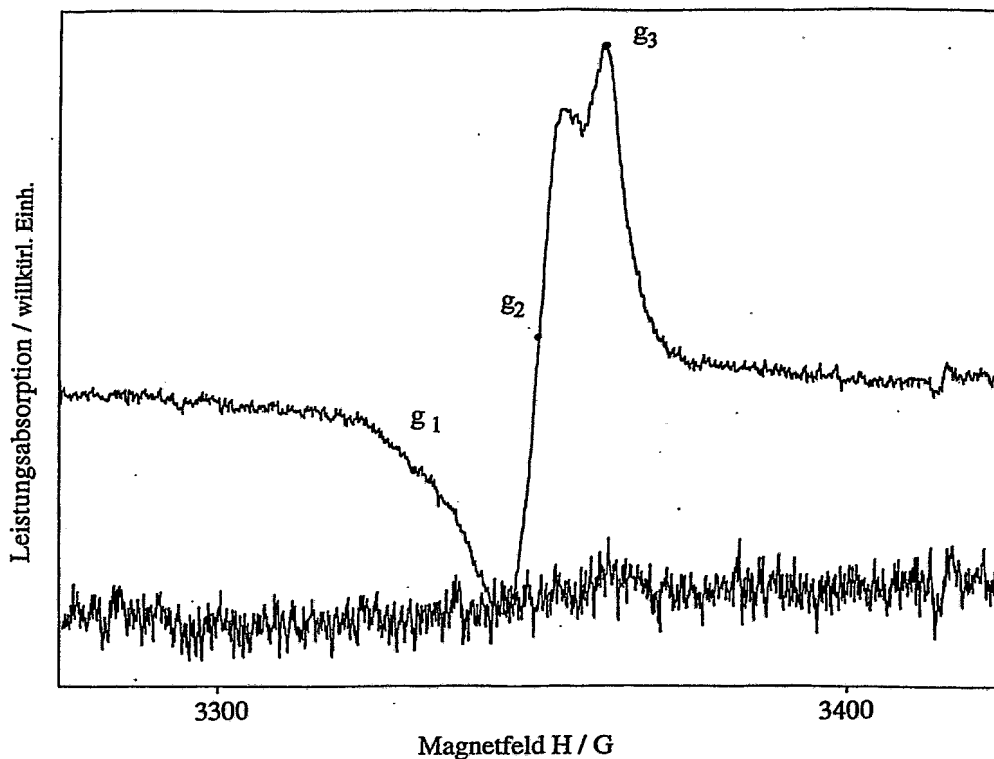


Abb. 4.9: ESR-Spektren eines Natrium-Silikatglases (Objektträgerglas OT): Vergleich eines unbehandelten Glases (untere Kurve) mit einem geschädigten Glas (oben). Der Schaden, die sichtbare Verfärbung, wurde durch Protonenbeschuss mit 4 MeV erzeugt.

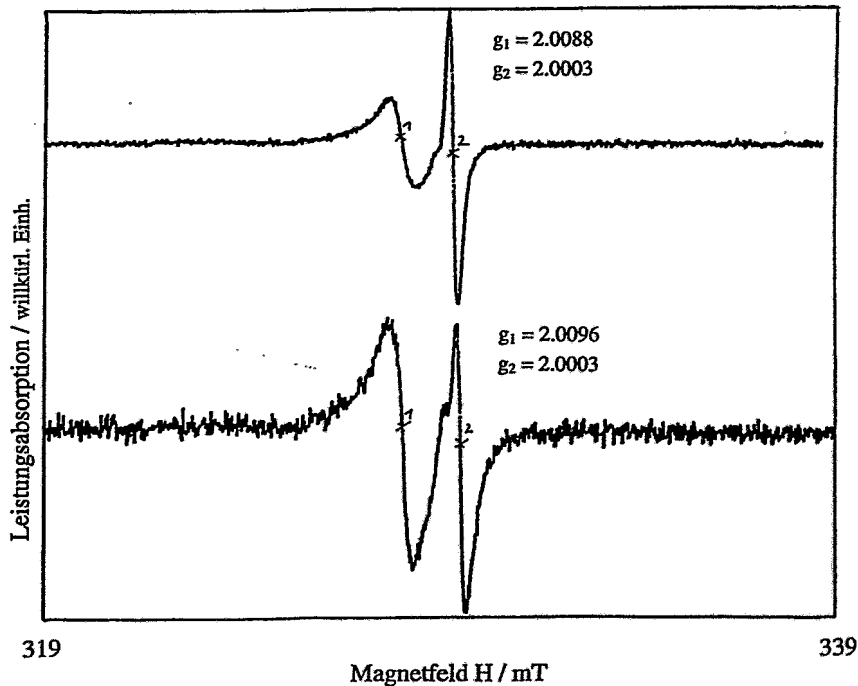


Abb. 4.10: ESR-Spektren der Kalium-Kalzium-Silikatgläser M3 (oben) und M1 (unten) zeigen die Resonanz von Sauerstofflochzentren, welche durch Beschuss mit 4 MeV Protonen im Glas erzeugt wurden.

Die ESR-Spektren⁴ der drei verschiedenen Gläser und des Porzellans sind qualitativ vergleichbar. Ein typisches Beispiel (hier für das Glas OT, bestrahlt mit 4 MeV Protonen) zeigt Abb. 4.9. Alle Messungen im Gebiet der protoneninduzierten Verfärbung zeigen im Bereich $g = 2$ eine deutliche Resonanz. Im Fall des Mikroskopglases OT wurden die Tensorkomponenten von g mit $g_1 = 2.021$, $g_2 = 2.009$, $g_3 = 2.003$ bestimmt. Diese Resonanz ist eindeutig dem oben beschriebenen Sauerstofflochzentrum (Gleichung 4.1) zuzuordnen. Dieses Zentrum wurde in allen untersuchten Materialien gefunden. Abb. 4.10 vergleicht ESR-Spektren von den Gläsern M1 und M3. Auch hier werden nach der Protonenbestrahlung im Bereich $g = 2$ die charakteristischen Resonanzen beobachtet. Die geringfügigen Unterschiede der einzelnen g -Faktoren und der Struktur der Resonanzen sind auf die Zusammensetzung, z. B. den unterschiedlichen Alkaligehalt, und unterschiedliche atomare Umgebung der Defekte zurückzuführen.

Die Messungen an unbestrahlten Objektstellen ergaben in einigen Fällen eine auswertbare Resonanz bei $g \approx 4.3$, die Eisen in einer Netzwerkbildnerposition (FeO_4) zugeordnet werden kann. Eisen tritt als Verunreinigung in den untersuchten Gläsern auf.

Die ESR-Messungen geben auch einen Hinweis darauf, wie die Herstellungstechnologie der Gläser die atomaren Defekte im Material beeinflusst. In den unbestrahlten Gläsern, deren Oberflächen mechanisch poliert wurden, konnten außer der eventuell auftretenden Resonanz bei $g = 4.3$ keine weiteren Defekte gefunden werden. Im Gegensatz dazu ist bei dem Glas M1 mit feuerpolierter Oberfläche auch ohne Ionenbeschuss schon eine Resonanz im Bereich $g = 2$ nachweisbar. Diese ist auf Defekte, die im Prozess der Feuerpolitur erzeugt wurden, zurückzuführen.

In den geschädigten und verfärbten Bereichen der Gläser und des Porzellans konnten mittels ESR-Spektroskopie Sauerstofflochzentrum als charakteristische Defekte nachgewiesen werden. Andere ESR-aktive Defektzentren wurden nicht gefunden.

4.3 Ausheilung von Strahlenschäden

Die Möglichkeit der Ausheilung eines durch Ionenbeschuss erzeugten Strahlenschadens hängt von der Art und Stärke der Schädigung ab. Das Beseitigen einer sichtbaren Veränderung, d. h. einer Verfärbung der mit Ionen beschossenen Fläche, gelingt immer dann, wenn die Farbänderung (in den meisten Fällen eine Graufärbung) noch gering ist. Erfahrungsgemäß können in verschiedenen Materialien wie Papier, Firnissschichten auf Gemälden und Glas solche geringfügigen Strahlenschäden bei Raumtemperatur von selbst vollständig relaxieren [171], so dass sie schon nach wenigen Stunden nicht mehr sichtbar sind. Dieser Ausheilprozess kann durch Erwärmung des Objektes beschleunigt werden.

Durch Bestrahlung des Mikroskopglases OT mit 4.0 MeV Protonen erreicht man bei einer Fluenz von $500 \text{ nC}\cdot\text{mm}^{-2}$ eine mit dem bloßen Auge nur schwach sichtbare Graufärbung des Glases. (Die Fluenz ist um mehr als einen Faktor 10 größer als bei der Analysemessung!) Diese Verfärbung kann im Ofen bei einer Temperatur von ca. 110°C innerhalb von 10 min vollständig beseitigt werden. Stärkere Verfärbungen sind schwerer rückgängig zu machen, wenn sie zudem auch noch eine größere Fläche und Tiefe betreffen. In diesen Fällen werden meist höhere Temperaturen und längere Einwirkzeiten benötigt, um zumindest eine partielle

⁴ Die ESR-Messungen wurden von M. Wagner, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal, und B. Schandert, Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden durchgeführt.

Ausheilung zu erzielen. Mit Temperaturen von 100°C erreicht man auch schon ein deutliches Verblässen der Färbung, kann diese aber auch bei langen Ausheilzeiten von bis zu 2 Stunden nicht vollständig zum Verschwinden bringen. Das gelingt erst bei Temperaturen über 200°C nach 10 bis 15 min.

Aus der Beobachtung, dass eine Ausheilung sogar bei Tages- oder Lampenlicht stattfinden kann, wurde der Versuch abgeleitet, die Energie für die Ausheilung durch geeignete Lichtquellen zuzuführen. Die Energie sollte dabei gerade in den geschädigten, d. h. gefärbten Gebieten absorbiert werden. Hingegen sollte das ungeschädigte Glas nicht oder deutlich geringer beeinflusst werden. Für die Ausheilung wurde verschiedene Lichtquellen getestet:

- Die Beleuchtung mit einer UV-Lampe im Wellenlängenbereich um 280 nm erzeugt keine Ausheileffekte.
- Mit einem kleinen Justierlaser 650 nm Wellenlänge, ca. 4 mW Leistung, ist nach 20 min Bestrahlung keine Veränderung der Verfärbung zu erkennen.
- Ein Festkörper-Leistungslaser (Nd-YAG) mit 1.06 µm Wellenlänge, betrieben an der unteren Leistungsgrenze (ca. 30 W) erreicht eine vollständige Ausheilung bereits nach 5 s.
- Die Hochleistungs-Laserdiode⁵ (Wellenlänge 809 nm) führt bei einer Strahlleistung von ca. 20 W nach 1 min zum beginnenden Verblässen der Dunkelfärbung, die nach 5 min vollständig beseitigt ist. Bei einer Strahlleistung von ca. 10 W ist nach 10 min noch keine Veränderung zu beobachten.

Diese wenigen Untersuchungen⁶ legen den Schluss nahe, dass die Ausheilung nicht von der Wellenlänge des Lichtes sondern vielmehr von der Leistung der Lichtquelle abhängt. Pyrometrische Messungen während der Ausheilversuche ergaben, dass ein Verblässen der Schwärzung im Glas immer dann zu beobachten war, wenn die mit Licht bestrahlten Flächen deutlich wärmer als 100°C wurden. Der Ausheilprozess ist auch hier wieder auf einen Temperatureffekt zurückzuführen. Bestätigt wurde das durch einen Versuch, in dem die Hochleistungs-Laserdiode bei einer Leistung von ca. 20 W gepulst wurde. Die Pulsdauer und die Zeiten zwischen den Pulsen wurden so gewählt, dass die Temperatur der bestrahlten Fläche 70°C nicht überschritt. Bei dieser Arbeitsweise war keine Veränderung der Verfärbung zu erkennen.

4.4 Strahlbedingungen für eine zerstörungsfreie Messung

Vor der Festlegung der akzeptablen Strahlbedingungen muss der Begriff der „Zerstörungsfreiheit“ einer Methode zur Untersuchung von Kunstgegenständen definiert werden.

Aus der Sicht der Museumskuratoren und Kunstsammler hat sich das folgende Kriterium etabliert: Ein Objekt wurde durch die Untersuchung geschädigt, wenn die Veränderung mit bloßem Auge sichtbar ist. Das schließt auch später, lange nach der Untersuchung auftretende Veränderungen der Erscheinung und der physikalischen Eigenschaften ein [172]. Kusko und Mitarbeiter formulieren den Anspruch in ihrer Definition von Zerstörungsfreiheit noch schärfer: Zerstörungsfrei ist eine Untersuchungsmethode dann, wenn man jetzt und in Zukunft

⁵ Hochleistungs-Laserdiode CB/01292, Jenoptik Laserdiode GmbH

⁶ Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dr. G. Kirchhoff am Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, Dresden durchgeführt.

nicht in der Lage ist, durch irgendein bekanntes Instrument herauszufinden, ob eine Untersuchung an dem Objekt stattgefunden hat [158].

Um die Ionenstrahlmethoden bei der Untersuchung von Glasobjekten als zerstörungsfrei bezeichnen zu können, sind nach der ersten Definition solche Strahlbedingungen einzuhalten, die sichtbare Veränderungen ausschließen. Bei gegebener Protonenenergie ist die Fluenz die entscheidende Größe. Bei der Untersuchung farbloser Kalium-Kalzium-Silikatgläser hat sich eine Fluenz kleiner als $40 \text{ nC}\cdot\text{mm}^{-2}$ als unkritisch im Sinne der Erzeugung einer sichtbaren Verfärbung herausgestellt. Eine geringfügige Verfärbung, die in den meisten Fällen von einem ungeübten (unbeteiligten) Beobachter nicht zu erkennen ist, verschwindet nach einiger Zeit bei Raumtemperatur und natürlichem Licht.

In Kapitel 4.2 wurde diskutiert, dass die Stärke der protonenstrahlinduzierten Verfärbung wesentlich von der Zusammensetzung des Materials und der schon vorhandenen Defektdichte abhängt, die auch durch unterschiedliche Herstellungstechnologien bedingt sein kann. Bei der Analyse von Glasobjekten unbekannter Zusammensetzung muss deshalb die Grenze der zulässigen Fluenz für eine zerstörungsfreie Messung stets neu und vorsichtig ausgelotet werden. Dieser Test der Verträglichkeit sollte unbedingt an einer unsensiblen Stelle des Objektes wie z. B. dem Standring durchgeführt werden, beginnend mit sehr kleinen Fluenzen. Dabei ist der „Strahlfleck“, die Fläche, die vom Ionenstrahl getroffen wird, sehr genau zu beobachten. Erforderlichenfalls muss die Ladung auf eine größere Fläche verteilt werden. Dabei wird an mehreren Stellen des Objektes mit sehr kleiner Fluenz gemessen. Die erhaltenen Spektren werden dann auf Vergleichbarkeit bewertet, um sicherzustellen, dass sie gleiche Verhältnisse des Objektes wiedergeben. Ist das der Fall, können die Spektren der Teilergebnisse addiert werden, um die für die Auswertung notwendige Statistik der Messung zu sichern.

Als Regel für eine zerstörungsfreie Untersuchung von Glasobjekten mittels Protonenstrahlen kann man zusammenfassen: Vermeidung von Strahlenschäden im Sinne einer sichtbaren Veränderung im Material durch geringste Belastung des Objektes. Das wird durch folgende Maßnahmen gesichert:

- Messung mit dem Protonenstrahl an Luft bzw. in Helium-Atmosphäre ermöglicht eine effektive Kühlung der Objektfläche
- Gestaltung der Messgeometrie so, dass der maximale Raumwinkel der Detektoren erreicht wird, um ein Maximum an Informationen aufzunehmen,
- Durchführung der Messung mit der kleinstmöglichen Fluenz (Optimierung von Statistik der Messung und Belastung des Objektes)

5 Untersuchungen an Standardgläsern

Mit der Ionenstrahlanalyse soll die chemische Zusammensetzung des Grundglases bestimmt werden. Gleichzeitig ist der Korrosionszustand des Objektes zu beurteilen. Systematische Untersuchungen zum Nachweis einer Oberflächenschicht mit veränderter Zusammensetzung und zu ihrem Einfluß auf das Ergebnis der Ionenstrahlanalyse des Grundglases wurden an Synthesegläser bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Das oberflächennahe Gebiet dieser Modellgläser wurde dafür gezielt verändert. Ergebnis dieser Oberflächenmodifikation ist die Ausbildung definierte Schichten. Deren Zusammensetzung ist vergleichbar mit Schichten, die bei natürlicher Korrosion an der Oberfläche von Gläsern entstehen. Bei der kombinierten Ionenstrahlanalyse mittels des externen Protonenstrahles (experimentelle Parameter s. Kap. 3.3) wurde das Glas simultan mit den drei Methoden PIXE, PIGE und RBS untersucht.

5.1 Unbehandelte Gläser

Zum Nachweis der prinzipiellen Eignung der genannten Ionenstrahlmethoden für eine qualitative und quantitative Charakterisierung der silikatischen Gläser wurden zuerst Messungen an Standards durchgeführt. Als Standards wurden überwiegend Kalium-Kalzium-Silikatgläser verwendet, deren Zusammensetzung der mittelalterlicher Gläser ähnlich ist. Die genaue Zusammensetzung wird in Anhang A wiedergegeben.

Da viele dieser Gläser durch die gewählte Zusammensetzung sehr empfindlich für Korrosionsprozesse sind, wurden die Oberflächen der Glasproben direkt vor der Messung überschliffen und poliert. Damit werden eventuell vorhandene Oberflächenschichten veränderter Zusammensetzung abgetragen und ein zusätzlicher Einfluss natürlicher Glaskorrosion auf die Messung ausgeschlossen.

Im Folgenden wird gezeigt, welche Aussagen die drei Ionenstrahlmethoden über die untersuchten Glasproben liefern.

Abb. 5.1 zeigt das RBS-Spektrum von einem Glas M1-Cu. Der charakteristischen Kantenstruktur können die vorhandenen Elemente zugeordnet werden. Die leichten Elemente wie Sauerstoff sind eindeutig identifizierbar. Für Elemente mit Ordnungszahlen $Z \geq 14$ gilt das für Protonen als Inzidentteilchen nur noch im Zusammenspiel mit PIXE. In der Abbildung gekennzeichnet sind die Elemente Kupfer, Kalium/Kalzium, Silizium und Sauerstoff. Kalium und Kalzium als benachbarte Elemente im Periodensystem können hier nicht getrennt werden, da die Massenauflösung der Methode mit zunehmender Ordnungszahl schlechter wird. Die große Rückstreuerausbeute, die der Sauerstoff im Glas verursacht, entsteht durch den erhöhten Streuquerschnitt für die leichtesten Elemente (s. Kap. 3.2.3). Zusätzlich erscheint im Spektrum ein Peak zwischen den Kanälen Nr. 150 bis 200, der der Streuung von Protonen an den Helium-Atomen des Spülgases zuzuschreiben ist. Auf ihrem Weg von der Vakuum-Austrittsfolie bis zum Objekt wird ein Teil der Protonen gestreut, einige davon erreichen den Teilchendetektor.

Die Anteile der einzelnen Elemente am Spektrum aus der Tiefe des Materials sind durch einen flachen Kurvenverlauf charakterisiert, d. h. im oberflächennahen Bereich ist die Konzentration der Elemente konstant, es gibt keine Schichtstruktur.

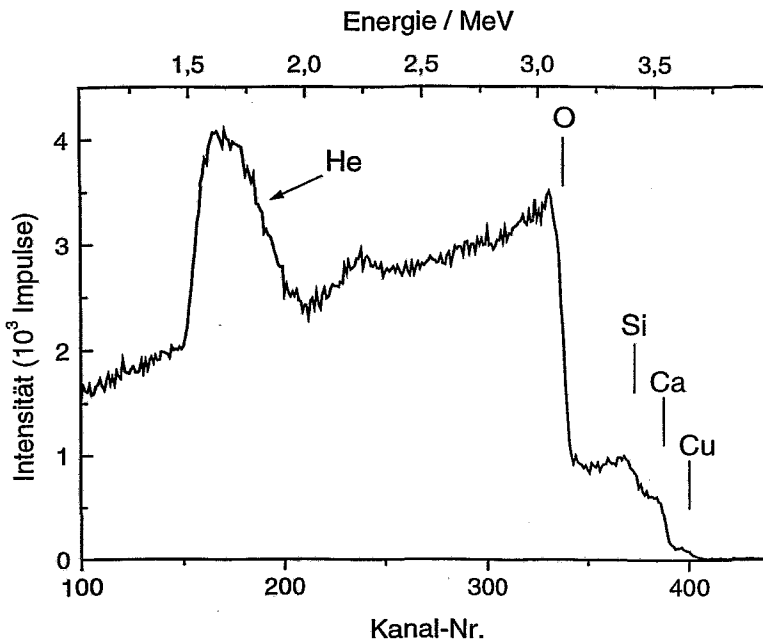


Abb. 5.1: RBS-Spektrum des unbehandelten Modellglases M1-Cu. Gekennzeichnet ist die Energie für Rückstreuung von der Oberfläche für die in der Probe enthaltenen Elemente.

Abb. 5.2 demonstriert die Möglichkeiten der PIGE zum Nachweis der Glasbestandteile mit kleiner Ordnungszahl. Hervorgehoben sind die durch Kernreaktionen an den Elementen Na, Al, Mg und Si erzeugten Intensitätsmaxima der Gamma-Strahlung.

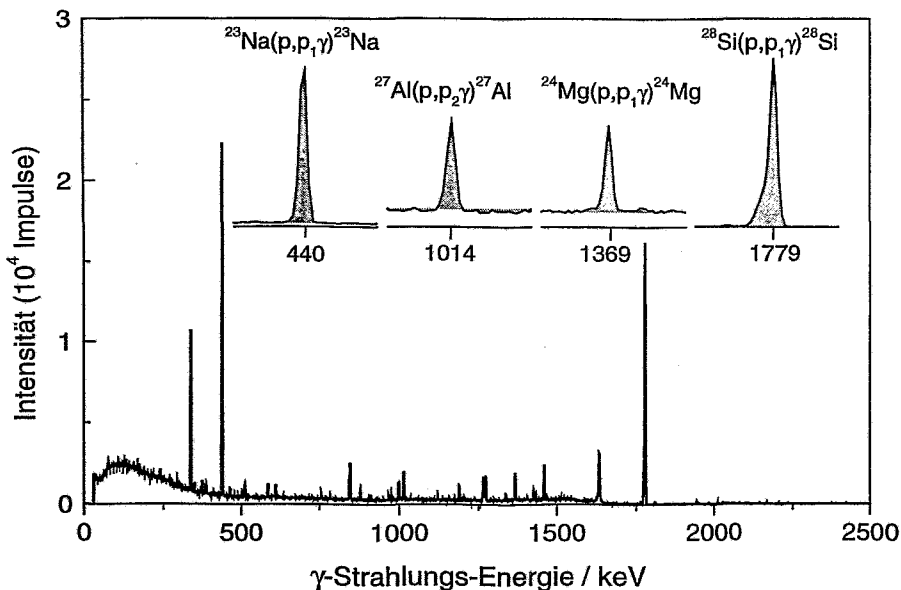


Abb. 5.2: PIGE-Spektrum eines unbehandelten Modellglases M1. Hervorgehoben sind die Ausschnitte mit Intensitätsmaxima aus Kernreaktionen mit den Glasbestandteilen Na, Al, Mg, Si (nicht skaliert).

Die Messungen an den Modellgläsern bekannter Zusammensetzung werden später auch zur Bestimmung der Konzentration der Elemente in anderen Glasproben durch Vergleich der

Intensitäten der Gamma-Strahlung genutzt. Nach Gleichung (3.2) ist die Ausbeute Y proportional zum Verhältnis C/S der Konzentration C des Elementes zum Bremsvermögen S der Matrix. Abb. 5.3 belegt diesen linearen Zusammenhang für das Element Silizium anhand der Messungen an den unbehandelten Standardgläsern. Da die Werte für das Bremsvermögen der silikatischen Materialien ähnlicher Zusammensetzung vergleichbar sind, kann aus der PIGE-Messung an einem Glas unbekannter Zusammensetzung die Konzentration der Elemente in ersten Näherung bestimmt werden. Unter Annahme eines Näherungswertes für das Bremsvermögens kann z. B. mit der in Abb. 5.3 dargestellten Abhängigkeit die Konzentration C_{Si} von Si aus der gemessenen Gammastrahlungsintensität ermittelt werden. Mit zunehmender Kenntnis über die Zusammensetzung des Objektes durch Auswertung der PIXE-Messung sind dann das tatsächliche Bremsvermögen und die Si-Konzentration iterativ zu verbessern.

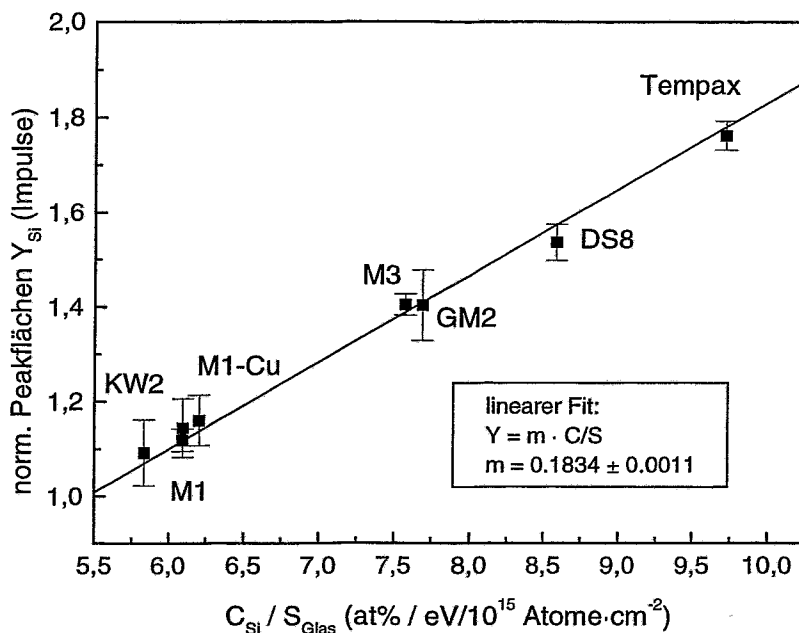


Abb. 5.3: Abhängigkeit der Gamma-Strahlungsausbeute des Elementes Si von der Si-Konzentration und dem entsprechenden Bremsvermögen für verschiedene Standardgläser (Zusammensetzung siehe Anhang A). Aufgetragen wurde der Peak-Flächeninhalt normiert auf gleiche Ladung und totzeitkorrigiert. Die Fehlerbalken beschreiben die Schwankungen von 7 Einzelmessungen.

Die Hauptelemente der Kalium-Kalzium-Silikatgläser werden mittels PIXE analysiert. Abb. 5.4 zeigt ein typisches PIXE-Spektrum, hier vom unbehandelten Glas M1-Cu. Deutlich sichtbar sind die Hauptbestandteile Silizium, Kalium, Kalzium und das farbgebende Element Kupfer. Das im Glas ebenfalls enthaltene Element Aluminium ist im Spektrum nicht zu erkennen. Magnesium und Sauerstoff können wegen der Absorption ihrer Röntgenstrahlung vor allem im Detektorfenster nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze für Aluminium wird insbesondere durch die hohe Si-Intensität vorgegeben. Der intensive Si-Peak ist mit einem entsprechend hohen niederenergetischen Ausläufer verbunden, der den Untergrund für das Al bildet.

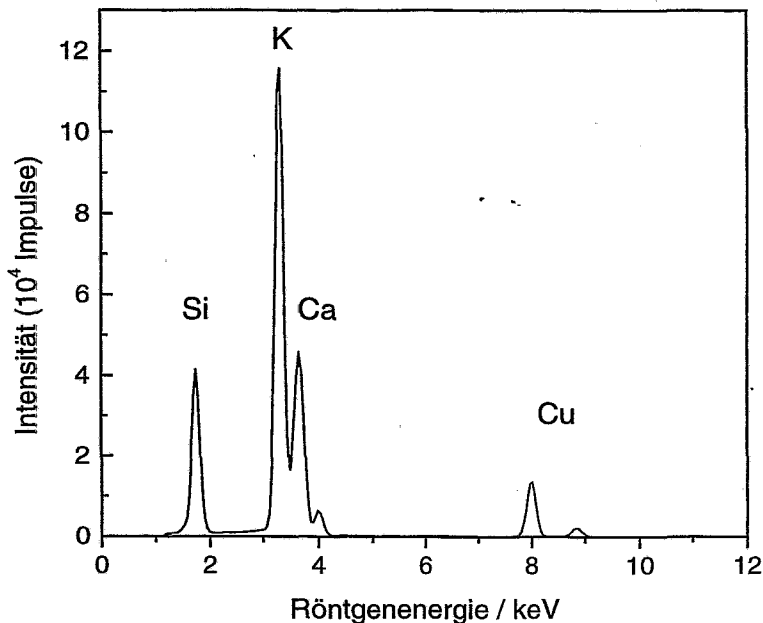


Abb. 5.4: PIXE-Spektrum des unbehandelten Modellglases M1-Cu.

Letztere Diskussion verdeutlicht eine Gefahr für die Auswertung der PIXE-Spektren mit Hilfe des Programms GUPIX [114, 117], für den Fall, dass nur Informationen aus der PIXE-Messung verwendet werden, obwohl noch weitere chemische Elemente im Material enthalten sind. Wenn zur Berechnung des Modellspektrums ausschließlich die im PIXE-Spektrum sichtbaren Elemente („PIXE visible elements“) herangezogen werden¹, werden die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Elemente zueinander falsch bestimmt. Entscheidend für die PIXE-Auswertung ist die richtige Berücksichtigung der Absorption der emittierten Röntgenstrahlung im Material. Beispielsweise sind die Elemente Na, Mg, Al starke Absorber für die Strahlung von Si. Tab. 5.1 gibt dazu die Massenschwächungskoeffizienten für die Röntgenstrahlung der Elemente Si, Al und Ca in den Absorbern Na, Mg, Al an.

Tab. 5.1: Massenschwächungskoeffizienten (Werte in cm^2/g) für die Röntgenstrahlung von Al, Si, Ca (angegeben ist die Energie der $K\alpha$ -Linie) in verschiedenen Absorbermaterialien [83].

Absorber	Strahler	Al (1.487 keV)	Si (1.74 keV)	Ca (3.692 keV)
Na		3537	2280	279
Mg		4484	2891	354
Al		426	3596	441

Sehr deutlich werden die Unterschiede beim Vergleich der Si- und Ca-Strahlung. Die niederenergetische Röntgenstrahlung von Si wird wesentlich stärker absorbiert.

Werden in die Konzentrationsberechnung mit dem Programm GUPIX chemische Elemente, welche die Röntgenstrahlung anderer Elemente teilweise absorbieren, nicht einbezogen, führt das zu einer falschen Aufbereitung der gemessenen Röntgenstrahlungsintensitäten. Wenn

¹ Unter der Voraussetzung, dass die Glasbestandteile in Form von Oxiden mit ihrer natürlichen Valenz vorliegen, gestattet GUPIX die formelle Angabe des Sauerstoff-Gehaltes im untersuchten Material.

z. B. das Element Natrium im Glas für die Matrix in GUPIX unberücksichtigt bleibt, wird die Konzentration insbesondere der Elemente Aluminium und Silizium automatisch zu niedrig berechnet. Ursache dafür ist die starke Schwächung der emittierten Röntgenstrahlung von Al bzw. Si durch den Absorber Na (vgl. Tab. 5.1). Folglich ordnet GUPIX der abgeschwächten Si-K Ausbeute eine adäquat niedrige Konzentration an Si-Atomen zu.

Dieser Effekt ist korrigierbar, da durch die Kombination mit PIGE die für PIXE nicht „sichtbaren“ Elemente im Glas (vor allem Na, Mg, ggf. Al) nachgewiesen werden können. Wie bereits ausgeführt, ermöglicht PIGE die Bestimmung der absoluten Konzentrationen (in at%) von Na, Mg, Al und Si. Mit der Annahme, dass die Elemente als Oxide im Glas vorliegen, kann für jedes dieser Elemente auch der Anteil am Sauerstoffgehalt entsprechend der stöchiometrischen Wertigkeit bestimmt werden. Die Summe dieser Werte gibt die Gesamtkonzentration aller mit PIGE analysierten Elemente und der ihnen entsprechenden Sauerstoffanteile wieder. Die Differenz zu 100 % entspricht der Konzentration der (Oxid-) Komponenten mit größerer Ordnungszahl Z, die mit PIXE bestimmbar sind.

Parallel zur Auswertung des PIGE-Spektrums wird eine erste GUPIX-Rechnung ohne Berücksichtigung der für PIXE nicht zugänglichen Elemente durchgeführt. Die errechneten Konzentrationen (hier GUPIX-bedingt in gew%) sind ebenfalls Absolutwerte, da die Anordnung der Röntgendetektoren mittels Standards kalibriert wurde. Durch ungenügende Berücksichtigung der Matrixeffekte (s. o.) können die Konzentrationen einen großen Fehler aufweisen. Für das Element Silizium wird mit beiden Verfahren ein Konzentrationswert bestimmt. Für die weitere Rechnung wird der „PIGE-Wert“ von Si verwendet, obwohl auch dieser fehlerbehaftet ist, da er in diesem Auswerteschritt nur mit einer Näherung für das Bremsvermögen S_{Glas} des Materials bestimmt wurde. Dagegen führt in der PIXE-Auswertung aber die ungenaue Kenntnis des Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) der Matrix und eventuell vorhandene Oberflächenschichten zu einer größeren Unsicherheit der Konzentrationswerte vor allem der leichten Elemente wie Si.

Um die beiden Teilergebnisse der PIGE- und PIXE-Auswertung zur gesuchten Matrixzusammensetzung zu vereinen, werden die GUPIX-Resultate in at% umgerechnet und inklusive der entsprechenden Sauerstoffanteile auf die Differenz der PIGE-Resultate zu 100 % normiert. (Es wird also angenommen, dass PIXE die richtigen Relativwerte repräsentiert, die Absolutwerte der Konzentration der Elemente werden aber durch Normierung auf den fehlenden Rest zwischen den „PIGE-Werten“ und 100 % errechnet.) Diese Näherung ermöglicht die erste Angabe der Gesamtzusammensetzung der analysierten Matrix und dient der Verbesserung beider Auswertungen. Einerseits kann mit dieser Näherung das Bremsvermögen der Glasmatrix bestimmt werden, was eine genauere Ermittlung der Konzentrationswerte aus der PIGE-Messung ermöglicht. Andererseits wird diese Matrix-Zusammensetzung in einer zweiten GUPIX-Rechnung vorgegeben. Das Programm berechnet dann die Konzentrationen der für PIXE „sichtbaren“ Elemente bei Berücksichtigung aller Effekte durch diese Matrix. In mehreren Schritten muss das Resultat für die Zusammensetzung der Matrix iterativ verbessert werden. Kriterium für den Abbruch der Rechnung ist das Erreichen einer sich in weiteren Rechenschritten nicht mehr ändernden Matrixzusammensetzung. Auch dann ist die Summe der Konzentrationen aus PIXE- und PIGE-Auswertung nicht zwingend 100 %. Ursache dafür sind: (a) statistische und Fit-Fehler bei der Bestimmung der Peakflächeninhalte, (b) Fehler in der Kalibrierung von PIXE und PIGE (z. B. der Abb. 5.3) und (c) Nichtberücksichtigung von chemischen Elementen sehr geringer Konzentration, deren Signale geringer Intensität im PIXE-Spektrum nicht zur Auswertung hinzugezogen wurden. Im Allgemeinen verursachen diese Fehler nur eine Abweichung von wenigen Prozent.

Sämtliche PIXE-Messungen an den unbehandelten Glasstandards wurden mit dem GUPIX-Programm unter Berücksichtigung aller in den Gläsern vorhandenen Elemente ausgewertet und Konzentrationen berechnet. Tab. 5.2 gibt diese Werte exemplarisch für zwei Gläser im

Vergleich zu den Nominalwerten der Standards an. In allen Fällen lagen die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Werten und den nominellen Konzentrationen für die Hauptelemente im Bereich von 5 %.

Tab. 5.2: Konzentrationen der Glasbestandteile in den Modellgläsern M1 und M3. Vergleich der experimentell bestimmten Werte (Exp.) mit den Nominal-Werten (Soll) der Standards (Werte in gew%). Die relativen Fehler beinhalten hier nur die vom Programm GUPIX ausgegebenen Fehler (statistischer und Fit-Fehler)

Glas M3	SiO ₂	K ₂ O	CaO
Soll	60	15	25
Exp.	60.3	15.5	24.2
rel. Fehler / %	1.1	1.2	1.5

Glas M1	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
Soll	51.9	4.3	27.6	16.2
Exp.	52.7	3.1	29.0	15.3
rel. Fehler / %	1.3	10.6	1.0	2.5

Die Messungen an den Standards, d. h. den unbehandelten Glasobjekten bekannter Zusammensetzung, zeigen, dass die in den Gläsern vorhandenen chemischen Elemente identifiziert werden können. Mit dem beschriebenen Auswerteverfahren können alle Informationen aus den PIGE- und PIXE-Spektren genutzt werden, um die Gesamtzusammensetzung der Glasmatrix zu bestimmen. Die Konzentrationsverhältnisse der Hauptbestandteile der silikatischen Materialien werden dabei richtig bestimmt.

5.2 Präparation der Schichten

Das Ziel besteht darin, mit einem chemischen Verfahren die Oberfläche auf den Modellgläsern derart zu modifizieren, dass deren Charakteristika mit denen bei natürlicher Korrosion oder Verwitterung entstehenden Schichten vergleichbar sind. Gefordert sind geschlossene Schichten mit hinreichender Haftung am verbleibenden Kernglas. Bewährt hat sich dafür die Behandlung der Glasprobe in einer verdünnten Säurelösung, wobei die Schichtdicke durch die Zeit der Behandlung bestimmt wird.

5.2.1 Erarbeitung des geeigneten Verfahrens

Bedingt durch ihre Zusammensetzung weisen die Modellgläser unterschiedliche Beständigkeit gegen die Behandlung in den Säurelösungen auf. An der Oberfläche vom Modellglas M3 können in einer 0.1 normalen Salzsäure ausgelaugte Schichten unterschiedlicher Dicke leicht erzeugt werden. Abb. 5.5 zeigt das REM-Bild der Oberfläche

einer solchen Schicht. Deutlich sichtbar ist die Rissstruktur. Diese Risse entstehen beim Abbau von Spannungen in der Schicht, die bei der Auslaugung verursacht werden und wahrscheinlich durch das Trocknen nach der chemischen Behandlung verstärkt werden. Ein Abplatzen dieser Schollen vom darunterliegenden Glas ist auch für dickere Schichten kaum zu beobachten. Auf dem Glastyp M3 sind die an natürlich verwitterten Gläsern zu beobachtenden morphologischen Veränderungen [57, 59] mit diesem Verfahren gut zu simulieren.

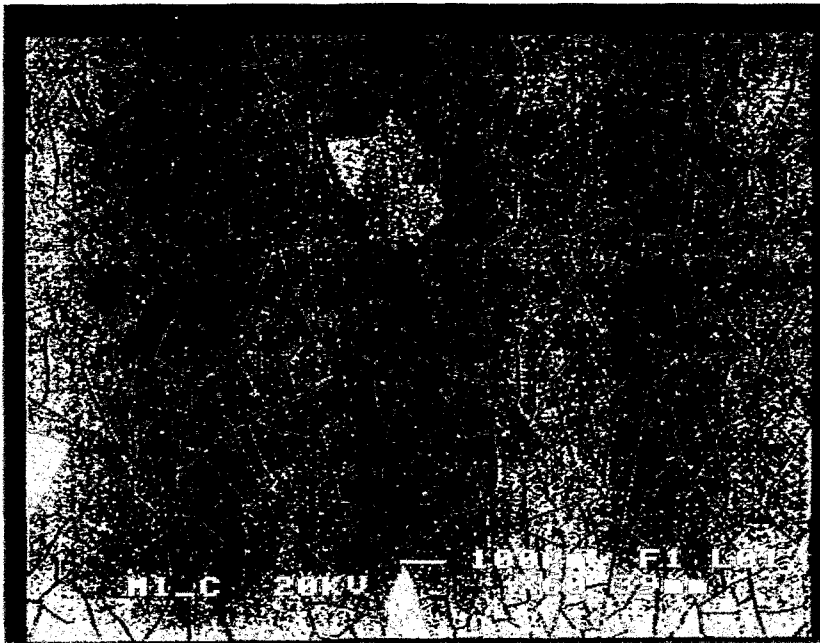


Abb. 5.5: REM-Aufnahme der Oberfläche einer ausgelaugten Schicht auf dem Modellglas M3 nach einer chemischen Behandlung in 0.1 normaler HCl. Nach 67 h ist die Auslaugung bis in eine Tiefe von $5.4 \mu\text{m}$ vorangeschritten (gemessen am Querschliff im REM).

Völlig anders ist dagegen das Verhalten der Gläser vom Typ M1. In der verdünnten Salzlösung findet auch ein Auslaugen der Glasoberfläche statt. Allerdings ist das verbleibende SiO_2 -Netzwerk nicht stabil genug, um eine haftende Schicht größerer Dicke entstehen zu lassen. In REM-Aufnahmen von der Glasoberfläche nach einer solchen Behandlung (Abb. 5.6) sind noch Reste der entstandenen Schicht zu sehen, während sich der Großteil aber abgelöst hat. Das Muster der geraden Linien ist ein weiteres Indiz für die Oberflächenveränderung durch Auslaugung. Im Anfangsstadium der Korrosion bildet sich eine dünne ausgelaugte Schicht, die bereits von Rissen durchzogen ist. Das Rissmuster setzt sich ausgehend von der Oberfläche vertikal bis zum Grundglas fort. In diese Risse dringt die Säurelösung ein und greift auch dort das Grundglas an. Die Linien, die im oberen Teil der Abb. 5.6 zu beobachten sind, stellen eine Abbildung der ursprünglichen Rissstruktur einer ausgelaugten Schicht dar. Mit fortschreitender Auslaugung verbreitern sich die Risse, einzelne Schollen werden separiert. Manche Schollen lösen sich teilweise vom Grundglas, vor allem die Ränder können sich nach oben biegen. Der korrosive Angriff auf diese Schollen erfolgt dann auch parallel zur Oberfläche, zum Teil auch unter den Schollen. Resultat aus dem Zusammenspiel von Schollenverbiegung und selektiver Auslaugung unter der Schicht sind die kreisförmigen Terrassen. Im vergrößerten Ausschnitt (Abb. 5.6 unten) ist eine solche Terrassenstruktur zu erkennen. Gleichzeitig wird sichtbar, dass durch die Risse auch das Grundglas ausgelaugt wurde und sich hier bereits neue kleinere Risse gebildet haben.

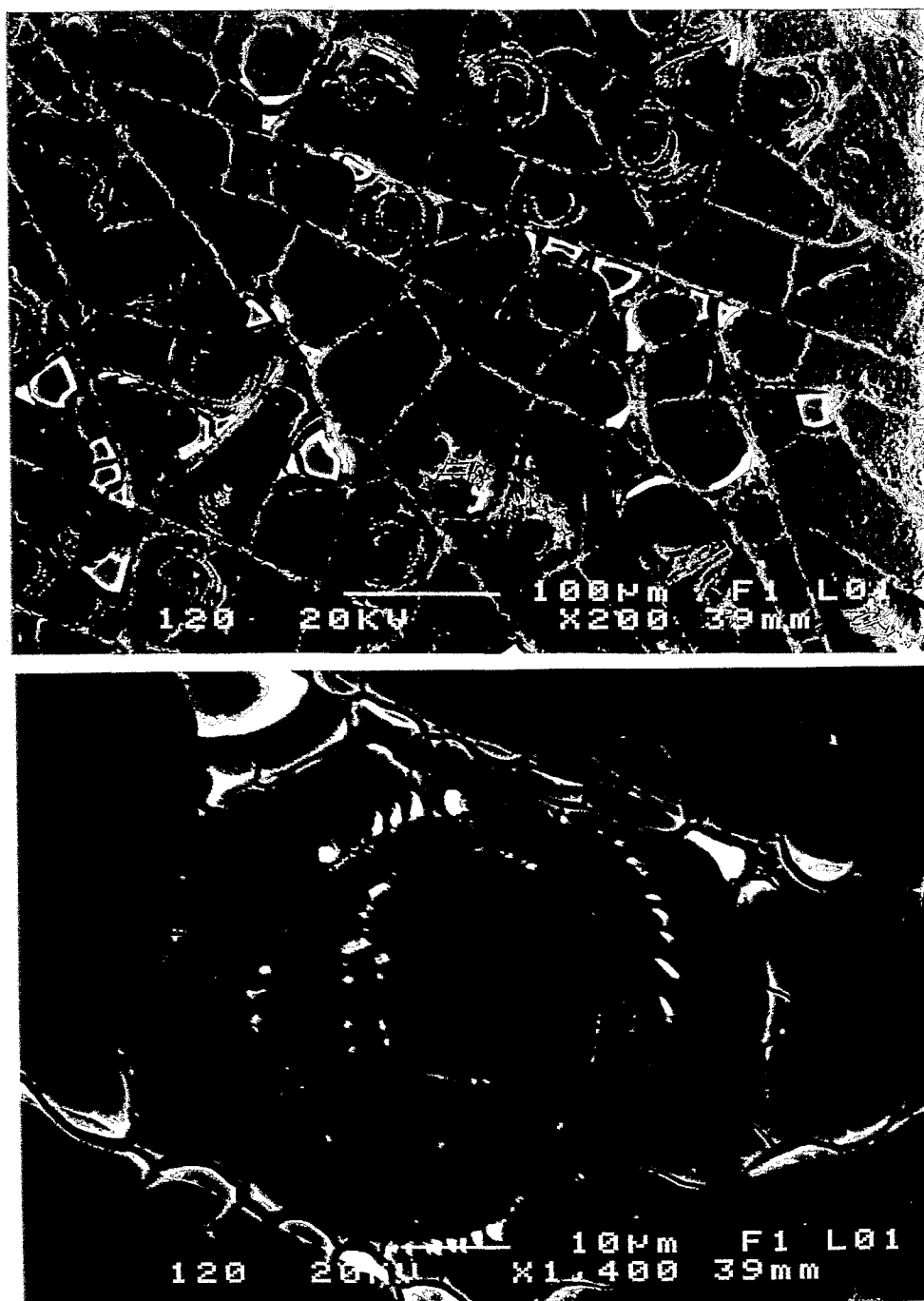


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen der Oberfläche eines Modellglases M1 nach chemischer Behandlung in 0.001 normaler HCl-Lösung. Im oberen Teilbild sind noch wenige Schollenreste einer ausgelaugten Schicht erkennbar. Die Vergrößerung (unten) zeigt eine kreisförmige Terrassenstruktur, die beim Ablösen der Schicht und fortschreitender Auslaugung entstanden ist.

Die Erzeugung von haftenden, ausgelaugten Schichten für diesen sehr sensiblen Glastype gelingt durch Verwendung einer gepufferten Salzsäurelösung. Damit ist die Präparation von Schichten, vergleichbar mit denen auf dem Glas M3, möglich. Die Oberflächenmorphologie ist ähnlich der in Abb. 5.5 gezeigten.

5.2.2 Das Präparationsverfahren für die Gläser

Für alle Glastypeen - Glas M3, die Gläser vom Typ M1 und die Emails - wurden geeignete Präparationsverfahren zur Erzeugung ausgelaugter Schichten an der Oberfläche experimentell gefunden. Tab. 5.3 fasst die Bedingungen zusammen. Beachtet werden muss, dass bei statischer Versuchsführung der pH-Wert der Lösung während der Auslaugung ansteigt. Verursacht wird das durch die Ansammlung der Netzwerk-wandler-Ionen aus dem Glas als Reaktionsprodukte in der Lösung und die Reduzierung der Wasserstoffionenkonzentration durch den Ionenaustausch. Die Flüssigkeitsmenge der Säurelösung war so bemessen, daß die Änderung des pH-Wertes nicht zu einer Änderung der Reaktionskinetik führte. Bei pH-Werten kleiner 8.5 sollte der Mechanismus der Auslaugung stets vorherrschen.

Tab. 5.3: Präparationsverfahren zur Erzeugung definierter ausgelaugter Schichten auf den verschiedenen Gläsern

Glas	Säurelösung	Temperatur	Auslaugzeiten	pH-Wert (Start)	max. pH-Wert (Ende)
M3	0.1 n HCl	RT	0 – 200 h	0.99	0.85
M1, M1-Cu, M1-P	1.5% TRIS-HCl ²	RT	0 – 120 h	4.45	7.21
Emails DS8, GM2	0.01 n HCl	70 °C	0 – 600 h	1.98	1.99

5.2.3 Bestimmung der Schichteigenschaften

Die Eigenschaften der Schichten, die bei der künstlichen Auslaugung an den Oberflächen der Modellgläser erzeugt wurden, sind zu bestimmen. Diese sind zu vergleichen mit den Schichten, die bei den natürlich ablaufenden Prozessen entstehen. Interessant sind dabei die Zusammensetzung einschließlich des Wasserstoffgehaltes und die Dichte der Schicht, sowie die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Verweildauer der Glasprobe in der Säurelösung.

Abb. 5.7 zeigt die typische REM-Aufnahme eines Querschliffs durch eine künstlich erzeugte Schichtstruktur auf dem Glas M3. Die Probe wurde dazu in Harz eingebettet, senkrecht zur Oberfläche geschnitten und poliert. Durch den Materialkontrast sind drei verschiedene Bereiche in der Abbildung zu unterscheiden. Im Mittelteil ist die ausgelaugte Zone zwischen dem Grundglas und dem Einbettharz zu erkennen.

Bemerkenswert ist die erstaunlich ebene Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Grundglas. Im oberen Teil des Bildes ist außerdem ein Riss zu erkennen, der senkrecht zur Oberfläche durch die gesamte Schicht verläuft. Mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenstrahl-Mikroanalysators (EDX) wurde auch die Zusammensetzung der Schicht bestimmt. Die Elementspektren, die die charakteristische Röntgenstrahlausbeute in Abhängigkeit vom Ort auf dem im oberen Bildteil sichtbaren Pfeil (weiss) wiedergeben, verdeutlichen die Veränderung der Zusammensetzung der Schicht im Vergleich zum

² Kurzbezeichnung für Tris(hydroxymethyl)-aminomethanhydrochlorid, deren Verwendung empfohlen wird [140, 141].

Grundglas. Die Elemente Kalium und Kalzium sind fast vollständig aus der Schicht ausgelaugt. Die relative Konzentration des Siliziums wächst dadurch an. Zusätzlich kann eine geringe Menge von Chlor in der gesamten Schicht nachgewiesen werden. Das Chlor ist sicher während der chemischen Prozedur mit der Salzsäure in die entstehende Schicht gelangt. Der Chlornachweis ist ein erster Hinweis darauf, dass während der Auslaugung Bestandteile der Lösung in die Gelschicht aufgenommen werden. Mit Hilfe der Querschliffe ist die Schichtdicke der ausgelaugten Zone sehr genau zu bestimmen. In dem Fall der in der Abb. 5.7 gezeigten Probe, welche 195 h in 0.1 n HCl-Lösung behandelt wurde, beträgt die Schichtdicke 10.4 μm . Aufgrund der endlichen Auflösung des REM war es nicht möglich, Schichtdicken unter 2 μm zu bestimmen. Diese Schichten wurden deshalb charakterisiert durch Messung des Wasserstoff-Tiefenprofils mit der ^{15}N -Methode. Ausgenutzt wird dabei, dass im Prozess der Auslaugung Wasserstoff oder Wasserstoff-Verbindungen in die Schicht gelangen.

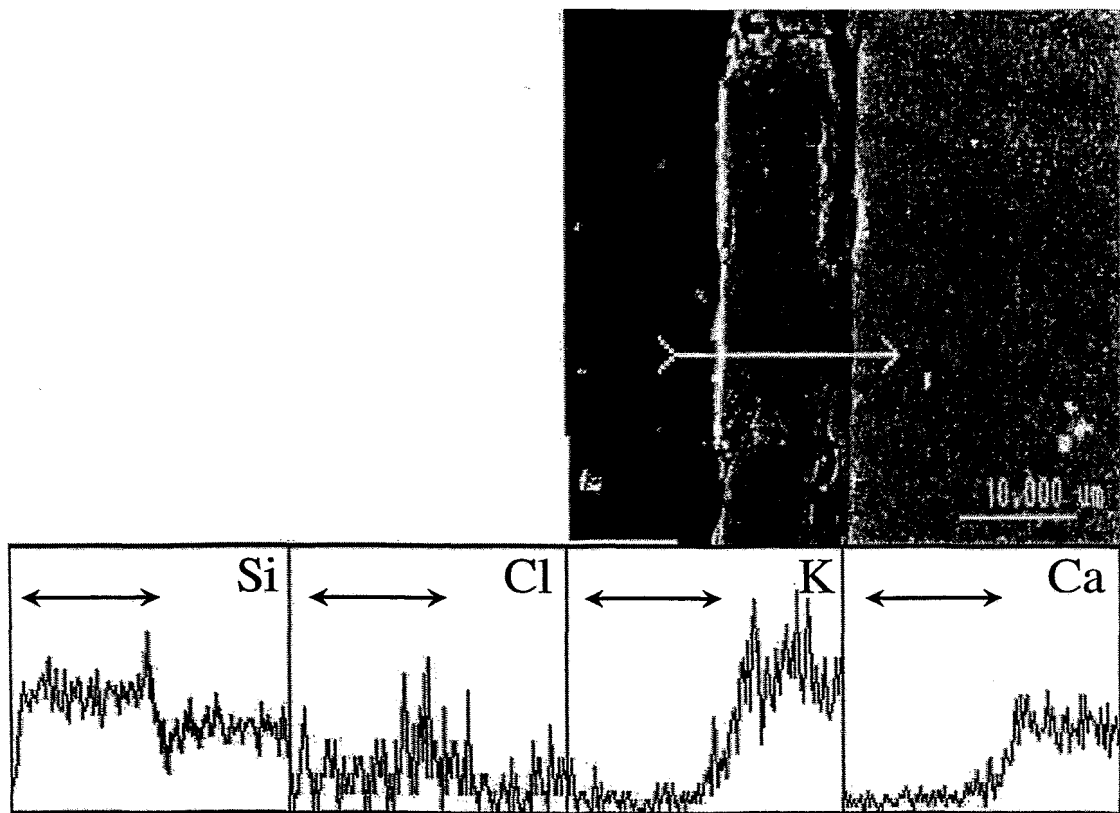


Abb. 5.7: REM-Aufnahme vom Querschliff eines ausgelaugten Glases M3. Durch den Materialkontrast sind drei Bereiche zu unterscheiden: Grundglas (rechts), ausgelaugte Zone (Mitte) und Einbetttharz (links). Die untere Bildleiste zeigt die Röntgenstrahlungsausbeute ausgewählter Elemente in Abhängigkeit vom Ort (Linescans entlang des weissen Pfeils (oberes Bild)). Die Pfeile geben hier die Ausdehnung der ausgelaugten Zone an. (Diskussion siehe Text)

Abb. 5.8 zeigt solche Tiefenprofile der Wasserstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich der Gläser vom Typ M3. Die Proben unterscheiden sich durch die Behandlungsdauer in der HCl-Lösung. Mit zunehmender Behandlungsdauer wächst auch die Tiefe, in der noch Wasserstoff nachgewiesen werden kann. Kurz unterhalb der Oberfläche erreicht die Wasserstoff-Konzentration einen Wert, der dann in einem bestimmten Tiefenbereich konstant bleibt (repräsentiert durch das ausgeprägte Plateau). Danach fällt der Wasserstoffgehalt in

einem kurzen Übergangsbereich drastisch ab, praktisch unter die Nachweisgrenze. Als Maß für die Schichtdicke der ausgelaugten Zone wird die Tiefe angenommen, in der die H-Konzentration auf die Hälfte des Plateau-Wertes abgefallen ist.

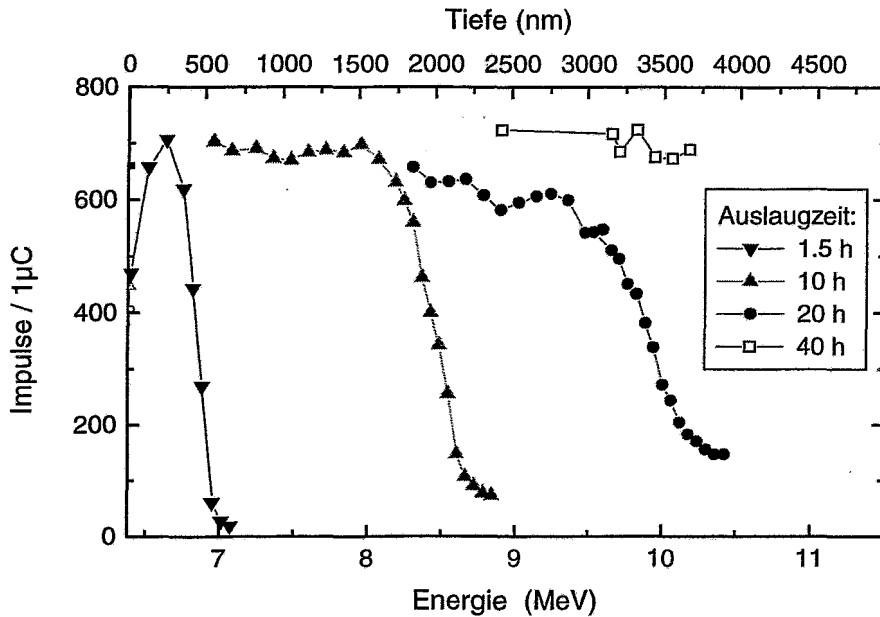


Abb. 5.8: Wasserstoff-Tiefenprofile von Gläsern M3, die unterschiedliche Zeiten (1.5, 10, 20 und 40 h) in einer 0.1 normalen HCl-Lösung lagen. Zur Messung wurde die $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ Kernreaktion mit einer Resonanz bei 6.385 MeV genutzt.

Zur Angabe einer absoluten Tiefenskala wurde der Energieverlust der Stickstoff-Ionen in der ausgelaugten Zone durch eine Vergleichsmessung an einer Probe mit dem REM kalibriert. Für die Probe, welche 20 Stunden in der HCl-Lösung lag, wurde mit dem REM eine Schichtdicke von $3.4\ \mu\text{m}$ ermittelt. Mit der ^{15}N -Methode wurde in der gleichen Probe das Ende der wasserstoffhaltigen Schicht bei einer Einschussenergie von 9.89 MeV erreicht. Der Schichtdicke von $3.4\ \mu\text{m}$ entspricht demnach ein Energieverlust der ^{15}N -Ionen von 3.505 MeV.

Nach dem gleichen Prinzip wurden für alle Modellgläser die ausgelaugten Schichten in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Zusammensetzung charakterisiert.

Als Voraussetzung für die weiteren Untersuchungen wurden für die individuellen Bedingungen der Auslaugung jeder Glaszusammensetzung die Auslaugrate, die „Wachstumsrate“ der Schicht, ermittelt. Aus der Zeit, die das Glas in der Lösung gelegen hat, kann dann die Schichtdicke der ausgelaugten Zone abgeschätzt werden. In Abb. 5.9 sind die gefundenen Abhängigkeiten dargestellt. Die Dicke der erzeugten Schichten ist proportional zur Quadratwurzel aus der Behandlungszeit. Diese Abhängigkeit wurde für die Auslaugung, ein diffusionskontrollierter Vorgang, erwartet. Die Bestätigung dieser Abhängigkeit zeigt auch, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen die Auslaugung und die damit verbundene Zunahme der Schichtdicke der bestimmende Prozess ist. Wenn die Auflösung des Glases, das heisst die annähernd mit konstanter Geschwindigkeit erfolgende Hydrolyse, dominant wird, sollte sich das Zeitverhalten entscheidend ändern.

Ein Vergleich der Auslaugraten der Gläser ist nicht generell möglich, da unterschiedliche Bedingungen gewählt werden mussten (Art der Lösung, Temperatur). Das unterschiedliche Verhalten der Gläser M1 und M3 wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert.

Lediglich die Gläser vom Typ M1 wurden unter gleichen Bedingungen präpariert. Das Auslaugverhalten der Gläser M1 und M1-P ist dabei praktisch nicht zu unterscheiden.

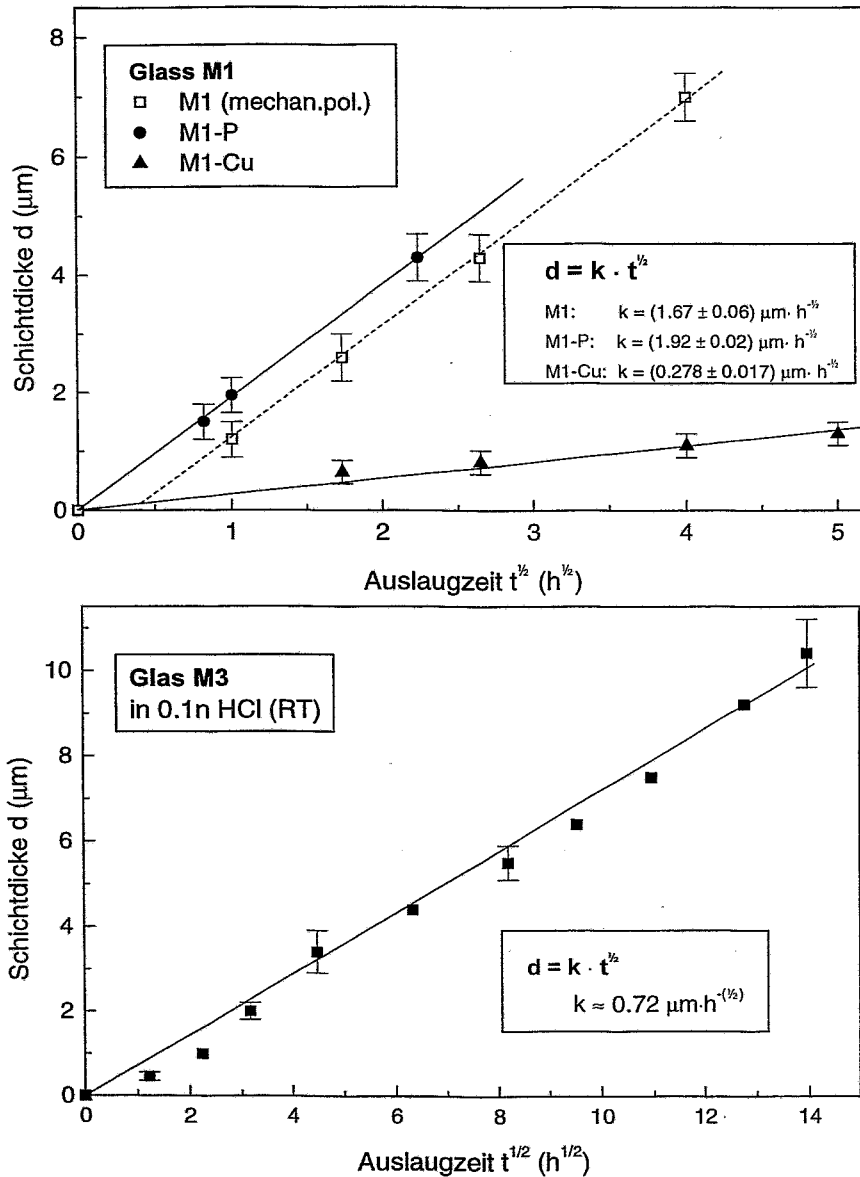


Abb. 5.9: Abhängigkeit der Schichtdicke der ausgelaugten Zone von der Auslaugzeit für die Modellgläser vom Typ M1 (oben) und M3 (unten). Die Auslaugung erfolgte bei den in Kap. 5.2.2 genannten Bedingungen. Für jedes Glas wird die „Wachstumsrate“ k angegeben.

Die Erhöhung des Anteils an Phosphoroxid, das als Netzwerkbildner bekannt ist, hat offensichtlich keinen entscheidenden Einfluss auf die chemische Stabilität des Glases M1-P. Wahrscheinlich war die Vergrößerung des Verhältnisses von Netzwerkbildnern zu Netzwerkwandlern dafür noch nicht ausreichend. Eine deutliche Veränderung kann aber durch den Zusatz eines Metalloxides wie z. B. CuO als färbende Komponente erreicht

werden. Obwohl die relativen Anteile von SiO_2 , K_2O und CaO als Hauptbestandteile des Glases M1 nicht verändert wurden, ist das Glas M1-Cu mit 7 gew% CuO im Vergleich zum kupferfreien Glas M1 bei gleichen Auslaugbedingungen wesentlich resistenter. Abb. 5.9 verdeutlicht für das Glas M1-Cu, dass bei gleichen Auslaugzeiten eine deutlich kleinere Schichtdicke der ausgelaugten Zone entsteht.

Für die in Tab. 5.3 festgelegten Präparationsbedingungen wurden folgende Auslaugraten k bestimmt. Der Faktor k beschreibt den Zusammenhang zwischen der Quadratwurzel aus der Auslaugzeit t und der in dieser Zeit erzielten Schichtdicke d :

$$d = k \cdot \sqrt{t} \quad (5.1)$$

Tab. 5.4: Auslaugrate k für verschiedene Glaszusammensetzungen. Die Werte gelten für die im Text beschriebenen Präparationsbedingungen (vgl. Tab. 5.3).

Glas	$k / \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}$
M3	0.72
M1	1.7
M1-P	1.9
M1-Cu	0.28

5.3 Ausgelaugte Gläser

Mit den beschriebenen chemischen Verfahren wurde für jede Glaszusammensetzung eine Serie von Proben mit unterschiedlicher Dicke der ausgelaugten Zone präpariert. Die Messungen sollen zeigen, welchen Einfluss eine Oberflächenschicht bekannter Dicke auf das Resultat der drei Ionenstrahlmethoden hat.

5.3.1 Information von der RBS

Eine erste Information über die Elementverteilung liefert das RBS-Spektrum. Die Elemente, welche im oberflächennahen Bereich enthalten sind, wurden im Zusammenspiel mit PIXE identifiziert. Die Abb. 5.10 vergleicht das Spektrum eines Glases M3 mit dünner Oberflächenschicht mit dem eines unbehandelten Glases. Dabei sind zwei charakteristische Unterschiede festzustellen: die Verschiebung der K-Ca-Kante zu kleineren Rückstreuenergien und eine Vergrößerung des Sauerstoffsignals an der Oberfläche. Beide Beobachtungen sind auf die Auslaugung von K und Ca zurückzuführen. Die Kantenverschiebung zeigt an, dass die beiden Elemente an der Oberfläche nicht mehr nachweisbar sind. Das Entfernen der Elemente führt zu einer Erhöhung der Konzentration der anderen Hauptbestandteile des Glases Si und

O in dem Volumen der ausgelaugten Zone. Im Spektrum wird die Änderung für den Fall des Sauerstoffes (Nicht-Rutherford-Streuquerschnitt) besonders deutlich. Eine Quantifizierung ist nicht möglich, da der Streuquerschnitt für diese Messung nicht exakt bekannt ist.³ Deshalb kann aus den RBS-Messungen auch nicht geschlossen werden, inwiefern die Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration auch auf den Einbau molekularen Wassers und/oder die Diffusion von Hydronium-Ionen H_3O^+ in die Schicht zurückzuführen ist.

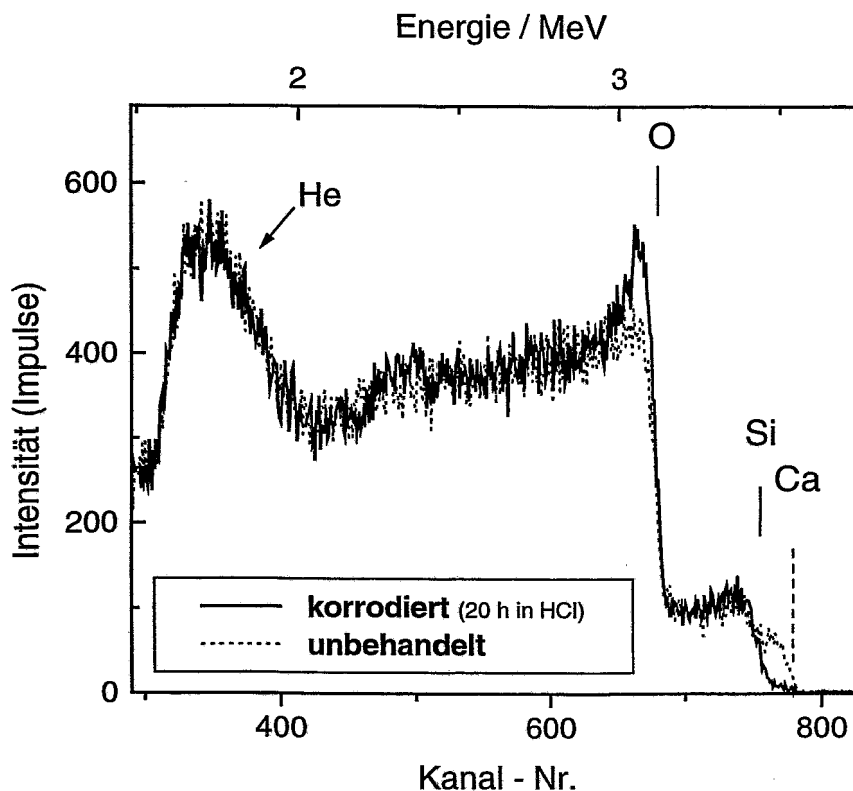


Abb. 5.10: Vergleich der RBS-Spektren des unbehandelten Glas M3 (punktierte Linie) mit einem ausgelaugten Glas (durchgezogene Linie). Die Dicke der ausgelaugten Zone beträgt $3.4 \mu\text{m}$.

Die Größe der Kantenverschiebung und die Breite des erhöhten Sauerstoffsignals sind ein Maß für die Schichtdicke der ausgelaugten Zone. Abb. 5.11 zeigt 2 Ausschnitte aus den Spektren der Glasserie M3 mit unterschiedlichen Schichtdicken. Aufgrund der geringen Tiefenauflösung bei der Messung mit 4 MeV Protonen ist der Einfluss der Auslaugung erst ab Schichtdicken von 2 bis $2.5 \mu\text{m}$ sicher zu identifizieren. Die Beobachtung der Kantenverschiebung des K- bzw. Ca-Signals wird mit zunehmender Schichtdicke durch die Überlagerung mit den Signalen der anderen Glasbestandteile erschwert. Das Sauerstoffsignal ist dann aber immer noch ein zuverlässiger Indikator für das Vorhandensein einer Oberflächenschicht.

³ Alle aus der Literatur bekannten (einschließlich des in Kap. 3.2.3 gezeigten) Wirkungsquerschnitte wurden bei anderen Messgeometrien aufgenommen. Der Einfluss der Streuwinkel ist bei den Nicht-Rutherford-Querschnitten besonders groß.

Für alle untersuchten Glaszusammensetzungen wurde mittels RBS gezeigt, dass die Netzwerkwandler Kalium und Kalzium nahezu vollständig aus der ausgelaugten Schicht entfernt wurden. Hauptbestandteile dieser Oberflächenschicht sind dann Silizium und Sauerstoff. Der Einbau des Wasserstoffes in die ausgelaugte Schicht kann mit dem Protonenstrahl nicht nachgewiesen werden.

Eine Besonderheit stellt das Glas M1-Cu dar. Die färbende Komponente CuO wird durch die Auslaugung in der Lösung nicht beeinflusst. Das Kupfer behält seinen Platz im Glasnetzwerk auch in der ausgelaugten Zone. In den entsprechenden RBS-Spektren ist das Kupfer auch nach der Auslaugung unverändert an der Oberfläche zu beobachten.

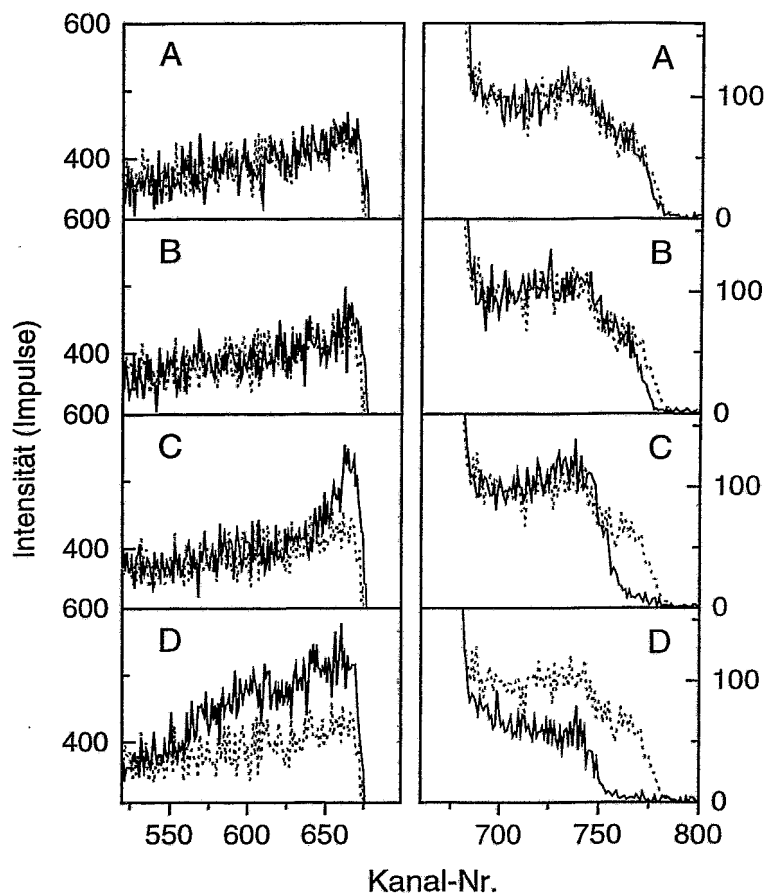


Abb. 5.11: Vergleich der RBS-Signale von O (links) und K bzw. Ca (rechts) aus ausgelaugten Gläsern M3 mit unterschiedlich dicker Oberflächenschicht (A: 0.45 μm , B: 2 μm , C: 3.4 μm , D: 10.4 μm). Zum Vergleich ist das Spektrum des unbehandelten Glas (punktiert) eingezeichnet.

Die Auswertung der RBS-Spektren ausgelaugter Gläser liefert die gleichen Ergebnisse über die Elementverteilung wie die EDX-Analysen (vgl. 5.2.3 und Abb. 5.7). Allerdings ist hier keine aufwendige Präparation einer Probe (Querschliff) notwendig. Mittels RBS kann die Auslaugung von Glasbestandteilen zerstörungsfrei nachgewiesen werden, wenn die Oberflächenveränderung eine bestimmte Tiefenausdehnung erreicht hat.

5.3.2 Kombination von PIXE und PIGE

Die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich, hervorgerufen durch die Auslaugung, werden auch in den Röntgenspektren sichtbar. Abb. 5.12 vergleicht typische PIXE-Spektren aus der Glasserie M1 vor und nach der Auslaugung.

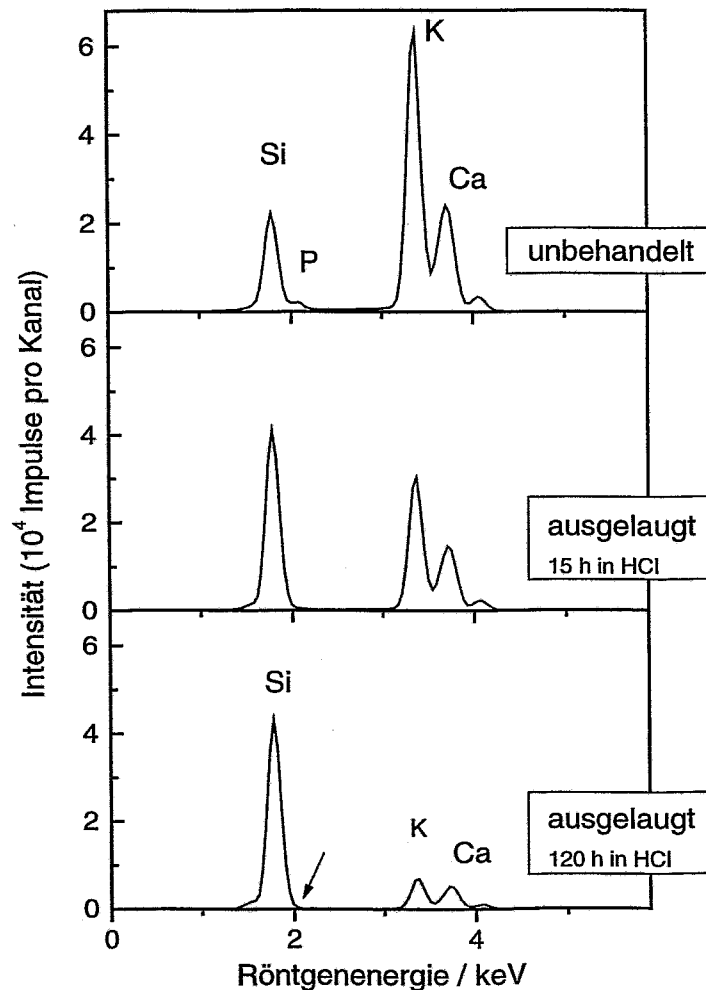


Abb. 5.12: PIXE-Spektren aus der Glasserie M1: oben-unbehandelt, mitte-15 h in 15% TRIS-HCL entspricht ca. $6.7 \mu\text{m}$, unten-120 h ($20.4 \mu\text{m}$)

Die Spektren zeigen eine drastische Änderung der Intensitätsverhältnisse der Hauptbestandteile des Glases Si, K, Ca. Mit zunehmender Dauer bewirkt die Auslaugung die Ausbildung einer Oberflächenschicht wachsender Schichtdicke. Die Zusammensetzung der ausgelaugten Zone unterscheidet sich vom Grundglas dadurch, dass sie kein Kalium und Kalzium enthält, sondern im wesentlichen nur aus Silizium und Sauerstoff besteht. Im PIXE-Spektrum bewirken diese Veränderungen eine deutliche Abnahme der Intensitäten der K- und

Ca-Röntgenlinien. Damit verbunden ist ein Anwachsen der Si-Röntgenausbeute. Dieser Effekt wird besonders deutlich, weil PIXE eine oberflächen-sensitive Methode ist. Offensichtlich würde die Auswertung der PIXE-Messung an einem ausgelaugten Glas ohne Kenntnis der veränderten Oberfläche Konzentrationen der einzelnen Elemente ergeben, die nicht denen des unbehandelten Glasvolumens entsprechen.

Für die einzelnen Glassorten lassen sich aus den PIXE-Messungen weitere Resultate ableiten. Im Glas M1 und M1-P wird auch der Phosphorgehalt durch die Auslaugung verändert. Mit zunehmender Präparationsdauer und Schichtdicke nimmt die Intensität der Phosphor-Röntgenlinie (2.014 keV) sehr stark ab (Abb. 5.12). Das bedeutet, dass auch Phosphor durch den Angriff der Säurelösung aus dem Glas herausgelöst wird. Das Resultat ist unerwartet, da Phosphor zu den Netzwerkbildnern zählt. Offensichtlich wird es aber nicht hinreichend in das silikatische Netzwerk integriert und besitzt eine Ionenbeweglichkeit, die den Austausch gemeinsam mit den Netzwerkwandlern ermöglicht. Der Effekt ist in beiden Gläsern gleich und nicht vom Gehalt an Phosphoroxid (4 bzw. 8.5 gew%) abhängig. Das liefert auch die Erklärung dafür, dass die Auslaugraten beider Gläser vergleichbar sind und nicht durch den Phosphor-Gehalt verändert werden.

In den PIXE-Spektren der Glasserie M1-Cu ist die Intensität der Cu-Röntgenstrahlung stets gleich und unabhängig von der zunehmenden Schichtdicke der ausgelaugten Zone. Trotz der geringen Absorption der Cu-K Strahlung in den leichten Elementen Si und O sollte eine kupferfreie Oberflächenschicht, die im wesentlichen nur Silizium und Sauerstoff enthält (siehe auch Kap. 5.4), doch eine registrierbare Schwächung der Kupfer-Strahlungsausbeute ergeben, falls Cu mit ausgelaugt würde. Eine Schicht von 5 μm hydratisiertem SiO_2 (mit 10 at% Wasserstoff) auf einem Glas M1-Cu reduziert die Ausbeute an Cu-K α -Strahlung um mehr als 6%. Damit wird der Hinweis aus der RBS-Messung bestätigt, dass das CuO nicht durch den chemischen Prozess beeinflusst wird und nach der Auslaugung auch noch in der Schicht vorhanden ist.

Im Glas M3 kann bei sehr großen Zeiten für die Schichtpräparation der Einbau von Chlor in die erzeugte Schicht beobachtet werden. Die Kontamination der Schicht durch Bestandteile der Säurelösung wurde schon von anderen Autoren beschrieben [138]. Da Cl in den dünnen Schichten noch nicht nachweisbar ist und der Gehalt bei den größten Schichtdicken von 10 μm noch weit unter 1 gew% liegt, wird es bei den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt. In den Gläsern vom Typ M1 und den Emails wurden auch bei langen Präparationszeiten keine derartigen Verunreinigungen beobachtet.

Im Gegensatz zur PIXE-Analyse wird das Resultat der PIGE-Messung nur geringfügig von der Auslaugung beeinflusst. Abb. 5.13 zeigt den Vergleich der PIGE-Spektren von unbehandeltem Glas M3 und der Glasprobe nach einer Auslaugzeit von 195 h. Obwohl in dieser Zeit eine Schicht von ca. 10.4 μm Dicke entsteht, wird die Intensität der Si γ -Linie bei 1779 keV nur wenig größer (etwas mehr als 10%). Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die γ -Strahlung mit MeV-Energien das Material ungeschwächt verlassen kann. Die Informationstiefe der PIGE ist im Vergleich zur PIXE größer. Zur Intensität der γ -Strahlung von Si, liefert das unbeeinflusste Glasvolumen unter der ausgelaugten Zone einen wesentlich größeren Beitrag. Der Einfluss der wachsenden ausgelaugten Zone bleibt zunächst nur gering. Erst bei größeren Schichtdicken äußert sich dieser Einfluss spürbar in einer Erhöhung der Si γ -Ausbeute. Diese Zunahme wird, wie im Fall von PIXE, durch das Anwachsen der Si-Konzentration in der Schicht verursacht.

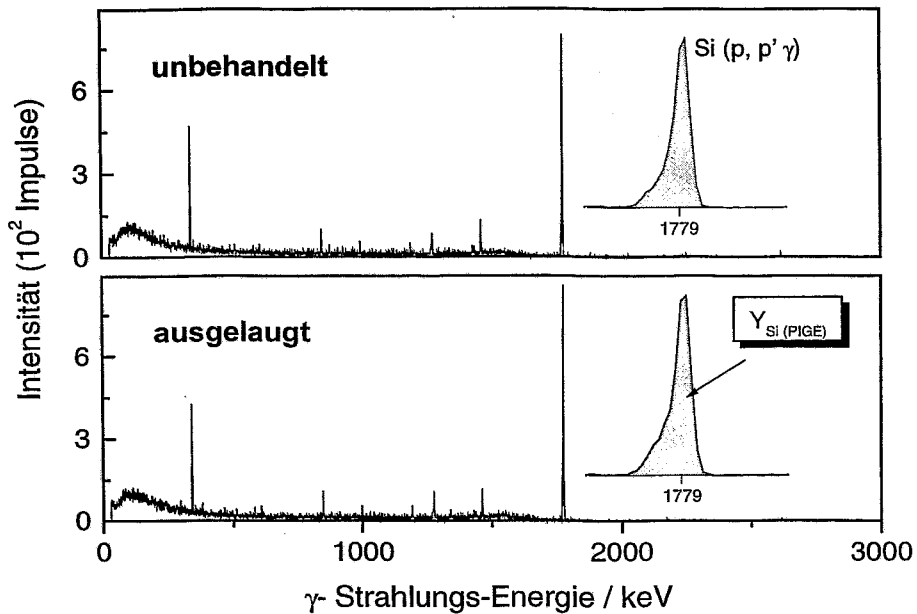


Abb. 5.13: PIGE-Spektren vom Glas M3. oben: unbehandelt, unten: ausgelaugt in 0.1 n HCl (nach 195 h ist eine ca. 10.4 μm dicke Schicht entstanden). Vergrößert ist die Si γ -Linie bei $E_\gamma = 1779$ keV.

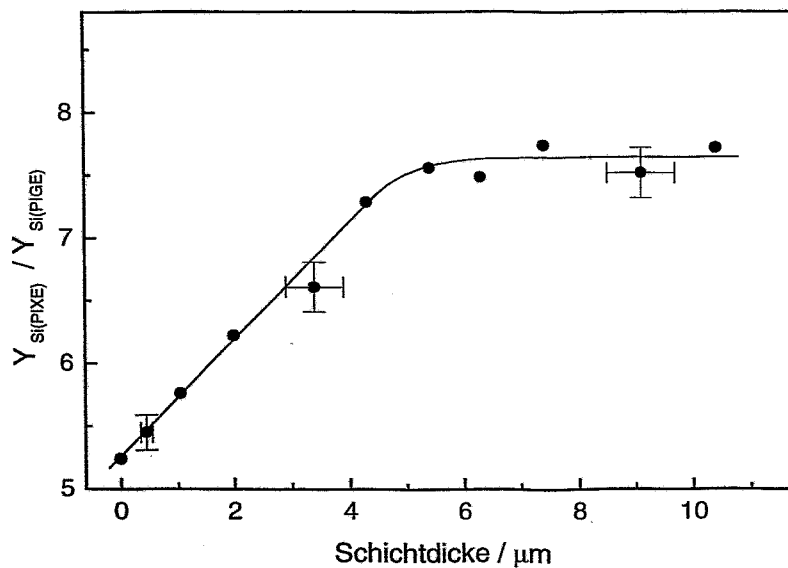


Abb. 5.14: Verhältnis der Strahlungsausbeuten PIXE/PIGE(Si) der Si-Röntgenlinie (1.74 keV) zur Si γ -Linie (1779 keV) für unterschiedliche Schichtdicken der ausgelaugten Zone auf dem Glas M3.

Mit beiden Methoden, PIXE und PIGE, werden unterschiedliche Tiefenbereiche des Objektes betrachtet. Ein Vergleich der Informationen, die beide Verfahren über das Element Si liefern, sollte Aussagen über Veränderungen der Konzentration des Si in der Oberflächenschicht in Abhängigkeit von deren Dicke ermöglichen. In Abb. 5.14 wird für Glas M3 das Verhältnis

der Intensitäten der Si-Röntgenlinie zur Si γ -Linie $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ als Funktion der gemessenen Dicke der ausgelaugten Schicht dargestellt. Im Kurvenverlauf sind zwei Bereiche zu unterscheiden: der proportionale Bereich bis zu einer Schichtdicke von ca. 5 μm und der Bereich der Sättigung für dickere Schichten. Der Bereich, in dem sich das Verhältnis der Ausbeuten an Si-Strahlung beider Methoden nicht mehr ändert, beginnt im Wesentlichen dann, wenn die Schichtdicke die Informationstiefe von PIXE für Si erreicht. Genauer muss man feststellen, dass dieser Bereich schon bei kleineren Schichtdicken erreicht wird. Ursache dafür sind zwei gegenläufige Effekte: (i) Die Si-K Strahlung aus Materialtiefen nahe der PIXE-Informationstiefe für Si trägt nur noch unwesentlich zur gemessenen Gesamtausbeute bei. Folglich induziert ein Fortschreiten der Auslaugzone in diesem Tiefenbereich kaum noch einen Zuwachs in $Y_{Si}(PIXE)$. (ii) Das wegen (i) ohnehin abgeschwächte Anwachsen von $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ wird nun noch kompensiert durch die jetzt bereits einsetzende Zunahme der Ausbeute an Si γ -Strahlung $Y_{Si}(PIGE)$. Die proportionale Region im Bereich kleiner Schichtdicken erstreckt sich im Glas M3 bis zu einer Dicke von ca. 5 μm . In diesem Bereich enthält das PIXE-Signal Informationen über die Zusammensetzung sowohl der ausgelaugten Schicht als auch des unbeeinflussten Glasvolumens. Besonders im unteren Teil jenes Schichtdickenbereiches sollte es möglich sein, aus dem PIXE-Resultat die Zusammensetzung des Glasvolumens zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist, dass man die Zusammensetzung und Dicke der darüberliegenden ausgelaugten Zone kennt. Eine dafür entwickelte Verfahrensvorschrift wird in Kap. 5.6 beschrieben.

Für Messungen an Objekten einer Glassorte kann man als Ergebnis zusammenfassen: Unterschiedliche Werte für das Verhältnis der Si-Ausbeuten $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ zeigen unterschiedliche Schichtdicken der ausgelaugten Zone an. Mit diesem Wert kann der Korrosionsfortschritt an Objekten einer Glaszusammensetzung (und Objekten sehr ähnlicher Zusammensetzung) beurteilt werden. Insbesondere durch die Kombination von PIXE und RBS können dünne Oberflächenschichten von einer tiefgehenden Korrosionszerstörung unterschieden werden.

Die diskutierte Abhängigkeit des Wertes $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ von der Dicke der ausgelaugten Schicht wurde für alle untersuchten Glasserien festgestellt. Allerdings wird der absolute Wert und der Verlauf dieser Abhängigkeit wesentlich von der Glaszusammensetzung beeinflusst. Zur Verdeutlichung listet Tab. 5.4 die Werte für unbehandelte Gläser auf. Die Tabelle enthält alle Gläser, die für die Standardmessungen verwendet wurden.

Tab. 5.4: Wert des Verhältnisses der Strahlungsausbeuten von Si: $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ für verschiedene nicht ausgelaugte Gläser bekannter Zusammensetzung. Die Werte repräsentieren die Volumenzusammensetzung und sind nach wachsendem Si-Gehalt der Gläser sortiert.

	KW3	KW1	KW2	M1	M1-P	M1-Cu	GM2	M3	DS8	Tempax
SiO ₂ (at%)	17,60	17,74	17,75	18,55	18,55	19,29	22,2	22,9	24,28	25,5
<u>PIXE</u> <u>PIGE</u>	4,40	4,39	4,12	4,80	4,75	4,06	4,14	5,38	4,46	5,97

Die Werte $Y_{Si}(PIXE)/Y_{Si}(PIGE)$ zeigen keinen funktionalen Zusammenhang zum Si-Gehalt der einzelnen Gläser. Die Röntgenausbeute hängt zwar einerseits von der Si-Konzentration ab, wird aber andererseits auch stark von der Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung im

Material beeinflusst. Der Wert $Y_{Si}(PIXE)$ wird demzufolge bestimmt durch die gesamte Zusammensetzung des Glases.

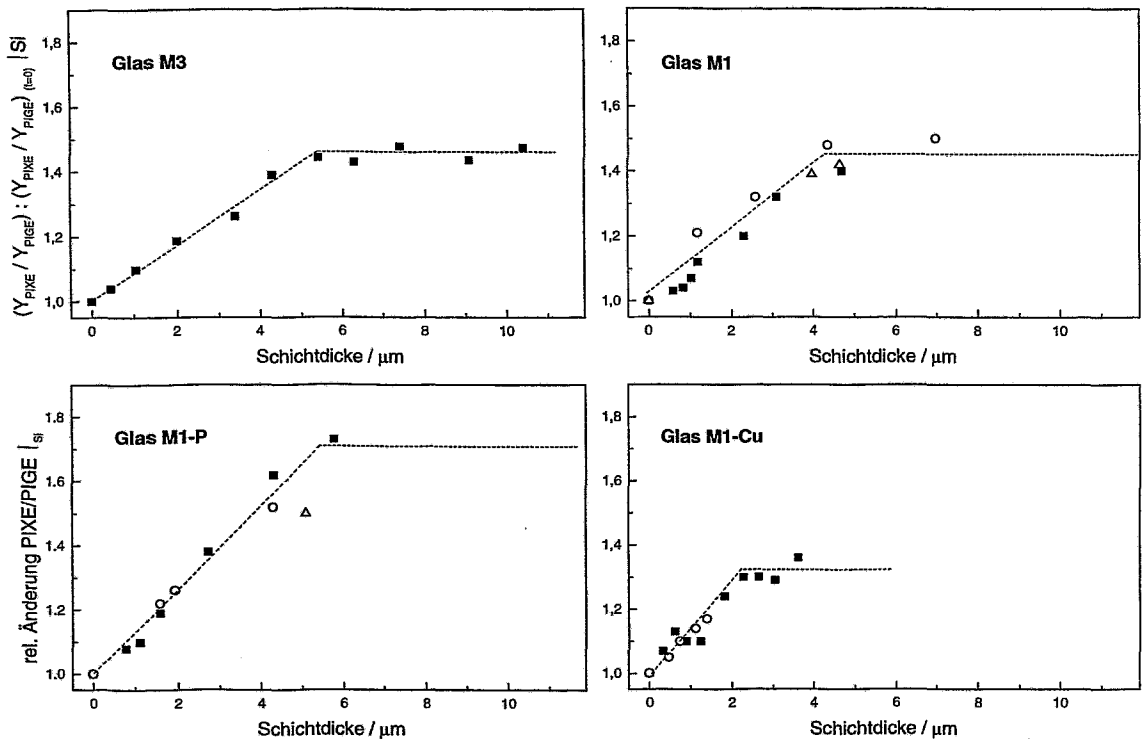


Abb. 5.15: Schichtdicken-Abhängigkeit des „Korrosions-Faktors“ für verschiedene Glaszusammensetzungen. Dargestellt ist die relative Änderung des Ausbeuteverhältnisses für Si bezogen auf das unbehandelte Glas. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen einzelne Messserien.

Gleiches gilt auch für den Kurvenverlauf der Schichtdicken-Abhängigkeit des „Korrosions-Faktors“ $Y_{Si}(PIXE) / Y_{Si}(PIGE)$ der verschiedenen Glasserien. Abb. 5.15 zeigt die relativen Änderungen des Wertes. Während der Anstieg in den proportionalen Bereichen kleiner Schichtdicken noch vergleichbar ist, unterscheidet sich vor allem der Beginn des stationären Bereiches wesentlich. Hier kommt wieder der Einfluss der Glaszusammensetzung (und der Zusammensetzung der ausgelaugten Zone!), die in diesem Fall die Informationstiefe für Si bestimmt, zum Tragen.

Der unterschiedliche Einfluss einer dünnen Oberflächenschicht auf das Ergebnis beider Methoden, PIXE und PIGE, wird auch bei einer quantitativen Auswertung deutlich. Wie oben bereits gezeigt wurde, ist ohne Erkenntnisse über die vorliegende Schichtstruktur eine quantitativ richtige Auswertung vor allem des PIXE-Spektrums nicht möglich. Demonstriert werden soll dies am Beispiel des Elementes Si in ausgelaugten Gläsern vom Typ M3. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgt unter der (falschen) Annahme einer homogenen Verteilung der Elemente im analysierten Volumen.

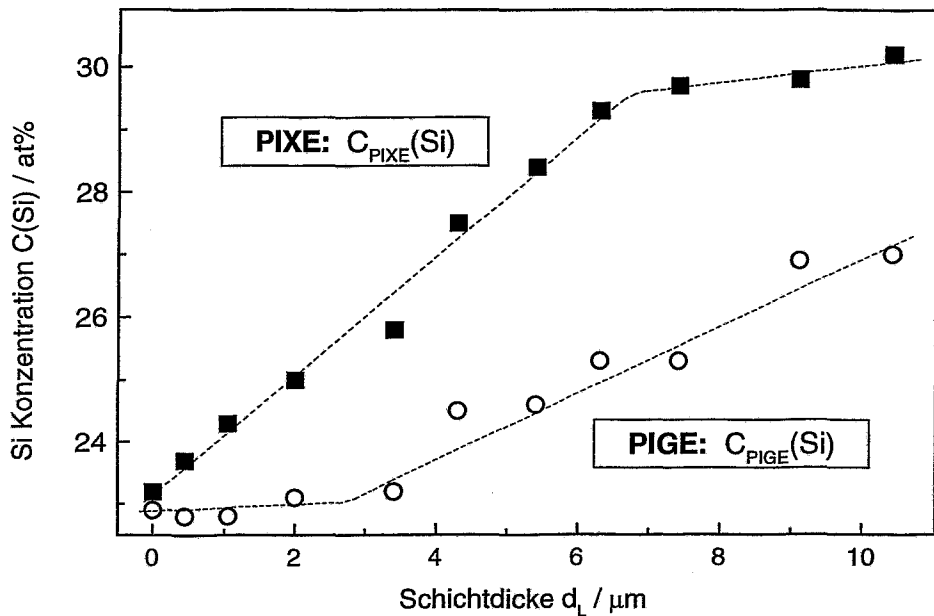


Abb. 5.16: Si-Konzentrationen, die aus PIXE- bzw. PIGE-Messungen an Gläsern der Serie M3 berechnet wurden, in Abhängigkeit von der Schichtdicke der ausgelaugten Zonen. Bei der Auswertung wurde eine homogene Verteilung der Elemente im analysierten Volumen vorausgesetzt. Der Einfluss der Oberflächenschicht führt zu z. T. drastischen Abweichungen der errechneten Werte vom Nominalwert des Grundglases ($C_{\text{Si}} = 22.9$ at% im Glas M3).

Abb. 5.16 stellt die auf diese Weise aus den PIXE- und PIGE-Messungen errechneten Werte der „scheinbaren“ Si-Konzentration dar. Nur im Fall des unbehandelten Glases (Schichtdicke = 0 μm) führen die Rechnungen für beide Methoden zum gleichen Ergebnis. Dieser Konzentrationswert für Si entspricht dann erwartungsgemäß dem Nominalwert für das Glas M3: 22.9 at%. Wenn eine Oberflächenschicht vorhanden ist, zeigen die Konzentrationswerte für beide Analysemethoden unterschiedliche Abhängigkeiten von der Schichtdicke der ausgelaugten Zone. Die Werte, die aus den Röntgenspektren bestimmt wurden, lassen sich wieder in zwei Bereiche unterteilen. Im proportionalen Bereich liegt der Wert zwischen der Volumenkonzentration und einer wesentlich größeren Konzentration. Er nimmt mit wachsender Schichtdicke zu, bis er den Bereich der Sättigung erreicht. In diesem Bereich enthält das PIXE-Spektrum dann keine Informationen mehr über die Si-Konzentration des Glasvolumens. Ein anderes Verhalten kann man aus den Konzentrationswerten ablesen, die aus dem PIGE-Spektren ermittelt wurden. Im Bereich sehr dünner Schichtdicken entspricht der berechnete Wert der Volumenkonzentration. Für das Glas M3 erstreckt sich diese Region bis ca. 3 μm . In sich anschließenden proportionalen Teilbereich ist mit wachsender Schichtdicke ein Anstieg der Werte zu beobachten. In diesem Bereich nimmt der Anteil der erhöhten Si-Konzentration in der Schicht zum Gesamtwert beständig zu. Der Anstieg erfolgt aber im Vergleich zu den „PIXE-Werten“ langsamer. Erst bei sehr großen Schichtdicken wird wieder ein dann konstant bleibender Wert erreicht, der die Si-Konzentration in der Schicht wiedergibt.

Die o. g. Überlegungen eröffnen die Möglichkeit, eine Oberflächenschicht auf einem Glas anzuzeigen. Dazu werden die PIXE- und PIGE-Messungen an dem Objekt quantitativ ausgewertet unter der (eventuell falschen) Annahme einer homogenen Verteilung der

Elemente. Der Vergleich der berechneten Konzentrationswerte eines Elementes (z. B. Si) gibt nach oben gezeichnetem Bild Aufschluss über die möglicherweise veränderte Oberfläche.

5.3.3 Zusammenfassung

In den verschiedenen Kalium-Kalzium-Silikatgläsern werden durch den Prozess der Auslaugung in der Säurelösung die Netzwerk wandler Kalium und Kalzium nahezu vollständig aus einer Oberflächenschicht herausgelöst. Diese Schicht wird dann durch das verbliebene silikatische Netzwerk gebildet, in das zusätzlich Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Bestandteile der Lösung eingebaut werden. Im Glas enthaltene Metalloxide, wie z. B. CuO, werden nicht ausgelaugt.

Eine solche Oberflächenschicht verändert die Intensitätsverhältnisse der Röntgenstrahlung der Hauptelemente Si, K, Ca im Vergleich zum unbehandelten Grundglas. Im Bereich kleiner Schichtdicken wird das PIXE-Spektrum noch durch die Zusammensetzung der Schicht und des Grundglases bestimmt. Die γ -Strahlungsausbeute des Elementes Si wird wegen der größeren Informationstiefe weniger stark beeinflusst. Das Intensitätsverhältnis der emittierten Strahlungen des Siliziums (Röntgen- und γ -Strahlung) ermöglicht den Vergleich zwischen Glasobjekten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung. Dieser Verhältniswert $Y_{\text{Si}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Si}}(\text{PIGE})$ wird vor allem zur Unterscheidung kleiner Schichtdicken eingesetzt. Er liefert Erkenntnisse über den Zustand der Glasobjekte, wenn die Glaskorrosion noch nicht sehr weit fortgeschritten ist.

Mit der Kombination der Ionenstrahlmethoden PIXE und PIGE kann in einer simultanen Messungen an dem Glasobjekt der Zustand der Oberfläche beurteilt werden. Dazu werden beide Messungen quantitativ unter der Annahme einer homogenen Elementverteilung ausgewertet. Die berechneten Konzentrationswerte eines Elementes werden anschließend verglichen. Für das Element Silizium ergeben sich aus dem Vergleich folgende Aussagemöglichkeiten:

- Sind die Konzentrationswerte gleich, dann existiert keine Oberflächenschicht. Das PIXE- und PIGE-Spektrum wird nur durch die Zusammensetzung des Grundglases bestimmt. Konzentrationen aller Elemente können direkt aus der Kombination PIXE und PIGE berechnet werden.
- Ist die Si-Konzentration $C_{\text{Si}}(\text{PIXE})$, die aus dem Röntgenspektrum berechnet wurde, größer als die aus dem γ -Spektrum $C_{\text{Si}}(\text{PIGE})$, dann existiert eine Oberflächenschicht mit Si-Anreicherung, wie sie für ausgelaugte Korrosionsschichten typisch ist.
- Wenn die Si-Konzentration $C_{\text{Si}}(\text{PIXE})$ kleiner als $C_{\text{Si}}(\text{PIGE})$ ist, dann deutet das auf eine Oberflächenschicht mit einer kleineren Si-Konzentration hin (Verwitterungskruste aus Ablagerungen der ausgelaugten Glasbestandteile oder durch spezielle Herstellungstechnologien bei der Glasschmelze erzeugt).

Mit diesem Vergleichskriterium können aus der Kombination von PIXE und PIGE oberflächliche Korrosionsschichten identifiziert werden, wenn die Korrosion noch nicht zu weit fortgeschritten ist. Für farblose Gläser einschließlich der sogenannten "Waldgläser" ist mit diesem Verfahren eine Beurteilung von Objekten mit Schichtdicken der ausgelaugten Zone bis zu annähernd 20 μm möglich. Sind im Glas färbende Metalloxide, vor allem von

Elementen höherer Ordnungszahl, enthalten, verringert sich die Aussagemöglichkeit hin zu kleineren Schichtdicken.

Dickere Korrosionsschichten können mit der Methode RBS erkannt werden. Die veränderte Zusammensetzung der Schicht äußert sich im RBS-Spektrum in einer Kantenverschiebung der ausgelaugten Glasbestandteile und einer Vergrößerung des Sauerstoff-Signals an der Oberfläche. Das Fehlen von Kalium und Kalzium in der Schicht, verursacht durch die Auslaugung, bewirkt eine Verschiebung der entsprechenden Kante im Spektrum zu kleineren Rückstreuenergien. Gleichzeitig erhöht sich durch die Auslaugung die Sauerstoff-Konzentration in der ausgelaugten Zone. Größe der Kantenverschiebung und Breite des erhöhten Sauerstoffsignals sind ein Maß für die Schichtdicke. Mittels Protonen-RBS sind ausgelaugte Schichten erst ab Dicken von 2 bis 2.5 μm zu identifizieren.

5.4 Schichtmodell

Die zerstörungsfreie Bestimmung der Zusammensetzung des Grundglases setzt voraus, dass das PIXE-Spektrum Informationen vom Glasvolumen enthält. Das gilt insbesondere, wenn sich auf dem Glas eine ausgelaugte Zone als Oberflächenschicht gebildet hat. In dem Fall sind zusätzlich Kenntnisse über Zusammensetzung und Dicke der Oberflächenschicht erforderlich. Nur dann können die Konzentrationsverhältnisse der Hauptelemente im Grundglas bestimmt werden.

Aus den Untersuchungen an den Modellgläsern und den Ergebnissen der internationalen Glaskorrosionsforschung (siehe Kap. 2.3) lässt sich das Folgende über die ausgelaugte Zone zusammenfassen.

Die ausgelaugte Zone besteht im Wesentlichen noch aus dem silikatischen Netzwerk und enthält die Elemente Silizium und Sauerstoff. Es wurde gezeigt, dass durch das gewählte Verfahren zur Schichtpräparation aus den Modellgläsern M1 und M1-P auch Phosphor ausgelaugt wurde. Einen Sonderfall stellt das Glas M1-Cu dar. In diesem Glastyp verbleibt das Kupfer trotz Auslaugung der Netzwerk wandler in der Oberflächenschicht.

Mit der ^{15}N -Methode konnte der Einbau von Wasserstoff in die ausgelaugte Zone gezeigt werden. Der Wasserstoffgehalt schwankt in den untersuchten Schichten für alle Modellgläser zwischen 8 und 12 at%. Dieser Wert ist etwas geringer als theoretisch zu erwarten wäre, wenn man annimmt, dass alle Kalium- und Kalzium-Ionen durch Wasserstoff ersetzt werden. Zusätzlich sollte auch die Einlagerung von Wassermolekülen in der Schicht möglich sein. In früheren Untersuchungen der Modellgläser wurden die Ergebnisse teilweise bestätigt [130], aber auch schon größere Wasserstoffgehalte bestimmt [138]. Die Diskrepanz könnte durch einen Verlust an Wasser während der Messung im Hochvakuum erklärt werden. Dieser Effekt kann durch besondere Maßnahmen vor und während der Messung minimiert werden [173]. Der Einfluss einer fehlerhaften Bestimmung des Wasserstoffgehaltes auf die Auswertung wird unten noch diskutiert.

Durch den Ionenaustausch während der Auslaugung wird auch die Dichte der Schicht verändert. Sie ist im Vergleich zum Grundglas deutlich geringer. Informationen über die Dichte der Schicht gewinnt man bei der Schichtdickenbestimmung mit dem REM und der NRA durch vergleichende Analysen an einer Glasprobe. Aus der Schichtdicke (REM) und dem Energieverlust der ^{15}N -Ionen in dieser Schicht wird iterativ die Wasserstoffkonzentration und die Dichte der Schicht bestimmt (vgl. Kap. 3.6). Dabei werden für die Schichtzusammensetzung die nicht-ausgelaugten Glasbestandteile (z. B. Si und O) berücksichtigt. In einer Simulation mit dem Programm TRIM [115] werden Wasserstoffgehalt und Dichte so variiert, dass sich in der gemessenen Dicke der Schicht der entsprechende Energieverlust ergibt. Für die Modellgläser wurden Dichten der ausgelaugten Zone zwischen 1.3 und $1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gefunden.

Aus diesen experimentellen Ergebnissen wurde ein erstes Modell für die ausgelaugte Zone aufgestellt:

- Die Schicht besteht hauptsächlich aus Si und O. (Im Fall der Glasserie M1-Cu ist zusätzlich Cu vorhanden. Das atomare Verhältnis Si:Cu des Grundglases bleibt erhalten.)
- Der Wasserstoff-Gehalt beträgt 10 at%.
- Die Dichte der Schicht ist $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

In dem Modell ist dann lediglich noch das atomare Verhältnis von Si und O unbekannt. Die Auswertung der entsprechenden RBS-Spektren liefert dazu keine quantitativen Aussagen, da die Wirkungsquerschnitte für die Streuung von 4 MeV Protonen nicht exakt genug bekannt sind (vgl. Kap. 3.2.3). Das Verhältnis wird deshalb aus dem Vergleich einer PIXE-Simulation mit den experimentellen Daten der Messungen an den ausgelaugten Standardgläsern bestimmt. Das Software-Paket GUPIX bietet mit dem Teil-Programm GUYLS die Möglichkeit, die Röntgenstrahlungsausbeute einzelner Elemente einer gegebenen Matrix oder Schichtstruktur zu simulieren. Mit der bekannten Zusammensetzung des Grundglases und den oben getroffenen Modellannahmen für die Schicht wird die Ausbeute an Si Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Dicke der Oberflächenschicht berechnet. Abb. 5.17 zeigt schematisch die Schichtstruktur, die für die Simulation im Fall des Glastyps M3 verwendet wurde. In der Simulation wurden die experimentellen Bedingungen der Messung (Protonenenergie, Messgeometrie) berücksichtigt. Die Rechnung liefert für das Element Si Programm-bedingt zwei Teilergebnisse: die Ausbeute an Si-K Röntgenstrahlung Y_L aus der Schicht und Y_M aus der Matrix. Erzeugung und Absorption der Strahlung in der vorgegebenen Struktur werden richtig einbezogen. Die Summe der beide Anteile Y_L und Y_M , d. h. die simulierte Gesamtausbeute, wird mit den an den ausgelaugten Standardgläsern gemessenen Werten verglichen.

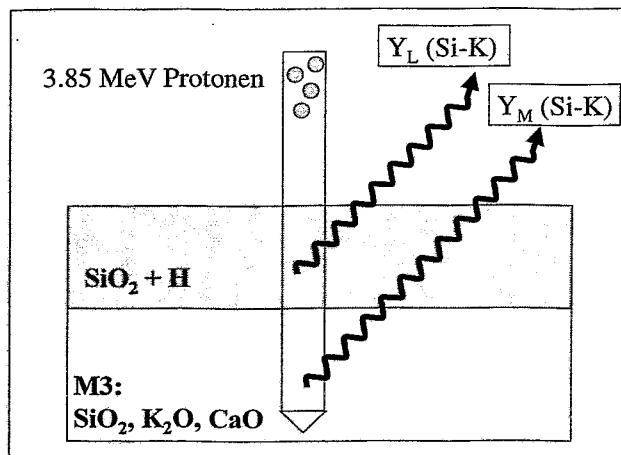


Abb. 5.17: Schematische Darstellung des Schichtmodells für die Simulation eines PIXE-Spektrums: Auf dem Grundglas vom Typ M3 befindet sich eine durch Auslaugung gebildete Oberflächenschicht, bestehend aus Si, O und H. Beim Beschuss mit 3.85 MeV Protonen emittieren Si-Atome der Schicht und der Glasmatrix Röntgenstrahlung. Die entsprechende Ausbeute Y_L bzw. Y_M wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Dicke der Schicht berechnet.

Es wurden Rechnungen für verschiedene Zusammensetzungen der Oberflächenschicht durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Varianten sowohl des atomaren Verhältnisses von Silizium zu Sauerstoff als auch des Wasserstoff-Gehaltes durchgespielt. Der Auswahl der Varianten lagen folgende Überlegungen zu Grunde:

1. Bei der Korrosion findet ein Ionenaustausch zwischen den Netzwerkwander-Ionen (K^+ und Ca^+) und Wasserstoffionen statt. Si und O verbleiben unverändert im silikatischen Netzwerk der Schicht. Das atomare Verhältnis zwischen Si und O entspricht dem des Grundglases. Die Schicht enthält zusätzlich Wasserstoff.
2. Nach den Korrosionsvorgängen stellt sich in der ausgelaugten Schicht das Verhältnis zwischen Si und O entsprechend der natürlichen Wertigkeit ein. Die Schicht ist durch SiO_2 und einem Gehalt an Wasserstoff zu beschreiben.

3. Zusätzlich zu den in den Varianten 1 und 2 beschriebenen Bedingungen wird angenommen, dass mit den Wasserstoffionen auch Wassermoleküle (z: B. eins auf drei H-Ionen) oder Hydroniumionen in die Schicht gelangen.

Abb. 5.18 demonstriert für den Glastyp M3, wie verschiedene Parameterwahlen die Intensität der Si-Röntgenstrahlung verändern. Dargestellt sind folgende Simulationsmodelle:

- Die Schicht besteht aus SiO_x mit $x = 2.6$, dem atomaren Verhältnis O:Si im Glas M3. (Variante 1 ohne Berücksichtigung von Wasserstoff)
- Entsprechend Variante 2 wird die Schicht durch SiO_2 repräsentiert (ohne Wasserstoff).
- Zusätzlich zum SiO_2 befinden sich 10 at% Wasserstoff in der Schicht.
- Die Schicht enthält neben dem SiO_2 (unrealistische) 80 at% Wasserstoff.

Die einzelnen Teilbilder zeigen die Änderung der Ausbeute an Si-Röntgenstrahlung im Vergleich zum unbehandelten Grundglas M3 in Abhängigkeit von der Schichtdicke der ausgelagten Zone. Neben den nach o. g. Modellvorstellungen berechneten Werten sind die experimentellen Werte der PIXE-Messungen an den ausgelagten Gläsern vom Typ M3 eingetragen.

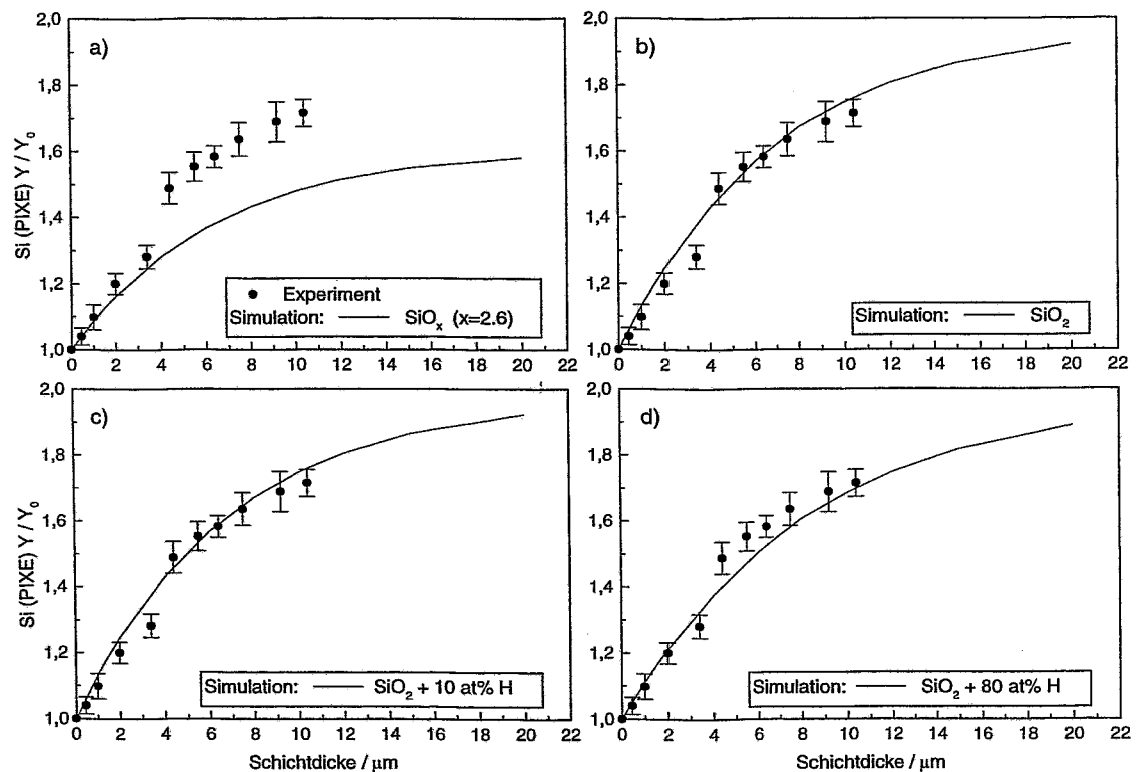


Abb. 5.18: Änderung der Si-Röntgenstrahlungsausbeute $Y_{\text{Si(PIXE)}}$ im Vergleich zum unbehandelten Grundglas in Abhängigkeit von der Schichtdicke der ausgelagten Zone auf dem Modellglas M3. Verglichen werden die für die im Text angegebene Zusammensetzung der Schicht berechneten Werte (—) mit dem Experiment (●).

Aus Abb. 5.18.a wird ersichtlich, dass für diese Modellvorstellung keine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt werden kann. Die Annahme der Schichtzusammensetzung mit einem gegenüber dem SiO_2 erhöhten Sauerstoffgehalt führt in der Berechnung zu einer zu kleinen Ausbeute an Si-Röntgenstrahlung. Die Abweichung zu den experimentellen Werten nimmt zu mit größer werdender Schichtdicke und damit steigendem Einfluss der Information aus der Schicht. Auch die Einbeziehung eines

Wasserstoffgehaltes in der Schicht verändert dieses Bild nicht. Auf die grafische Darstellung wurde hier verzichtet.

Die Erhöhung des Silizium-Anteils in der Schicht führt zu einer Verbesserung der Übereinstimmung. Abb. 5.18.b zeigt dies für die Zusammensetzung SiO_2 . Auch ohne die Einbeziehung von Wasserstoff werden die gemessenen Werte durch die Rechnung schon sehr gut wiedergegeben. Die Teilbilder c) und d) demonstrieren für dieses Silizium-Sauerstoff-Verhältnis von 1:2 den Einfluss von Wasserstoff in der Schicht auf die berechneten Ausbeuten. Die Wasserstoffkonzentration wurde in einem weiten Bereich variiert. Dargestellt sind Rechnungen für 10 bzw. 80 at%. Für realistische Annahmen von 10 bis zu 40 at% H ergibt sich, dass diese Wasserstoffgehalte keinen Einfluss auf das Ergebnis der Rechnung haben (vgl. Teilbilder b) und c)). Auch die Simulation mit einem viel zu hohen Wasserstoffgehalt (80 at%!) führt nur zu geringfügigen Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werten, hier auch wieder vor allem bei größeren Schichtdicken. Fazit dieses Vergleiches ist, dass der Wasserstoff bei den Modellannahmen für die Simulation der Röntgenspektren keine entscheidende Rolle spielt. Die Erklärung dafür liegt im Festhalten an einer konstanten Dichte, deren Wert im Experiment ermittelt wurde. Eine konstante Dichte (in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) bewirkt bei Erhöhung der atomaren Konzentration von Wasserstoff in einer SiO_2 -Matrix eine Zunahme der atomaren Dichte (Gesamtzahl der Atome $\cdot\text{cm}^{-3}$). Aber die Dichte der Silizium- (und Sauerstoff-) Atome ändert sich dadurch nur geringfügig. 40 at% H im SiO_2 führen lediglich zu einer 4 %igen Abnahme der Zahl der Si-Atome pro Volumeneinheit im Vergleich zur SiO_2 -Matrix. Einerseits ändert sich also die Zahl der Atome kaum, welche Röntgenstrahlung emittieren. Andererseits tragen die Wasserstoffatome nur in sehr geringem Maße zu Bremsung und Absorption bei. Abb. 5.19 verdeutlicht diesen Aspekt nochmals.

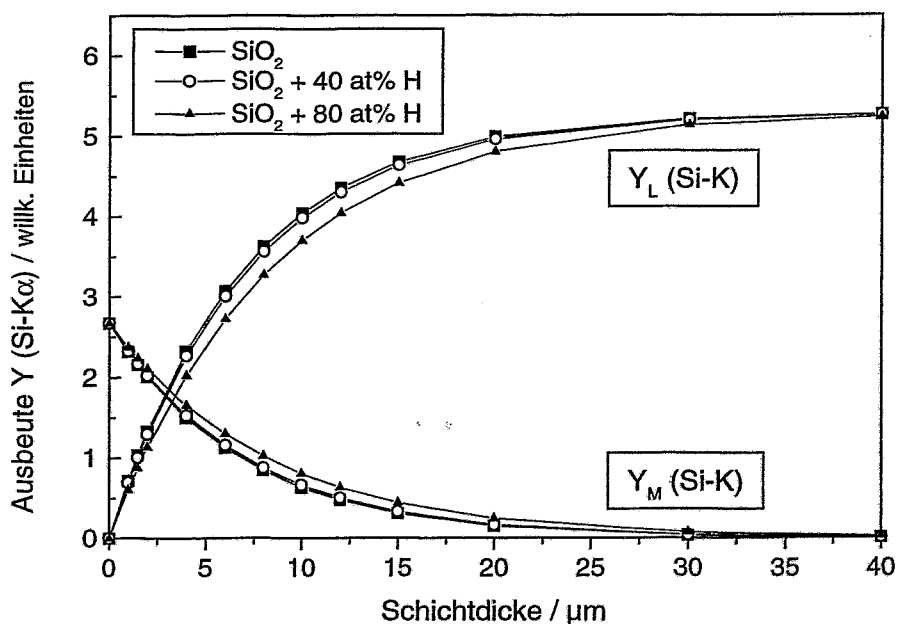


Abb. 5.19: Berechnete Ausbeuten an Si-Röntgenstrahlung aus der Schicht Y_L und der Glasmatrix Y_M in Abhängigkeit von der Dicke der ausgelaugten Schicht auf dem Modellglas M3. Die Schicht besteht aus SiO_2 , variiert wurde der Wasserstoffgehalt: 0 (■), 40 at% (○) und 80 at% (▲)

Dargestellt sind die beiden Anteile an der Ausbeute von Si-Röntgenstrahlung aus der Oberflächenschicht Y_L und der Glasmatrix M3 Y_M in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Gezeigt werden Rechnungen für eine Schicht aus SiO_2 mit jeweils verschiedenen Wasserstoffgehalten (0, 40, 80 at%). Allgemein wird sichtbar, dass mit zunehmender Schichtdicke der Beitrag der Strahlung aus der Schicht Y_L zur Gesamtausbeute zunimmt, während der Anteil aus der Matrix entsprechend abnimmt. Die Rechnungen ohne und mit 40 at% H im SiO_2 führen zu fast identischen Kurvenverläufen. Abweichungen ergeben sich erst bei sehr großen Wasserstoffkonzentrationen (hier 80 at%). In diesem Fall ist aber ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Während bei gleicher Schichtdicke die Ausbeute aus der Schicht kleiner wird, nimmt der Anteil aus der Matrix zu. Das führt dazu, dass sich die Gesamtausbeute wiederum nur geringfügig ändert (siehe auch Abb. 5.18.d).

Die Berücksichtigung von zusätzlichen Wassermolekülen oder Hydroniumionen in der ausgelaugten Schicht führt in dieser einfachen Modellvorstellung nicht zu einer besseren Anpassung der simulierten Ausbeutewerte an die Messwerte. Der Einbau dieser Moleküle in die SiO_2 -Matrix der Schicht verändert das Verhältnis von Silizium- zu Sauerstoffatomen zugunsten der Zahl der Sauerstoffatome. Damit wird die atomare Zusammensetzung der Schicht wieder vergleichbar mit dem Simulationsmodell a) (vgl. Abb. 5.18.a).

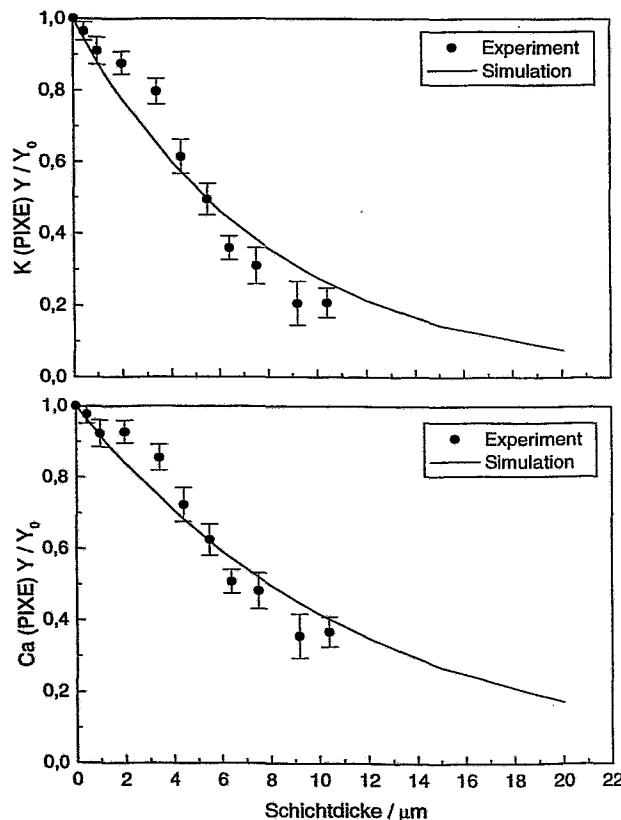


Abb. 5.20: Änderung der Ausbeute von Kalium- (oben) bzw. Kalzium- (unten) Röntgenstrahlung im Vergleich zum unbehandelten Grundglas in Abhängigkeit von der Schichtdicke der ausgelaugten Zone auf dem Modellglas M3. Bei der Simulation wurde für die Zusammensetzung der Schicht SiO_2 mit einer Dichte von $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen. Verglichen werden die berechneten Werte (—) mit dem Experiment (•).

Es wurden Parameter für ein einfaches Modell der ausgelaugten Schicht gefunden, mit dem die gemessenen Ausbeuten an Si-Röntgenstrahlung richtig beschrieben werden können.

Bestätigt wird dieses Modell auch durch die Simulation der anderen Bestandteile des PIXE-Spektrums. Abb. 5.20 zeigt das Ergebnis dieser Rechnungen am Beispiel des Modellglases M3 für die Ausbeute an Kalium- und Kalzium-Röntgenstrahlung. Dargestellt ist wieder die Änderung der Ausbeute bezogen auf das Grundglas M3 in Abhängigkeit von der Dicke der Oberflächenschicht. Für die Modellzusammensetzung b) (SiO_2 , Dichte $\rho = 1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, kein Wasserstoff) wird eine gute Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment erzielt. Für den Wasserstoffgehalt im Schichtmodell gilt auch hier das oben gesagte.

Für die Beschreibung der ausgelaugten Schichten auf den Standardgläsern wurde durch Vergleich von Simulationsrechnungen mit den Werten des Experiments ein Modell der Zusammensetzung entwickelt.

Einfaches Modell der Zusammensetzung einer Oberflächenschicht, die durch Auslaugung auf einem Kalium-Kalzium-Silikatglas entsteht:

- Die Schicht besteht aus SiO_2 .
- Der Wasserstoffgehalt wird auf 10 at% festgelegt.
- Die Dichte der Schicht beträgt $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Färbende Metallionen (wie im Fall des Glases M1-Cu) bleiben in der Schicht enthalten.

5.5 Zusammensetzung des Grundglases

Die Aufgabe besteht darin, die Zusammensetzung des Grundglases quantitativ zu bestimmen, obwohl an der Oberfläche eine Schicht veränderter Zusammensetzung existiert. Im Kap. 5.3.2 wurde bereits festgestellt, dass im PIXE-Spektrum noch Informationen über das Grundglas enthalten sind, wenn die Schichtdicke der veränderten Oberflächenschicht einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Für diesen Fall wurde eine Auswerteprozedur erarbeitet und an den Modellgläsern getestet. Diese ermöglicht, mit der Modellannahme für die Schicht (Kap. 5.4) aus dem gemessenen Spektrum die Zusammensetzung des untenliegenden Grundglases zu bestimmen. Eine Berechnung der Konzentrationen mit dem Programm GUPIX ist bei der vorliegenden Schichtstruktur nicht möglich. Mit GUPIX können zwar auch PIXE-Spektren von geschichteten Targets ausgewertet werden. Allerdings ist dafür Voraussetzung, dass ein bestimmtes chemisches Element nur in jeweils einer der Schichten auftritt. Im Fall der ausgelaugten Schichten auf dem Glas ist jedoch das Element Si sowohl im Glasvolumen als auch in der Schicht vorhanden.

Zur Erläuterung der notwendigen Schritte wird das Verfahren exemplarisch an der Auswertung für eine Probe aus der Glasserie M3 vorgeführt. Dieses einfache Glas enthält nur die Elemente Si, K, Ca und O. Die Probe wurde 10 h mit einer 0.1 n HCl-Lösung behandelt. Dadurch wurde der Oberflächenbereich bis in eine Tiefe von ca. 2 μm verändert.

Mit den drei Methoden PIXE, PIGE und RBS werden die in der Probe vorhandenen chemischen Elemente identifiziert: Si, K, Ca und O. Die Auswertung des PIXE-Spektrums mit GUPIX in der Matrix-Version (Annahme einer homogenen Elementverteilung) und des PIGE-Spektrums durch Vergleich mit den Standards liefert für die Konzentration des Siliziums:

$$C_{\text{Si}} (\text{PIXE}) = (25.0 \pm 0.5) \text{ at\%} \quad \text{und} \quad C_{\text{Si}} (\text{PIGE}) = (23.1 \pm 0.5) \text{ at\%}$$

Auch bei Berücksichtigung des relativen Analysenfehlers von jeweils 2% ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den so berechneten Konzentrationswerten. Dieser Unterschied bestätigt das Vorhandensein einer Schicht mit erhöhter Si-Konzentration. Im RBS-Spektrum ist diese Schicht gerade noch nicht zu erkennen (Abb. 5.11). Aus den Erfahrungen der Untersuchungen ausgelaugter Modellgläser sollte in einem solchen Fall die Schichtdicke im Bereich zwischen 0 und ca. 2 μm liegen.

Aus diesem Befund ergeben sich in Verbindung mit den Ausführungen zu Abb. 5.16 die Folgerungen: (i) die mit GUPIX ermittelten Konzentrationswerte entsprechen nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des Glasvolumens, (ii) die aus dem PIGE-Spektrum bestimmte Konzentration von Si ist richtig. Weiterhin ist aus den eigenen Untersuchungen ausgelaugter Modellgläser der verschiedenen Glastypeen mittels REM und RBS (vgl. Abb. 5.7 und 5.11) und der Literatur [130,132] bekannt, dass Kalium und Kalzium nahezu gleich stark ausgelaugt werden. Daher sollte sich das Intensitätsverhältnis von K- und Ca-Röntgenstrahlung gegenüber dem Grundglas in erster Näherung nicht ändern. Auch wenn GUPIX die absoluten Konzentrationen von K und Ca falsch berechnet, entspricht doch das Verhältnis dieser Werte dem tatsächlichen Konzentrationsverhältnis des Grundglases. Das führt dann zur Folgerung (iii): Das atomare Verhältnis von K: Ca aus der GUPIX-Rechnung ist verwendbar. Aus den Folgerungen (ii) und (iii) kann eine Annahme für die Zusammensetzung des Volumens aus den Hauptelementen Si, K, Ca und O gemacht werden. Wieder unter der Voraussetzung, dass die Glasbestandteile in Form von Oxiden in ihrer natürlichen Valenz vorliegen, ist nach (ii) die absolute Konzentration von SiO_2 bekannt. Die Differenz zu 100 % muss sich aus der Summe der Konzentrationen von K_2O und CaO ergeben. Mit dem Verhältnis von K zu Ca sind dann auch die Konzentrationen von K bzw. Ca festgelegt.

Der erste Auswerteschritt liefert: Es gibt eine Si-reiche Schicht auf der Glasoberfläche. Für die Konzentration der Hauptelemente im Grundglases wurden erste Näherungswerte bestimmt. Mit dieser Volumenzusammensetzung und den Modellvorstellungen für die Schicht (Kap. 5.4) werden die Röntgenstrahlungsausbeuten der einzelnen Elemente separat mit dem Programm GUYLS simuliert. Der Parameter, der dabei variiert werden kann, ist die Dicke d_L der Schicht. Für jedes Element erhält man so die Änderung der Ausbeute an Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_L . Anschliessend werden diese simulierten Intensitäten mit den gemessenen verglichen. Dabei ergibt sich in dieser Phase der Auswertung für die einzelnen Elemente eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei verschiedenen Schichtdicken d_L . Im behandelten Beispiel erhält man dafür die folgenden Werte:

$$d_L(\text{Si}) = 1.5 \mu\text{m}, \quad d_L(\text{K}) = 2.25 \mu\text{m}, \quad d_L(\text{Ca}) = 0.75 \mu\text{m}$$

Wenn die Zusammensetzung der Glasmatrix und der Schicht richtig beschrieben werden, muss die Übereinstimmung von Rechnung und Messung für jedes Element bei dem gleichen Wert der Schichtdicke erzielt werden. Da die Si-Konzentration mit PIGE richtig bestimmt wurde, muss das Verhältnis von K : Ca noch falsch sein. Die Annahme (iii) stellte auch nur eine erste Näherung dar, da die Röntgenstrahlung von Kalium und Kalzium aus dem Glasvolumen in der Schicht unterschiedlich stark absorbiert werden.

Der Vergleich der Zwischenwerte d_L für K und Ca mit dem Wert für Si gibt den Hinweis auf die notwendige Änderung. Ist die aus der Simulation gewonnene Schichtdicke d_L für ein Element aus dem Volumen zu groß (in diesem Fall Kalium), muss seine tatsächliche Konzentration im Verhältnis zu einem anderen (hier Ca) als größer angenommen werden. In mehreren Schritten kann die Zusammensetzung des Grundglases jetzt so verändert werden, dass für alle Elemente eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei der gleichen Schichtdicke erreicht wird. Unter der Voraussetzung, dass die Schichtannahme richtig ist, kann so die Zusammensetzung des Grundglases bestimmt werden. Im

beschriebenen Fall wird die Rechnung bei folgender Schichtdickenübereinstimmung als richtig eingeschätzt:

$$d_L(\text{Si}) = 1.5 \mu\text{m}, \quad d_L(\text{K}) = 1.65 \mu\text{m}, \quad d_L(\text{Ca}) = 1.6 \mu\text{m}$$

Tab. 5.5 gibt die auf oben beschriebene Weise ermittelte Zusammensetzung des Grundglases der untersuchten Probe an. Die berechneten Konzentrationen werden in der Tabelle mit der nominalen Zusammensetzung des Glases M3 verglichen. Man sieht, dass mit der vorgestellten Auswerteprozedur eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten erreicht werden konnte. Trotz der veränderten Oberflächenschicht konnte mit der Kombination von PIXE- und PIGE-Messung die Zusammensetzung des Grundglases richtig bestimmt werden. Im Vergleich dazu werden in der letzten Spalte die Konzentrationswerte der ersten GUPIX-Auswertung aufgeführt. Bei dieser Rechnung wurde die Präsenz der ausgelaugten Oberflächenschicht nicht beachtet. Vielmehr wurde hier unter der Annahme homogener Elementverteilung Schicht plus Volumen als einheitliches Grundglas bewertet. Den Intensitäten der Röntgenstrahlung werden von GUPIX folglich falsche Konzentrationen zugeordnet. Dies wird in der Tabelle verdeutlicht. Die Si-Konzentration wurde im Vergleich zu dem Nominalwert zu groß bestimmt. Dagegen sind die K- und Ca-Konzentrationen zu klein.

Tab. 5.5: Aus PIXE- und PIGE-Spektrum einer ausgelaugten Probe des Modellglases M3 (Schichtdicke ca. 2 μm) berechnete Zusammensetzung des Grundglases im Vergleich zu den Nominalwerten. Die GUPIX-Auswertung ohne Berücksichtigung der vorliegenden Schichtstruktur (Annahme einer homogenen Matrix) ergibt die Konzentrationswerte der letzten Spalte. (Angaben in gew%)

	Konzentration (berechnet)	Nominalwerte	GUPIX-Auswertung (homogene Matrix)
Si	28.4	28.05	31.5
K	12.2	12.5	10.9
Ca	17.5	17.8	14.0
O	41.9	41.65	43.6

Der Vergleich der ersten GUPIX-Auswertung mit den Werten der exakten Auswerteprozedur klärt die Notwendigkeit, auch relativ dünne Oberflächenschichten (in diesem Fall ca. 2 μm) bei der Konzentrationsbestimmung des Grundglases zu berücksichtigen. Gleichzeitig wird durch die Bestätigung der Nominalwerte durch das Auswerteverfahren dessen Richtigkeit und Eignung gezeigt.

In einem weiteren Beispiel wird die Auswertung im Fall einer dickeren Oberflächenschicht demonstriert. Hier liefert das RBS-Spektrum bereits einen ersten Hinweis auf die Schicht. Abb. 5.21 zeigt die charakteristischen Merkmale für das Sauerstoffsignal und die Kantenverschiebung des K- und Ca-Signals im Falle der Glasprobe M3 mit einer ca. 3.4 μm dicken ausgelaugten Schicht.

Zum Vergleich wird in der Abbildung auch eine Simulation des Spektrums gezeigt. Mittels RUMP [174], einem Programm zur Simulation von RBS-Spektren, wurde das Vergleichsspektrum für eine Schichtstruktur erzeugt. Für das Grundglas wurden die (nur in diesem Fall) bekannten Werte für die nominelle Zusammensetzung verwendet. Als Schichtzusammensetzung wurden die o. g. Modellannahmen (Kap. 5.4) für die ausgelaugte

Zone eingesetzt. Die gezeigte Übereinstimmung zwischen Simulation und Messspektrum wird für eine Schichtdicke von etwa $3.5 \mu\text{m}$ erzielt.

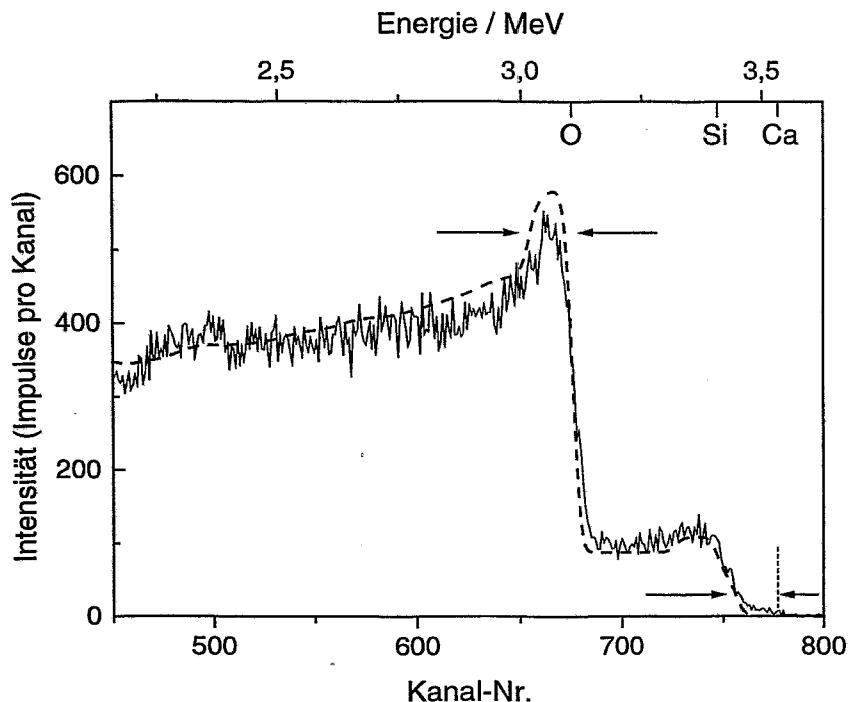


Abb. 5.21: RBS-Spektrum eines ausgelagten Glas M3 mit ca. $3.4 \mu\text{m}$ Gelschicht. RUMP-Simulation mit dem Schichtmodell und einer Schichtdicke von $3 \mu\text{m}$. Durch Pfeile sind die charakteristischen Erkennungsmerkmale der Oberflächenschicht gekennzeichnet: erhöhtes Sauerstoffsignal und Kantenverschiebung (Ca bzw. K).

Die Simulation des RBS-Spektrums mit RUMP ermöglicht so eine Abschätzung der Schichtdicke. Diese kann im Folgenden genutzt werden, um auch die Si-Konzentration zu korrigieren. Die Diskussion der Abb. 5.16 hatte gezeigt, dass nur im Fall kleiner Schichtdicken unter $3 \mu\text{m}$ die Si-Konzentration, die aus dem PIGE-Spektrum ermittelt wird, dem Wert des Grundglases entspricht. Mit zunehmender Schichtdicke ergeben sich auch für diesen Wert zu große Konzentrationwerte.

Will man das Auswerteverfahren auf eine Messung an einer Probe mit dickerer Oberflächenschicht anwenden, so ergibt sich folgendes Vorgehen. Der Hinweis auf die Schicht aus dem RBS-Spektrum wird auch durch die Auswertung der PIXE- und PIGE-Messungen bestätigt. Die Werte für die Si-Konzentration aus PIXE (Matrix-Annahme) und PIGE unterscheiden sich hier deutlich. Die Startwerte für die Zusammensetzung des Grundglases werden wiederum aus den Befunden dieser Spektren-Auswertungen erstellt. Für Zusammensetzung und Dichte der ausgelagten Zone wird wieder das einfache Modell verwendet: Die Schicht besteht aus SiO_2 mit einem Anteil von 10 at% H und einer Dichte von $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Mit dem Programm GUYLS wird die Röntgenstrahlungsausbeute simuliert und mit dem Experiment verglichen. Für jedes Element im Glas wird separat die Schichtdicke d_L ermittelt, bei der sich Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ergibt. Diese Schichtdicken d_L (GUYLS) sind dann mit der Schichtdicke d_L (RUMP) zu vergleichen, bei der die RUMP-Simulation mit dem RBS-Spektrum übereinstimmt. Für das Element Si erhält man im vorliegenden Fall einen kleineren Wert aus der Röntgen-Simulation im Vergleich zur

RBS-Simulation:

$$d_L(\text{GUYLS}) < d_L(\text{RUMP}).$$

Der Wert $d_L(\text{RUMP})$, ermittelt aus der Simulation des RBS-Spektrums, wird nur durch die Schicht selbst bestimmt. Unter der Voraussetzung, dass die Modellannahmen für die ausgelaugte Schicht (s. o.) richtig sind, muss demzufolge die Zusammensetzung des Grundglases korrigiert werden. Das führt zu einem anderen Wert $d_L(\text{GUYLS})$, bei dem Simulation der Röntgenstrahlung und Experiment (PIXE) übereinstimmen. Ein kleinerer Wert $d_L(\text{GUYLS})$ im Vergleich zu $d_L(\text{RUMP})$ bedeutet, dass die gemessene Intensität der Röntgenstrahlung in der Simulation bereits für eine Schichtdicke erreicht wird, die kleiner als die tatsächliche ist. Folglich ist die berechnete Ausbeute Y_M aus dem Volumen zu groß (vgl. Abb. 5.17). Das bedeutet, die Konzentration des Si im Volumen wurde zu groß angenommen und muss korrigiert werden. Neben der Konzentration von Si werden auch die der anderen Elemente, hier K und Ca, schrittweise an die tatsächlichen Werte angepasst, wobei das Vorgehen wie im Fall dünner Schichten angewandt wird. Mehrere Rechenschritte, in denen die Zusammensetzung des Glasvolumens entsprechend verbessert wird, führen auch hier bis zur Übereinstimmung zwischen Simulation (GUYLS, RUMP) und Experiment. Auf diese Weise kann auch beim Auftreten der dickeren Oberflächenschichten Zusammensetzung des Grundglases ermittelt werden.

Das aus den PIXE- und PIGE-Messungen ermittelte Verhältnis der Si-Strahlungsausbeuten $Y_{\text{Si}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Si}}(\text{PIGE})$ kann ebenfalls zur Aufstellung eines ersten Modells für die Volumenzusammensetzung genutzt werden. Die Darstellung dieses Verhältniswertes in Abhängigkeit von Schichtdicke ergeben Kurvenverläufe wie in Abb. 5.14 für das Glas M3 angegeben. Der Einfluss der Glaszusammensetzung wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Die Schar dieser Kurvenverläufe für die untersuchten Modellgläser kann erweitert werden, durch (i) weitere Messungen an anderen Modellgläser oder (ii) simulierte Kurvenverläufe für angenommene Glaszusammensetzungen. Die Messung an einem unbekanntem Glas liefert einen Wert für $Y_{\text{Si}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Si}}(\text{PIGE})$. Außerdem wird eine Abschätzung der Dicke der Oberflächenschicht benötigt. Diese erhält man unter Umständen aus dem RBS-Spektrum durch Vergleich mit einer RUMP-Simulation. Für dieses experimentelle Wertepaar $Y_{\text{Si}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Si}}(\text{PIGE})$ und Schichtdicke d_L wird aus der Darstellung der Schar von berechneten und gemessenen Kurvenverläufen die Kurve mit der besten Übereinstimmung ermittelt. Diese repräsentiert dann eine bestimmte Zusammensetzung für das Grundglas. Mit dieser Zusammensetzung wird dann die Auswertung entsprechend dem oben beschriebenen Vorgehen fortgesetzt.

Die Kombination der Ionenstrahlmethoden PIXE, PIGE und RBS ermöglicht bei der Untersuchung eines Glasobjektes verschiedene Aussagen. Diese hängen wesentlich von der Dicke der Oberflächenschicht ab.

Im RBS-Spektrum sind Oberflächenschichten, die durch Korrosion entstanden sind, erst ab Schichtdicken größer $2 \mu\text{m}$ nachweisbar. Der Vergleich von Informationen aus den PIXE- und PIGE-Spektren liefert Hinweise auf solche Oberflächenschichten in einem ausgedehnten Schichtdickenbereich von $0 \leq d_L \leq \text{ca. } 20 \mu\text{m}$. Dabei ist die Si-Konzentration, die mit beiden Methoden bestimmt wird, der Indikator. Wird aus dem PIXE-Spektrum (Matrix-Annahme) eine größere Konzentration im Vergleich zum PIGE-Wert bestimmt, deutet das auf eine Schicht mit erhöhtem Si-Gehalt hin. Am Beispiel des Modellglases M3 wurde gezeigt, dass beim Auftreten von Gelschichten, die nicht dicker als ungefähr $7 \mu\text{m}$ sind, die Zusammensetzung des Grundglases noch bestimmbar ist. Bis zu einer Schichtdicke von $3 \mu\text{m}$ entspricht die aus PIGE ermittelte Si-Konzentration noch der tatsächlichen im Grundglas. Das vorgestellte Auswerteverfahren nutzt in diesem Fall Informationen aus PIXE und PIGE. Im

Bereich größerer Schichtdicken wird dann auch RBS genutzt. Das entsprechende Vorgehen wurde ebenfalls exemplarisch vorgestellt.

Die untere Grenze für die Schichtdicke, ab der durch Vergleich der Informationen aus PIXE und PIGE auf die Existenz einer Oberflächenschicht geschlossen werden kann, wird im Rahmen der Modellvorstellungen für die Schichtzusammensetzung abgeschätzt. Die Simulation der Ausbeute an Si-Röntgenstrahlung mit dem Programm Guyls zeigt bei einer Schichtdicke von 300 nm eine Zunahme der Ausbeute um 5 %. Bei dieser Schichtdicke repräsentiert der Wert, der aus dem PIGE-Spektrum gewonnen wird, mit Sicherheit die Si-Konzentration des Grundglases. Der Nachweis der Schicht ist bei Berücksichtigung der Messfehler ab dieser Schichtdicke von 300 nm möglich.

Abb. 5.22 fasst schematisch nochmals die Schichtdickenbereiche zusammen, in denen die einzelnen Ionenstrahlmethoden für die Bestimmung der Zusammensetzung des Grundglases genutzt werden. Die folgenden Aussagen gelten vor allem für farblose Kalium-Kalzium-Silikatgläser. Zu diesem Glastype gehören vor allem die mittelalterlichen Gläser einschließlich der leicht grüngefärbten "Waldgläser".

- Im Fall sehr dünner Schichten kleiner ca. $3 \mu\text{m}$ kann durch Kombination der Informationen aus PIXE und PIGE die Volumenzusammensetzung bestimmt werden.
- Auch im anschließenden Schichtdickenbereich zwischen 2 bis ca. $7 \mu\text{m}$ wird PIXE und PIGE genutzt, wobei hier RBS zusätzliche Informationen liefert.
- Schichten mit größeren Dicken können lediglich noch als vorhanden identifiziert werden. In diesem Bereich bildet anfangs noch der Vergleich der Si-Konzentrationen aus PIXE und PIGE ein Hinweiskriterium. Bei sehr viel größeren Schichtdicken liefert dann nur noch RBS Aussagen über eine Schicht. Eine Berechnung der Zusammensetzung des Grundglases aus dem PIXE-Spektrum ist aber nicht mehr möglich.

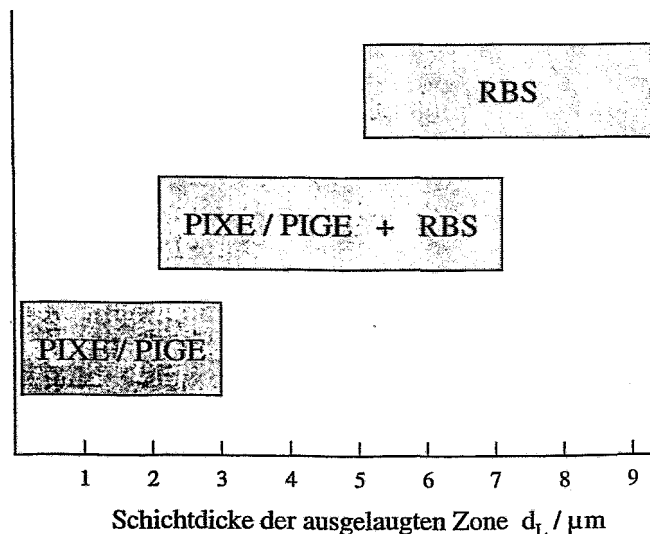


Abb. 5.22: Schema für die Gültigkeitsbereiche, in denen mit Kombination der einzelnen Ionenstrahlmethoden die Zusammensetzung des Grundglases bestimmt werden kann, wenn auf der Oberfläche eine Schicht entsprechender Dicke vorhanden ist.

Diese Aussagen über die Anwendbarkeit der einzelnen Ionenstrahlmethoden wurde durch die Messungen an den Modellgläsern erhalten. Befinden sich im Glas schwerere Elemente in

einer größeren Konzentration (ab einige at%), dann sind die o. g. Schichtdickenbereiche zu kleineren Werten hin zu korrigieren. Ursache dafür ist die Verringerung der Informationstiefen der einzelnen Methoden durch die schweren Elemente. Besonders deutlich wird das am Glastyp M1-Cu.

5.6 Vorschrift zur Untersuchung eines Glasobjektes

Auf der Grundlage des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Verfahrens zur quantitativen Auswertung der Ionenstrahlmessungen ergibt sich folgende Handlungsanweisung für die Untersuchung eines historischen Glasobjektes mit dem Ziel, eine eventuelle Schädigungen durch Glaskorrosion zu erkennen und die Zusammensetzung des Kernglases zu bestimmen.

1. Visuelle Beurteilung, um Risse, Trübungen, Verwitterungskrusten o. ä. zu erkennen.
Wenn solche schwerwiegenden Anzeichen einer Beeinträchtigung des Objektes durch Glaskorrosion schon vorhanden sind, ist eine zerstörungsfreie Zusammensetzungsbestimmung für das Kernglas mit den Ionenstrahl-Methoden wahrscheinlich nicht mehr möglich.
Auch Irisierungen, die durch dünne Oberflächenfilme entstehen, können auf eine Korrosion hinweisen.
2. Simultane IBA-Messung PIXE, PIGE und RBS mit dem externen Protonenstrahl einer Energie von 4 MeV und den experimentellen Bedingungen, die eine zerstörungsfreie Messung garantieren (siehe Kap. 4.4)
3. Erste Informationen aus dem RBS-Spektrum: Sind die charakteristischen Merkmale für eine veränderte Oberflächenschicht (Sauerstoffsignal und Kantenverschiebung) nicht vorhanden, so ist die Schichtdicke kleiner 2 μm . Deuten die Merkmale dagegen auf sehr große Schichtdicken hin, so ist aus dem PIXE-Spektrum keine Information über das Volumen zu erhalten.
4. Auswertung der PIXE- und PIGE-Spektren, um Werte für die Si-Konzentration zu bestimmen: C_{Si} (PIXE) und C_{Si} (PIGE)
Dabei wird von der eventuell falschen Annahme einer homogenen Elementverteilung ausgegangen.
5. Vergleich dieser Konzentrationswerte: C_{Si} (PIXE) und C_{Si} (PIGE)
Sind die Werte gleich, repräsentiert das PIXE-Resultat die Zusammensetzung des Glasvolumens. In diesem Fall kann aus PIXE und PIGE nach dem im Kap. 5.1 beschriebenen Auswerteverfahren die Glaszusammensetzung bestimmt werden.
Ist C_{Si} (PIXE) > C_{Si} (PIGE), dann existiert eine Si-reiche Oberflächenschicht, wie sie durch Glaskorrosion entstehen kann.
6. Simulation der Röntgenstrahlungsausbeuten der Hauptelemente für verschiedene Dicken der ausgelaugten Schicht unter Verwendung der Modellannahme für die Schicht (Kap. 5.4) und einer Behauptung für die Zusammensetzung des Grundglases. In mehreren Schritten wird diese Zusammensetzung variiert. Kriterium ist die Übereinstimmung der Intensitäten der einzelnen Elemente aus Simulation und Experiment für eine Schichtdicke.
7. Resultat sind die relativen Konzentrationen der Hauptkomponenten des Grundglases.
Das Verfahren ist erfolgreich für dünne Oberflächenschichten (Schichtdicken kleiner 7 μm !).

5.7 Das „Natrium-Problem“

Bei der Beurteilung eines Glasobjektes und der Bestimmung der Zusammensetzung des Grundglases mit dem Verfahren der kombinierten Ionenstrahlanalyse nimmt das Element Na eine Sonderstellung ein. Natrium ist mit der Methode PIXE mit dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau nicht nachweisbar. Die Na-K Röntgenstrahlung wird im Eintrittsfenster des Si(Li)-Detektors nahezu vollständig absorbiert. Eine Aussage über den Na-Gehalt liefert die PIGE (s. Tab. 3.2). Die quantitative Auswertung ist mit dieser Methode nur unter der Voraussetzung der homogenen Verteilung der Elemente im Volumen möglich. Unter diesen Umständen kann die Na-Konzentration bestimmt und, wie oben beschrieben, bei der PIXE-Auswertung berücksichtigt werden.

Die Schwierigkeit bei der Auswertung ergibt sich aus der Tatsache, dass Na als Netzwerkwanderer bei Korrosion auch aus dem Glas ausgelaugt wird. Durch die Verarmung im oberflächennahen Bereich gilt die Annahme der homogenen Elementverteilung strenggenommen nicht mehr.

5.7.1 Auswertung ohne Na-PIXE-Signal

Für sehr dünne Korrosionsschichten, deren Existenz noch nicht mit RBS nachweisbar ist, stellt das Ergebnis für die Na-Konzentration aus der PIGE-Messung noch eine gute Näherung dar. In diesem Bereich liefert das Na-Signal aus dem unbeeinflussten Volumen den Hauptbeitrag zur Gammastrahlungs-Intensität. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Abweichung von der tatsächlichen Konzentration im Grundglas immer größer. In Abb. 5.23 werden die γ -Strahlungsausbeuten von Si und Na für das Email DS8 mit ausgelaugten Schichten unterschiedlicher Dicke verglichen. Während die Intensität der Si- γ -Strahlung durch die Schicht noch nicht beeinflusst wird, nimmt die des Na schon deutlich ab.

Durch eine dünne ausgelaugte Schicht wird die Informationstiefe von PIGE kaum geändert. Deshalb gilt für zwei Messungen, zum einen am unbehandelten (ungeschädigten) Glas und zum anderen an dem Glas mit dünner ausgelaugter Zone: Die Gammastrahlung eines Elementes kommt aus annähernd dem gleichen Volumen. Die Ausbeute wird, auch wenn solch eine dünne Oberflächenschicht existiert, im Wesentlichen durch das darunterliegende Grundglas bestimmt. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Ausbeuten an Si- bzw. Na- γ -Strahlung (Abb. 5.23) liegt in der selektiven Auslaugung. Diese wirkt nur auf die Netzwerkwanderer wie Natrium und ändert die Zahl der Si-Atome im Informationsvolumen nicht. (Auch wenn die Konzentration des Si in der dünnen Schicht zunimmt.) Die Anzahl der Na-Atome im betrachteten Volumen wird dagegen durch die Auslaugung reduziert. Aus diesem Grund ist im Bereich dünner Oberflächenschichten eine nahezu konstante Si γ -Strahlungsausbeuten zu beobachten. Diese ist mit der des Grundglases vergleichbar. Die Si-Konzentration, die aus dieser Intensität ermittelt wird, stimmt deshalb auch mit dem Grundglas überein. Anders im Fall des Natriums: Mit wachsender Dicke der ausgelaugten Schicht nimmt die Zahl der Na-Atome ab und damit auch die Ausbeute an Gammastrahlung. Die quantitative Auswertung führt bei Existenz einer ausgelaugten Schicht an der Glasoberfläche immer zur Bestimmung einer zu kleinen Na-Konzentration.

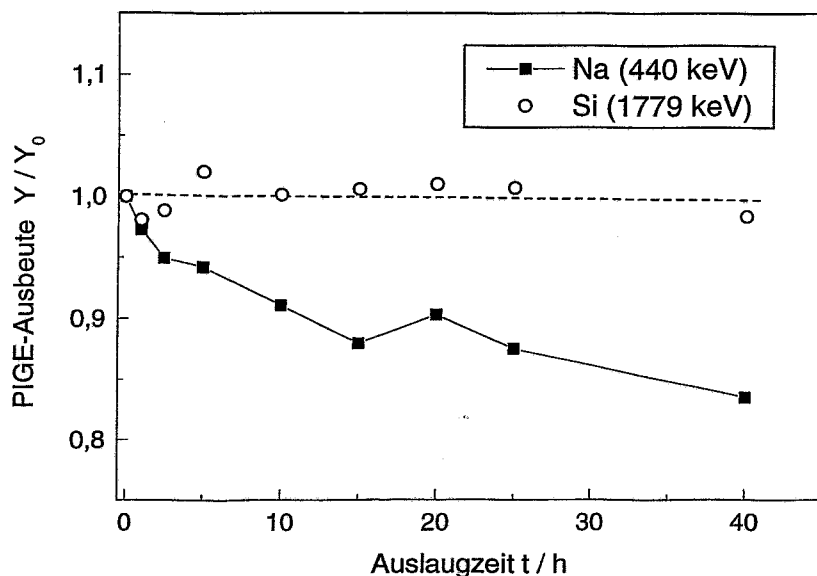


Abb. 5.23: Änderung der γ -Strahlungsausbeuten der Elemente Si (O) und Na (■) in Abhängigkeit von der zunehmenden Schichtdicke der ausgelaugten Zone auf dem Modellemail DS8. Die Auslaugung wurde in 0.01 n HCl bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt.

Wenn in einem Glasobjekt Na nachgewiesen wird und gleichzeitig mit der Kombination der drei Ionenstrahlmethoden eine Korrosionsschicht auf der Glasoberfläche identifiziert wird, ist eine genaue Bestimmung der Na-Konzentration und damit der gesamten Zusammensetzung des Grundglases nicht möglich. Im Bereich sehr kleiner Schichtdicken ist der Fehler noch gering.

In den Kalium-Kalzium-Silikatgläsern, die im Mittelpunkt dieser Arbeit standen, kann das Na_2O als ein Bestandteil der verwendeten Pflanzenaschen in die Glasmasse gelangt sein. Der Anteil an Na_2O ist dabei erfahrungsgemäß gering (im Bereich bis zu wenigen gew%). Der dadurch möglicherweise verursachte Fehler bei der Zusammensetzungsbestimmung des Grundglases eines solchen Objektes ist im Rahmen der angestrebten Aussagen zu akzeptieren.

5.7.2 Auswertung mit Na-PIXE-Signal

Steht für die kombinierte Ionenstrahlanalyse ein Röntgendetektor mit geeignetem Eintrittsfenster zur Verfügung, kann selbstverständlich das oben beschriebene Verfahren zur Charakterisierung eines Glasobjektes angewendet werden. Insbesondere gilt das dann auch, wenn in dem Glas Natrium enthalten ist. Neben dem Si kann dann auch das Element Na mit den zwei Methoden PIXE und PIGE bestimmt werden. Es eröffnet sich in diesem Fall eine zweite Informationsquelle über die Oberflächenschicht.

Zum Nachweis dieser Möglichkeiten wurden gemeinsam mit den französischen Kollegen¹ Messungen am Teilchenbeschleuniger im Forschungslabor des Pariser Louvre [102]

¹ J.-C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro

durchgeführt. Für die Analysen mit dem externen Protonenstrahl wird dort ein Detektor mit einem BN-Fenster einer Dicke von $0.25\ \mu\text{m}$ verwendet, der auch den Nachweis der Na-Röntgenstrahlung ermöglicht. Der experimentelle Aufbau unterscheidet sich vom Rossendorfer externen Ionenstrahl. In Paris sind der ausgeführte Ionenstrahl und die emittierten Strahlungen bzw. Teilchen nicht von einer He durchströmten Düse ummantelt. Im offenen Messaufbau in Paris wird die Verdrängung der Luft durch He innerhalb der Raumwinkel von PIXE und PIGE aus Richtung der Detektoren vorgenommen. Der Messpunkt auf dem Objekt wird somit „offen“ von He angeblasen. Um die vollständige Verdrängung der Luft in diesem Messaufbau zu prüfen und Fluktuationen im He-Strom durch Veränderung der Umgebungsbedingungen auszuschließen, wurden Versuche zur Reproduzierbarkeit der PIXE-Resultate gemacht. Besonders der Nachweis der Röntgenstrahlung des Natrium mit einer Energie von $1.04\ \text{keV}$ könnte durch unvollständige bzw. unregelmäßige He-Versorgung beeinträchtigt werden. Messungen an Standards bestätigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Röntgenstrahlungsausbeuten.

Die quantitativen Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenschicht wurden an drei Modellgläsern bzw. -emails durchgeführt. Das Glas M1 gehört zur Gruppe der Kalium-Kalzium-Silikatgläser mit einem geringen Na_2O -Gehalt von 3 gew% (vgl. Anhang A). Bei den Emails handelt es sich um Natrium-Silikatgläser mit einem Na_2O -Anteil von ca. 20 gew%. Mit dem im Kap. 5.2.2 beschriebenen chemischen Verfahren wurden auf Proben ausgelagte Schichten unterschiedlicher Dicke erzeugt.

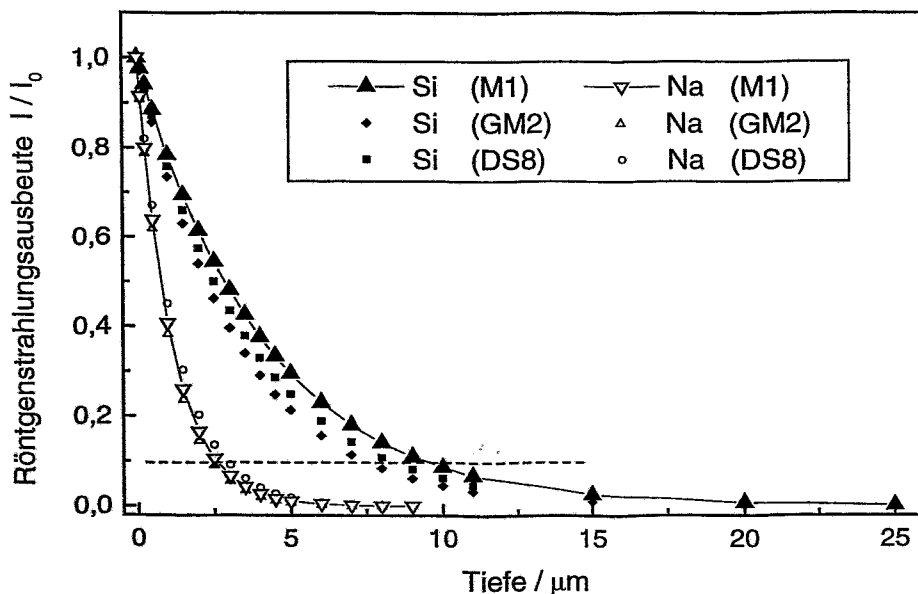


Abb. 5.24: Röntgenstrahlungsausbeuten der Elemente Si (■) und Na (□), die aus unterschiedlichen Tiefen noch nachgewiesen werden kann. Dargestellt ist die relative Abnahme der Ausbeute durch Absorption der Strahlung im darüberliegenden Material für die silikatischen Gläser M1, DS8, GM2.

Mit abnehmender Energie der Röntgenstrahlung der Elemente werden die mit PIXE möglichen Aussagen auf einen immer kleiner werdenden Tiefenbereich beschränkt. Die

Informationstiefe nimmt mit sinkender Ordnungszahl der Elemente ab. Ursache ist die wachsende Absorption der Strahlung im Material. Deshalb waren für diese Experimente vor allem die kleinen Schichtdicken der ausgelaugten Zone von Interesse. Abb. 5.24 zeigt die Abnahme der Röntgenausbeute mit der zunehmenden Tiefe ihrer Erzeugung. Von der in einer Tiefe von $10\ \mu\text{m}$ erzeugten Si-Strahlung können an der Oberfläche noch 10% nachgewiesen werden. Im Falle des Na wird dieser Wert schon bei einer Tiefe von ca. $2.5\ \mu\text{m}$ erreicht.

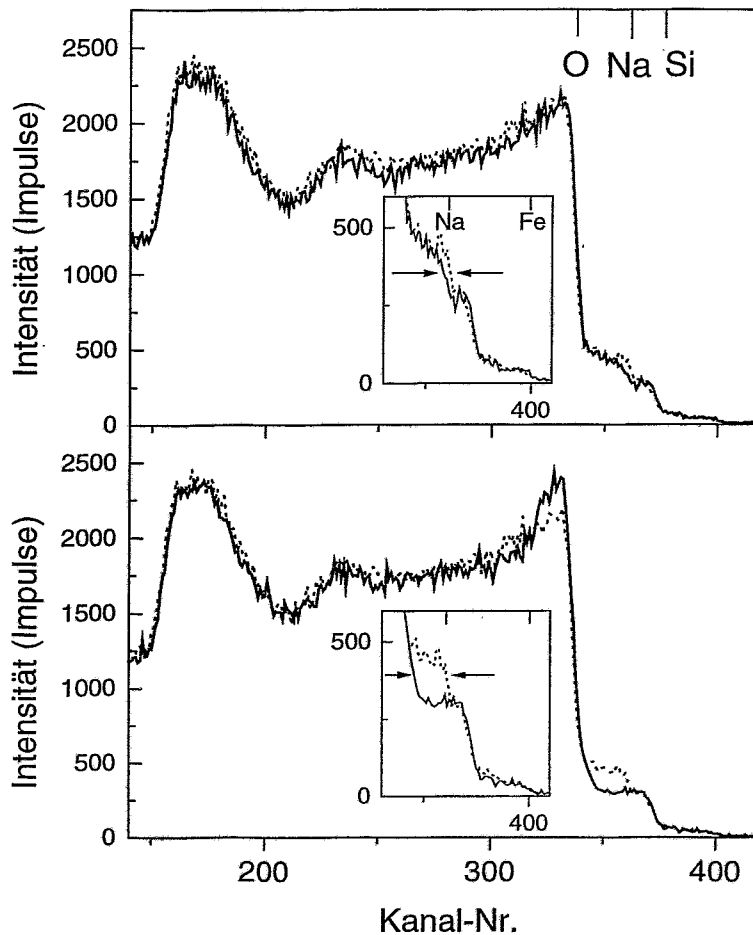


Abb. 5.25: RBS-Spektren von Emailproben des Typs DS8. Mit dem unbehandelten Email (.....) werden zwei ausgelaugte Proben (—) verglichen, die 1h (oben) bzw. 2.5h (unten) in 0.01n HCl-Lösung bei 70°C behandelt wurden. Die Messungen wurden am AGLAE (Paris) mit 3.8 MeV Protonen durchgeführt.

Mit der Methode RBS konnte für die Na-haltigen Gläser bzw. Emails auch die Auslaugung des Na durch die chemische Behandlung bestätigt werden. Demonstriert wird das in Abb. 5.25 für das Email DS8. Im Rückstreuungsspektrum des unbehandelten Emails ist die typische Kantenstruktur zu erkennen. Gekennzeichnet sind die Elemente Na, Si, und Fe (incl. Co und Cu). Sauerstoff wird durch den Nicht-Rutherford-Querschnitt wieder besonders hervorgehoben. In beiden Teilbildern wird das Spektrum des unbehandelten Emails jeweils mit dem Spektrum einer Emailprobe mit ausgelaugter Schicht verglichen. Die Proben wurden in 0.01 n HCl-Lösung bei 70°C behandelt. Nach 1 bzw. 2.5 h ist die Auslaugung bis in

unterschiedliche Tiefen erfolgt. Der Vergleich der Spektren zeigt keine Veränderungen des Si-Signals im oberflächennahen Bereich. Dagegen ist für das Natrium eine Kantenverschiebung zu kleineren Rückstreuenergie zu beobachten. Einzig mögliche Ursache dafür ist die Verarmung von Na an der Oberfläche. Mit zunehmender Behandlungsdauer wird die Schicht dicker, in der kein Na mehr enthalten ist. Im Fall der dickeren Schicht (Bild unten) ist auch wieder die charakteristische Erhöhung des Sauerstoffsignals im oberflächennahen Bereich zu erkennen.

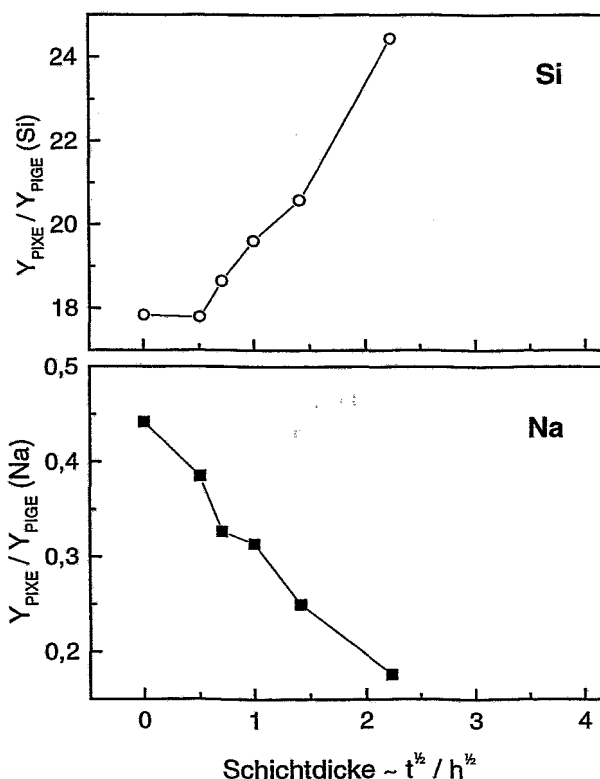


Abb. 5.26: Verhältnis der Strahlungsausbeuten von PIXE zu PIGE für die Elemente Si (O) und Na (■). Messung am Modellglas M1 mit unterschiedlichen Schichtdicken der ausgelaugten Zonen wurden am AGLAE (Paris) mit 3.8 MeV Protonen durchgeführt.

Wie für das Element Si bereits ausführlich diskutiert, sollte die Ausbeute von Röntgen- und Gammastrahlung des Elementes Na auch in diesem Fall unterschiedlich auf eine zunehmende Dicke der ausgelaugten Schicht reagieren. Der Quotient dieser Ausbeuten $Y_{\text{Na}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Na}}(\text{PIGE})$ sollte im Vergleich zum Si ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. Die Auslaugung bewirkt eine Erhöhung der Si-Konzentration in der Schicht, während die Konzentration des Na dort drastisch verringert wird. Demzufolge wird die Ausbeute an Röntgenstrahlung von Si gegenüber dem Grundglas erhöht, die von Na dagegen verringert. In Abb. 5.26 werden die Verhältnisse $Y(\text{PIXE}) / Y(\text{PIGE})$ für Si und Na verglichen. Die Möglichkeiten, Aussagen aus dem Wert $Y_{\text{Na}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Na}}(\text{PIGE})$ zu gewinnen, sind wegen der geringen Informationstiefe von PIXE auf sehr kleine Schichtdicken der ausgelaugten Zone beschränkt. In diesem Bereich kann das Verfahren, welches für die Kalium-Kalzium-Silikatgläser entwickelt wurde, übertragen werden. Aus den zusätzlichen Informationen über das Element Na, die die Methoden PIXE und PIGE aus unterschiedlichen Tiefenbereichen

liefern, kann dann im Falle einer sehr dünnen Korrosionsschicht aus den Messungen mit den drei Ionenstrahlmethoden die Zusammensetzung des Grundglases ermittelt werden.

Die in Kap. 5.6 beschriebene Vorschrift ist hier in zwei Punkten zu erweitern. Zum einen dient der Vergleich der mittels PIXE und PIGE ermittelten Konzentrationswerte für Na als zusätzlicher Indikator für die Präsenz einer dünnen ausgelaugten Schicht. Zum anderen kann die Information aus PIGE genutzt werden, um den Startwert für die Na-Konzentration im Grundglas festzulegen. Ist im PIXE-Spektrum Na-Röntgenstrahlung nachweisbar, so muss diese in der Simulation entsprechend dem vorgestellten Verfahren auch richtig wiedergegeben werden.

5.7.3 Zusammensetzung eines Na-Silikatglases

Das entwickelte Verfahren der Kombination der Ionenstrahlmethoden kann mit den im Forschungszentrum Rossendorf vorhandenen experimentellen Bedingungen für die Charakterisierung von Kalium-Kalzium-Silikatgläsern eingesetzt werden. Der Einfluss auf das analytische Resultat durch eine Auslaugung eines sehr kleinen Na_2O -Anteils kann vernachlässigt werden.

Ist dagegen das Na eine der Hauptkomponenten im Glas, kann die Korrosion und die Bildung einer Oberflächenschicht dazu führen, dass die Zusammensetzung des Grundglases nicht mehr bestimmt werden kann. Nur in dem Fall, wenn durch RBS und dem Vergleich der PIXE- und PIGE-Resultate für das Element Si keine veränderte Oberflächenschicht nachgewiesen wird, kann die Zusammensetzung eines solchen Natrium-Glases aus der Kombination von PIXE und PIGE ermittelt werden.

Diese Beschränkung ließe sich zumindest für den Bereich der beginnenden Korrosion, d. h. für kleine Schichtdicken der ausgelaugten Zone, aufheben durch den Einsatz eines geeigneten Röntgendetektors, der auch den Nachweis von Na ermöglicht.

6 Untersuchung historischer Glasobjekte

(exemplarische Anwendung)

Die Eignung des an den Modellgläsern entwickelten und erprobten Verfahrens zur Charakterisierung von Glasobjekten soll im folgenden exemplarisch an drei historischen Originalen bestätigt werden. Wenn eine zerstörungsfreie Untersuchung der Objekte gefordert wird, können die Ionenstrahlmethoden nur Aussagen über die Glaszusammensetzung liefern, wenn keine durch Korrosion verursachte Oberflächenschicht vorhanden ist, oder deren Schichtdicke noch kleiner $10\ \mu\text{m}$ ist. Deshalb wurden für diese Anwendung Gläser bevorzugt, die unter geschützten Bedingungen in einer Sammlung oder einem Museum aufbewahrt wurden und noch keine sichtbaren Zeichen der Glaskorrosion zeigen. Wegen des besonderen Interesses an den Kalium-Kalzium-Gläsern sollten die Objekte möglichst dieser Zusammensetzungsgruppe der mittelalterlichen Gläser angehören.

6.1 Beschreibung der Glasobjekte

Für die exemplarische Anwendung des Verfahrens stellte Dr. H. Ricke, Direktor des Kunstmuseums der Stadt Düsseldorf, drei inventarisierte Gläser aus dem Glasmuseum Hentrich dankenswerter Weise zur Verfügung. Abb. 6.1 zeigt die drei Objekte.



Abb. 6.1: Historische Glasobjekte aus dem Kunstmuseum der Stadt Düsseldorf: Warzenbecher, Becher mit achtseitiger Mündung, Stangenglas mit Nuppen (v.l.n.r.)

Alle drei Gläser sind durch eine Grünfärbung der Glasmasse ausgezeichnet. Im einzelnen handelte es sich (in der Abb. von links beginnend) um:

- Warzenbecher, Höhe 6 cm, Durchmesser der Öffnung ca. 5 cm 15. Jahrhundert
Zustand einwandfrei, Inv.-Nr.: P 1940-51
- Becher mit achtseitiger Mündung, enge optische Rippung, Höhe 7 cm 15. Jahrhundert
Zustand einwandfrei, Inv.-Nr.: P 1936-10
- Stangenglas mit Nuppen, Höhe 10 cm 17. Jahrhundert (?)
Zustand einwandfrei, Inv.-Nr.: P IA 255

Die Grünfärbung lässt vor allem bei den ersten beiden Objekten eine Zuordnung zur Gruppe der „Waldgläser“ vermuten. Bei dem Stangenglas ist die zeitlich Einordnung bisher fraglich. Besonders auffällig ist der Unterschied in der Färbung.

6.2 Beurteilung des Korrosionszustandes

Die Glasobjekte wurden so ausgewählt, dass keine Korrosionsspuren mit dem bloßen Auge sichtbar waren, um die erfolgreiche Anwendung des Verfahrens zu ermöglichen. Die Auswertung der Messungen an den Gläsern entsprechend der Vorschrift aus Kap. 5.6 ergab folgende Befunde. (Um ein einheitliches Bild zu erhalten, wurde an mehreren Stellen der äußeren Oberfläche der Objekte gemessen.)

- Keines der RBS-Spektren zeigt eine Oberflächenschicht an.
- Die Auswertung der PIXE- und PIGE-Messungen ergibt für jedes Objekt jeweils vergleichbare Si-Konzentrationen.

Nach den aufgestellten Kriterien ist damit gezeigt, dass es im Rahmen der Nachweismöglichkeiten keine Korrosion auf der Glasoberfläche gibt. Das heisst nach den Aussagen im Kap. 5.5, eine eventuelle hydratisierte Schicht (Gelschicht) auf der Oberfläche der Glasobjekte ist sicher kleiner als 300 nm.

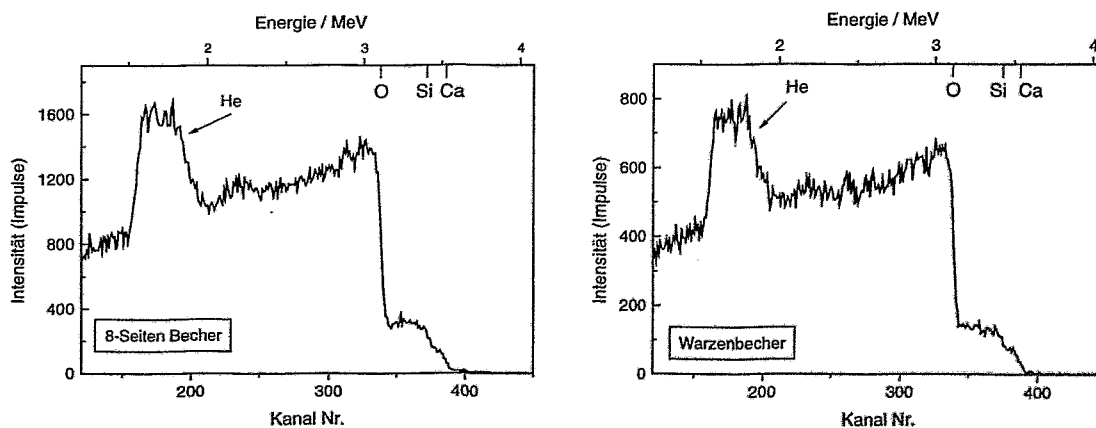


Abb. 6.2: RBS-Spektren der in Abb. 6.1 vorgestellten Glasobjekten: Becher mit achtseitiger Mündung (links) und Warzenbecher (rechts). Eine Veränderung der Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich ist nicht zu beobachten.

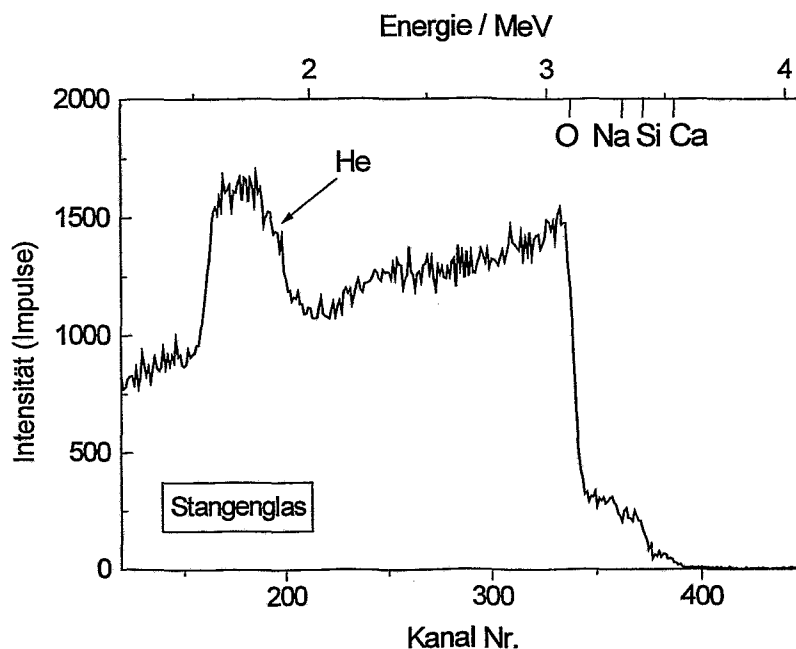


Abb. 6.3: RBS-Spektrum des Stangenglases mit Nuppen (vgl. Abb. 6.1). Die charakteristischen Merkmale einer dickeren Oberflächenschicht (erhöhtes Sauerstoffsignal und Kantenverschiebung von Na und Ca) sind nicht zu beobachten.

6.3 Bestimmung der Zusammensetzung

Da die Auswertung für alle drei Objekte keine Hinweise auf eine Korrosionsschicht ergeben hat, kann aus den PIXE- und PIGE-Spektren die Zusammensetzung der Gläser bestimmt werden. Die Spektren von verschiedenen Messpositionen auf dem Objekt konnten zur Verbesserung der Statistik addiert werden, da die Intensitätsverhältnisse der Elemente an allen Positionen vergleichbar waren. Die Konzentration der Elemente Na, Mg, Al und Si wurde aus PIGE, die der restlichen Elemente aus der GUPIX-Auswertung der PIXE-Spektren ermittelt. In mehreren Iterationsschritten (meist waren 2 Schritte schon ausreichend) wird die jeweils verbesserte Zusammensetzung der Matrix genutzt, um einerseits das Bremsvermögen des Glases für die PIGE-Auswertung exakt zu bestimmen, und um andererseits die Zusammensetzung einschließlich der mit PIXE "nicht sichtbaren" Elemente für die GUPIX-Auswertung zu kennen. Tab. 6.1 gibt die auf diese Weise ermittelte Zusammensetzung der drei Glasobjekte wieder.

Tab. 6.1: Zusammensetzung der drei Glasobjekte ermittelt durch Kombination der PIXE- und PIGE-Messung (alle Angaben in gew%) Der Zahlenwert für P_2O_5 im Warzenbecher ist mit einem großen Fehler behaftet. Das in Spuren vorhandene Phosphor kann nur ungenau quantifiziert werden.

	Warzenbecher	8-Seiten-Becher	Stangenglas
Na_2O	3,80	1,86	16,96
MgO	1,43	4,34	-
Al_2O_3	1,98	4,50	4,06
SiO_2	64,13	54,78	67,68
P_2O_5	(0,18)	2,04	-
SO_2	0,14	0,20	0,22
Cl	0,27	0,33	0,10
K_2O	13,80	7,35	6,12
CaO	13,08	21,39	4,25
TiO_2	0,10	0,18	0,08
Cr_2O_3	-	-	0,33
MnO	0,45	2,22	-
Fe_2O_3	0,64	0,81	0,16
CoO	-	-	0,04

Tab. 6.2: Vergleich der mit PIXE bzw. mit PIGE bestimmten Konzentrationen des Elementes Si als Kriterium für das Vorhandensein einer Oberflächenschicht (Angaben in at%)

	C_{Si} (PIXE)	C_{Si} (PIGE)
Warzenbecher	23.6	24.5
8-Seiten-Becher	20.4	20.7
Stangenglas	23.6	23.7

Tab. 6.2 beinhaltet den Vergleich der Si-Konzentrationen, die mit den Methoden PIXE und PIGE bestimmt wurden. Die Übereinstimmung der Werte im Rahmen der Messgenauigkeit ermöglicht die Schlussfolgerung, dass an den Glasoberflächen der Objekte keine Schichten vorhanden sind, die mit den Methoden nachgewiesen werden können. Wenn es eine Veränderung an der Oberfläche durch Korrosion geben sollte, dann beschränkt sie sich tatsächlich nur auf eine für das Verfahren unbedeutende Tiefenausdehnung.

6.4 Diskussion und historische Einordnung

Zur genaueren Diskussion der Zusammensetzung der Gläser und der sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen auch für die chemische Beständigkeit werden in Tab. 6.3 die Ergebnisse für die Hauptkomponenten der Gläser aus Tab. 6.1 nochmals zusammengefasst.

Tab. 6.3: Konzentration der Hauptkomponenten der drei Glasobjekte aus Tab. 6.1 (alle Angaben in gew%)
Zusätzlich werden die charakteristischen Verhältnisse von Kalium- zum Kalziumoxid und zum Phosphoroxid angegeben.

	Warzenbecher	8-Seiten-Becher	Stangenglas
Na ₂ O	3,80	1,86	16,96
SiO ₂	64,13	54,78	67,68
K ₂ O	13,80	7,35	6,12
CaO	13,08	21,39	4,25
K ₂ O/CaO	1,06	0,34	1,44
K ₂ O/P ₂ O ₅	76,67	3,60	-

Tabelle 6.3 zeigt die großen Unterschiede zwischen den Gläsern sowohl im SiO₂-Gehalt als auch in den Anteilen an Netzwerkwandlern Na₂O, K₂O, CaO.

Der SiO₂-Gehalt im 8-Seiten-Becher ist mit 55 gew% deutlich unter der Grenze von 66 gew% für chemisch beständige Gläser. Die Korrosionsbeständigkeit (Eine ausgedehnte Gelschicht ist auch auf diesem Glas nicht nachweisbar.) wurde hier durch Zugabe einer großen Kalkmenge zur Schmelze erreicht. In den beiden anderen Gläsern wird die Beständigkeit durch eine ausreichende SiO₂-Konzentration erreicht. Im Warzenbecher ist das Verhältnis von Flussmittel (K₂O) und Stabilisator (CaO) ausgeglichen. Im Stangenglas wird die Beständigkeit durch den Netzwerkwandler Na noch verstärkt.

Der Na₂O-Gehalt ist im Warzenbecher und im 8-Seiten-Becher sehr gering und ist sicher durch die verwendete Asche in das Glas gekommen. Der hohe Anteil im Stangenglas deutet auf die Verwendung von Soda hin.

Die Identifizierung der Hauptkomponenten der drei Glasobjekte und die Bestimmung der relativen Verhältnisse zueinander ermöglichen die Zuordnung zu einem bestimmten Glastyp. Die Glastypen werden hauptsächlich durch die Zusätze zum Quarz, welche die Schmelztemperatur erniedrigen und wichtige Eigenschaften des Glases bestimmen, unterteilt. Warzenbecher und 8-Seiten-Becher gehören zur Gruppe der Holz-asche-Gläser. Während das Verhältnis von Kalium- zu Kalziumoxid im Warzenbecher nahezu eins ist, wurde für die Herstellung des 8-Seiten-Bechers eine geringere Menge Asche und wesentlich mehr Kalk verwendet. Nach Müller [48] gehört der Warzenbecher zu den Holz-asche-Gläsern vom Typ 1, der 8-Seiten-Becher ist den Holz-asche-Kalk-Gläsern vom Typ 2 zuzuordnen. Das Stangenglas gehört zu der Gruppe der Soda-Aschegläser.

- 1a Römisches Soda-Kalkglas
- 1b Frühmittelalterl. Soda-Kalkglas
- 2 Spätmittelalterl. Soda-Ascheglas
- 3 Frühmittelalterl. Holzascheglas
- 4 Hoch-spätmittelalt. Holzascheglas
- 5 Frühes mittelalt. Holzasche-Kalkglas
- 6 Spätmittelalterl. Holzasche-Kalkglas

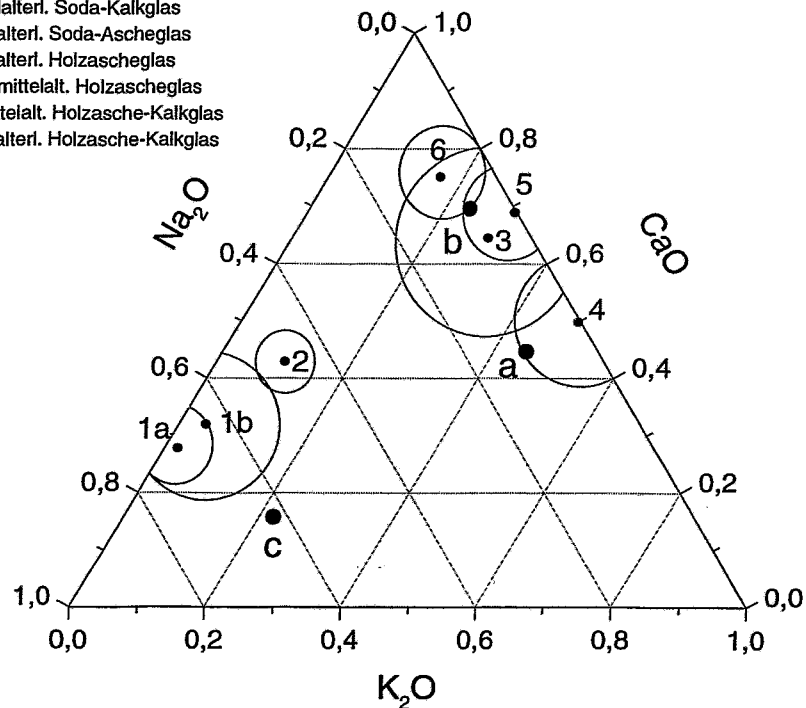


Abb. 6.3: Mittlere Gehalte an Na_2O , K_2O , CaO (normiert auf 100%) häufiger antiker und mittelalterlicher Glastypeen [44]. Die Kreise geben den Variationsbereich der Gehalte in den einzelnen Gruppen an. Zusätzlich sind die Werte für die drei untersuchten Glasobjekte eingetragen (fette Punkte): a – Warzenbecher, b – 8-Seiten-Becher, c – Stangenglas.

Auch die von Wedepohl [44] eingeführte Darstellung der Glasbestandteile Na_2O , K_2O , CaO ermöglicht eine Zuordnung der drei Glasobjekte. Dabei wird die Summe der drei Komponenten auf 100% normiert. Abb. 6.3 zeigt die mittleren Gehalte häufiger antiker und mittelalterlicher Glastypeen (kleine Punkte). Die Kreise um die Mittelwerte der einzelnen Glasbefunde geben den Variationsbereich der Einzelwerte an. Deutlich unterscheiden sich die Gruppen der Soda-Gläser (1a, 1b, 2) von den Holzasche-Gläsern (3, 4, 5, 6). Die Abbildung zeigt, dass der Warzenbecher am ehesten der Gruppe der hoch-spätmittelalterlichen Holzaschegläser zuzuordnen ist. Der 8-Seiten-Becher ist nach dieser Einteilung ein frühmittelalterliches Holzascheglas oder Holzasche-Kalkglas. Auch in dieser Darstellung wird die besondere Stellung des Stangenglases deutlich. Mit dem hohen Soda-Anteil gehört es offensichtlich nicht zur Gruppe der Holzasche-Gläser. Es unterscheidet sich aber in der Zusammensetzung auch deutlich von den römischen oder frühmittelalterlichen Soda-Kalkgläsern.

Tabelle 6.4 zeigt einen Vergleich der Zusammensetzung des 8-Seiten-Bechers mit Analysen von Gläsern aus Höxter, die von Wedepohl durchgeführt wurden [44]. Beide Gläser sind sehr ähnlich zusammengesetzt. Wedepohl bezeichnet das Glas aus Höxter als ein typisches Holzasche-Kalkglas. Er datiert dieses Glas auf die Zeit zwischen 1370 und 1500. Wahrscheinlich wurden solche Gläser aber auch noch bis zum 16./17. Jahrhundert hergestellt [175].

Tab. 6.4: Vergleich der Zusammensetzung (gew%) des 8-Seiten-Bechers mit einem Glasstück aus Höxter, das als ein typisches Holzasche-Kalkglas gilt.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO/K ₂ O
8-Seiten-Becher	1,86	4,34	4,50	54,78	2,04	0,20	0,33	7,35	21,39	0,18	2,22	0,81	2,9
Höxter	3,00	3,90	3,50	54,95	3,00	-	0,43	4,90	23,90	0,23	0,90	1,14	4,9

Die Analyse der Zusammensetzung der drei Glasobjekte gibt auch Hinweise für die Ursachen der Grünfärbung der einzelnen Gläser. Im Warzenbecher und 8-Seiten-Becher wird die grüne Farbe durch das Eisenoxid hervorgerufen. Der Nachweis von Manganoxid (Braunstein, Glasmacherseife) deutet auf den Versuch der Glasmacher hin, die Grünfärbung etwas abzuschwächen. Im Gegensatz dazu wird im Stangenglas Chromoxid als die färbende Komponente nachgewiesen. Der geringe Anteil an Kobalt (Blau) verstärkt den Farbeindruck von einem „giftigen“ Grün zusätzlich.

Die Grünfärbung durch Eisenoxid als Verunreinigung der eingesetzten Rohstoffe ist typisch für die mitteleuropäischen Asche-Gläser des Mittelalters. Der Nachweis von Chrom im Stangenglas verlegt die Herstellungszeit dieses Soda-Kalk-Glases mindestens in das 19. Jahrhundert. Chrom ist ein sicherer Datierungshinweis, da das Element erst 1797 von Vauquelin entdeckt wurde. Ab dem beginnenden 19. Jh. wird es in der Porzellanmalerei verwendet. 1865 verwendet Pelouze Chrom in Form von Kaliumbichromat in einem Soda-Grundglas zur Herstellung von Chromaventuringlas [176].

Zusammenfassung:

- Es ist keine Korrosionsschicht (Gelschicht) auf den Objekten nachweisbar.
- Die chemische Zusammensetzung der drei Gläser konnte zerstörungsfrei bestimmt werden (Tab. 6.1).
- Warzenbecher und 8-Seiten-Becher gehören zur Gruppe der Holzaschegläser (Typ 1 bzw. 2 (nach W. Müller [48])). Nach der Zusammensetzung sind sie in die Zeit des Mittelalters einzuordnen.
- Das Stangenglas ist ein Soda-Ascheglas und unterscheidet sich deutlich von den römischen und mittelalterlichen Gläsern.
- Der Nachweis von Chrom im Stangenglas belegt eine Herstellung frühestens im 19. Jh.
- Die chemische Beständigkeit aller drei Objekte konnte aus der Zusammensetzung erklärt werden.
- Besondere Empfehlungen für eine spezielle Aufbewahrung in der Sammlung sind nicht abzuleiten.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zur zerstörungsfreien Charakterisierung von historischen Glasobjekten vorgestellt, das auf der Kombination von drei Ionenstrahlmethoden beruht. Mit diesem Verfahren kann der Korrosionszustand des Objektes beurteilt werden. Gleichzeitig ermöglicht es die Bestimmung der Zusammensetzung von Gläsern, die keine oder nur eine geringe Korrosionsschicht aufweisen. Bisher war dafür keine Auswertevorschrift unter Nutzung der Informationen aus PIXE und PIGE bekannt. Erstmals werden damit die Schwierigkeiten der zerstörungsfreien Analyse überwunden, die dadurch entstehen, daß das Ergebnis einer solchen Messung beeinflusst werden kann durch eine Oberflächenschicht mit einer Zusammensetzung, die gegenüber dem Volumenmaterial verändert ist.

Die Glaskorrosion ist ein Zerstörungsprozess, der eine Beeinträchtigung von historischen Gläsern, die oftmals wertvolle Unikate darstellen, hervorruft. Die Gefährdung kann bis zur vollständigen Zerstörung des Kunstobjektes führen. Ursachen für die unterschiedliche chemische Beständigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen oder Feuchtigkeit liegen in der Glaszusammensetzung. Kriterien sind ein geringer SiO_2 -Gehalt und ein entsprechend hoher Alkalianteil im Glas, wobei besonders die Kalium-reichen Gläser gefährdet sind. In der Zeit des Mittelalters wurden im Gebiet nördlich der Alpen auf Grund der lokal zur Verfügung stehenden Rohstoffe gerade solche Kalium-Kalzium-Silikatgläser erschmolzen. Viele dieser Glasobjekte zeigen heute deutliche Veränderungen, die auf die Korrosion zurückzuführen sind. Während die Ursache der Korrosion in der Zusammensetzung zu suchen ist, steuern die Umgebungsbedingungen das Fortschreiten der Zerstörung. Ungünstige Aufbewahrungsbedingungen können zu einer drastischen Beschleunigung der Glaskorrosion führen.

Für die Untersuchungen wurde der externe, an Luft ausgeführte, Protonenstrahl mit einer Energie von 4 MeV verwendet. Glas, besonders farbloses Glas, gehört zu den Materialien, die bei der Untersuchung mit Ionenstrahlmethoden die Einhaltung besonderer Bedingungen erfordern, um eine zerstörungsfreie Analyse zu gewährleisten. Der Begriff der „Zerstörungsfreiheit“ wird dabei so definiert, daß nach der Ionenstrahlanalyse keine sichtbare Veränderung des Objektes zu beobachten ist. Aus dem Spektrum der möglichen Strahlenschäden sind unter den Bedingungen der Analyse mit den relativ geringen Stromdichten gerade die Veränderungen der optischen Eigenschaften relevant. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß diese Veränderungen in den Gläsern durch eine Abnahme der Transparenz, eine „Schwärzung“, in dem mit Protonen bestrahlten Gebiet sichtbar werden. Die Größe der Transparenzabnahme ist von der Fluenz abhängig. Vor allem zu Beginn der Bestrahlung wächst die Zahl der Farbzentren drastisch an. Als maßgebliche Defekte konnten mittels ESR-Messungen Sauerstoff-Loch-Zentren bestimmt werden. Die optischen Veränderungen können durch thermische Behandlung rückgängig gemacht werden. Bei geringfügiger Verfärbung gelingt das bei Temperaturen von 200°C. Weiterhin wurde die Beobachtung bestätigt, daß solche geringsten Verfärbungen im Laufe von Stunden bis Tagen bei Raumtemperatur und künstlichem oder Sonnenlicht von selbst verblassen bis zum vollständigen Verschwinden. Eine Beschleunigung dieses Prozesses durch gezielte Beleuchtung mit ausgewählten Lichtquellen ist nicht gelungen.

Es konnte gezeigt werden, daß eine zerstörungsfreie Untersuchung von Gläsern mit Ionenstrahlmethoden möglich ist, und dabei Strahlenschäden im Sinne einer sichtbaren Veränderung durch minimale Belastung des Objektes vermieden werden. Dazu ist sowohl ein optimaler experimenteller Aufbau (Messung in Helium-Atmosphäre und Meßgeometrie mit großem Raumwinkel der Detektoren) als auch die Messung mit sehr kleinen Fluenzen notwendig. Als Maximalwert hat sich bei der Untersuchung der Kalium-Kalzium-Silikatgläser eine Fluenz von $40 \text{ nC}\cdot\text{mm}^{-2}$ erwiesen, die aber in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung in manchen Fällen noch weit unterschritten werden muß und kann.

Das entwickelte Verfahren kombiniert die Ionenstrahlmethoden PIXE, PIGE und RBS. Der Versuchsaufbau bietet den Vorteil, daß alle drei Ergebnisse in einer simultanen Messung erhalten werden, was die Belastung des Objektes minimal hält. In systematischen Untersuchungen an Modellgläsern wurde erstmals der Einfluß einer veränderten Glasoberfläche, wie sie bei der Korrosion durch Auslaugung der Netzwerk wandler aus dem Glas entsteht, untersucht. Für die verschiedenen Glas- und Emailzusammensetzungen wurden Prozeduren ausgewählt, um in einer entsprechenden Salzsäure-Lösung ausgelaugte Zonen mit definierten Schichtdicken zu erzeugen. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Auslaugzeit und die Zusammensetzung der Schicht wurden für jedes Glas bestimmt. Für die Kalium-Kalzium-Silikatgläser wurde danach folgende Modellannahme gemacht: Die ausgelaugte Zone besteht aus SiO_2 und 10 at% Wasserstoff und hat eine Dichte von ca. $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Eventuell vorhandene farbgebende Oxide wie CuO werden nicht ausgelaugt und sind im Schichtmodell mit zu berücksichtigen.

Infolge der Oberflächenschicht, aus der Hauptkomponenten des Glases ausgelaugt sind, werden die Verhältnisse der Ausbeuten der einzelnen Elemente im Röntgenspektrum gegenüber der Messung am Grundglas stark verändert. Das Verhältnis der Ausbeuten des Elementes Si $Y_{\text{Si}}(\text{PIXE}) / Y_{\text{Si}}(\text{PIGE})$, gemessen mittels der Methoden PIXE und PIGE, spiegelt diese Veränderungen richtig wieder, solange die Informationstiefe von PIXE noch nicht erreicht ist. Ausgenutzt wird dabei, daß das PIGE-Signal einen größeren Tiefenbereich repräsentiert und der Einfluß der Oberflächenschicht erst mit größerer Schichtdicke merklich zunimmt.

Die Messungen an den Modellgläsern haben gezeigt, daß im Bereich dünner Oberflächenschichten mit Dicken unter $7 \mu\text{m}$ auch das PIXE-Spektrum noch Informationen über die Zusammensetzung des Grundglases enthält. Berechnet man aus den gemessenen PIXE- und PIGE-Spektren einen Wert für die Si-Konzentration unter der Annahme einer homogenen Elementverteilung und vergleicht diese Zahlenwerte, so kann damit die Existenz einer Schicht nachgewiesen werden. Sind die Werte gleich, dann existiert keine Veränderung an der Oberfläche und aus den Spektren kann die Zusammensetzung des Grundglases direkt bestimmt werden. Ist der aus PIXE ermittelte Wert für Si größer, dann gibt es eine Si-angereicherte Zone an der Oberfläche, wie sie typischerweise durch Glaskorrosion entsteht. RBS liefert Informationen über die Schicht, wenn deren Dicke den Wert von ca. $2 \mu\text{m}$ übersteigt.

Die Vorschrift zur Charakterisierung eines Glasobjektes, welches visuell noch keine Anzeichen für eine Korrosion aufweist, besteht aus folgenden Schritten:

1. Nachweis einer veränderten Oberflächenschicht, der ausgelaugten Zone, aus dem RBS-Spektrum und/oder dem Vergleich der Resultate für Si aus PIXE und PIGE einschließlich einer Abschätzung der Schichtdicke
2. Im Fall einer dünnen Korrosionsschicht ($< 7 \mu\text{m}$) kann aus dem Vergleich eines simulierten Röntgenspektrums unter Verwendung der o.g. Modellannahme für die Schichtzusammensetzung mit dem gemessenen PIXE-Spektrum iterativ die Konzentrationen der Hauptelemente im Grundglas bestimmt werden.

Für die experimentellen Bedingungen im Forschungszentrum Rossendorf gilt: Das Verfahren ist vor allem für die Untersuchung der Kalium-Kalzium-Silikatgläser geeignet. Bei einem Natrium-Silikatglas kann mit der kombinierten Ionenstrahlanalyse eine Korrosionsschicht nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Grundglases gelingt hier allerdings nur, wenn keine Korrosionsschicht vorhanden ist. Die Auslaugung des Na aus dem Glas führt dazu, dass das Resultat der einzigen Informationsquelle für Na (PIGE) verfälscht wird. Durch den fehlenden Vergleich mit der PIXE kann das Ausmaß nicht abgeschätzt oder korrigiert werden. Dafür wäre ein entsprechender Röntgendetektor, der auch den Nachweis des Na ermöglicht, notwendig.

Die exemplarische Anwendung des Verfahrens erfolgte an drei historischen Glasobjekten des Kunstmuseums der Stadt Düsseldorf. Es handelte sich um zwei Becher, die entsprechend der Färbung des Glases den Waldgläsern zuzuordnen sind und die in das 15. Jh. datiert wurden, und ein Stangenglas mit einer abweichenden Grünfärbung, welches aus dem 17. Jh. stammen sollte. Die Auswahl der Objekte erfolgte nach dem Kriterium, dass keine Korrosionsspuren auf den Oberflächen sichtbar sind.

Mit den diskutierten Bedingungen für eine zerstörungsfreie Untersuchung konnten die Ionenstrahlmessungen an den Objekten durchgeführt werden. Trotz der geringen Fluenzen wurden Ergebnisse erhalten, die mit genügender statistischer Sicherheit auswertbar waren. Ausserdem hinterließ die Messung keine sichtbaren Veränderungen auf den Objekten.

Auf allen drei Objekten konnte keine Veränderung der Oberfläche nachgewiesen werden, die auf Korrosion hindeuten würde. Die Zusammensetzungen der drei Objekte, die durch Kombination von PIXE und PIGE bestimmt wurde, unterscheiden sich deutlich. Die beiden Becher sind in die Gruppe der mitteleuropäischen Asche-Gläser einzuordnen. Der Warzenbecher zeichnet sich durch einen hohen SiO_2 -Gehalt von 64 gew% und vergleichbare Kalium- und Kalziumoxidgehalten aus. Im Acht-Seiten-Becher wurde der geringe SiO_2 -Gehalt von 55 gew% durch einen hohen Anteil an Kalk stabilisiert. Als färbende Verunreinigung konnte Eisenoxid nachgewiesen werden, dessen Einfluß die Glasmacher schon durch Zugabe von Braunstein gemildert haben. Von den Bechern unterscheidet sich das Stangenglas sehr deutlich. Es ist ein Soda-Kalk-Glas. Das Verhältnis der Alkali- und Erdalkalioxide weicht aber deutlich von den römischen oder fränkischen Soda-Gläsern ab. Der Nachweis des Chromoxids als färbende Komponenten verlegt die Herstellungszeit dieses Glases mindestens in das 19. Jahrhundert. Aus der Zusammensetzung kann für jedes Glasobjekt die chemische Beständigkeit zwanglos abgeleitet werden. Die durch die Tatsache, daß keine Korrosionsschicht nachgewiesen werden konnte, bestätigt wird. Aus den Untersuchungsergebnissen sind besonderen Empfehlungen für eine spezielle Aufbewahrung in der Sammlung nicht abzuleiten.

Die kombinierte Ionenstrahlanalyse mit den Methoden PIXE, PIGE und RBS ermöglicht die zerstörungsfreie Charakterisierung von Glasobjekten zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung auch dann, wenn an der Oberfläche schon eine dünne Korrosionsschicht vorhanden ist. Die Zusammensetzung kann bekannterweise wertvolle Hinweise zur kunstgeschichtlichen Einordnung eines Objektes geben. Aus der Zusammensetzung können aber auch Schlußfolgerungen über die Gefährdung des Objektes durch Glaskorrosion gezogen werden. Das Verfahren ermöglicht eine zerstörungsfreie „Vorsorgeuntersuchung“ von historischen Glasobjekten mit dem Ziel, diejenigen Gläser zu bestimmen, die für umweltbedingte Angriffe wegen ihrer Zusammensetzung potentiell gefährdet sind. Als Ergebnis der Untersuchung können für diese Gläser dann spezielle Aufbewahrungsbedingungen empfohlen werden, um sie weiterhin erhalten zu können.

Die Fortsetzung der Arbeit sollte zwei Richtungen umfassen: (i) die Anwendung der Untersuchungs- und Auswertevorschriften zur Charakterisierung historischer Glasobjekte und (ii) die weitere systematische Forschung vor allem zur Verbesserung der Aussagen über die entstehende Korrosionsschicht.

Die Untersuchung zahlreicher Glasobjekte aus dem Kunstgewerbemuseum Dresden sind bereits in Vorbereitung. Ein wichtiges Ziel muss dabei sein, die Modellvorstellungen zur Beschreibung der ausgelaugten Schicht zu überprüfen. Das einfache Modell beschreibt die Ergebnisse der künstlichen Auslaugung in einer wäßrigen Lösung. Überprüft werden muss die Übertragbarkeit auf die Verhältnisse bei natürlicher Verwitterung mit durchaus wechselnden Umwelteinflüssen.

Die Anwendung der drei Ionenstrahlverfahren bei der Untersuchung silikatischer Materialien beschränkt sich nicht nur auf Charakterisierung von Oberflächenveränderungen durch Glaskorrosion. Auch dünne Schichten auf der Glasoberfläche, die zur Erzielung spezieller optischer Effekte bewußt aufgebracht wurden, können nachgewiesen und analysiert werden. Irisierende Jugendstilgläser und die Silbergelbfärbung von Kirchenfenstern wurden in diesem Zusammenhang bereits untersucht [177, 180].

Anhang A

Tab. A: Chemische Zusammensetzung der Standardgläser (Angaben in gew%). Die Gläser vom Typ KW und M sind Modelle für mittelalterliche Kalium-Kalzium-Silikatgläser. Die Zusammensetzung von GM2 und DS8 entspricht der barocker Emailpretiosen. Tempax ist ein modernes Natriumborosilikatglas.

	KW1	KW2	KW3	M1	M1-P	M1-Cu	M3	M4	GM2	DS8	Tempax
SiO ₂	43.9	46.0	44.0	48.0	48.0	48.0	60.0	37.0	61.23	68.15	80.3
Na ₂ O	-	0.6	-	3.0	3.0	-	-	-	18.79	21.91	4.0
K ₂ O	29.6	21.6	23.5	25.5	25.5	25.5	15.0	16.0	2.88	2.74	0.4
CaO	20.5	19.75	28.3	15.0	15.0	15.0	25.0	15.0	2.58	0.61	0.3
Al ₂ O ₃	3.7	7.2	4.2	1.5	-	1.5	-	2.0	0.8	0.71	2.8
P ₂ O ₅	-	-	-	4.0	8.5	-	-	10.0	-	-	-
MgO	-	4.85	-	3.0	-	3.0	-	3.0	0.5	-	-
CuO	-	-	-	-	-	7.0	-	-	7.75	2.74	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
Fe ₂ O ₃	2.3	-	-	-	-	-	-	-	3.88	0.71	-
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.71	-
SO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	0.91	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.81	-
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.2
PbO	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-

Anhang B

Erwärmung durch den Ionenstrahl

Die Protonen des zur Analyse verwendeten Ionenstrahles werden im Festkörper, dem Untersuchungsobjekt, aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungen abgebremst. Die kinetische Energie der Protonen wird auf den Festkörper übertragen. Resultat der Wechselwirkung kann auch eine Erwärmung des Objektes sein. Die lokal erzeugte Wärmemenge führt zu einem Anstieg der Temperatur, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat zwischen der Energiedeposition durch den Ionenstrahl und den Wärmeverlusten durch Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung.

In diesem Abschnitt wird die Erwärmung einer Glasprobe während der Analyse abgeschätzt. Im ersten Fall soll die maximale Temperatur ermittelt werden, die lokal erreicht werden kann. Dazu wird angenommen, dass keine Wärmeübertragung an die Umgebung erfolgt. Die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge dQ/dt ist dann proportional dem Temperaturanstieg:

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{B.1})$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c_p des Materials und der Masse m des erwärmten Probenvolumens.

Werden die Protonen im Objekt bis zum Stillstand abgebremst, übertragen sie ihre gesamte Energie. Unter der Annahme, dass die Energie E_0 der Protonen vollständig in Wärme umgewandelt wird, kann man die mit einem Teilchenstrom während der Zeit Δt zugeführte Wärmemenge abschätzen (I entspricht dann dem gemessenen elektrischen Strom.):

$$\Delta Q = \frac{E_0 \cdot I \cdot \Delta t}{e} \quad (\text{B.2})$$

Für den Temperaturanstieg im vom Protonenstrahl getroffenen Volumen folgt dann aus (B.1):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ/dt}{m \cdot c_p} = \frac{E_0 \cdot I}{e \cdot m \cdot c_p} \quad (\text{B.3})$$

Ersetzt man noch die Masse m durch Volumen und Dichte ρ (mit r ... Radius des Strahles, R ... Reichweite der Protonen im Material), so erhält man:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{E_0 \cdot I}{e \cdot c_p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot R \cdot \rho} \quad (\text{B.4})$$

Bei den Analysen der Glasobjekte wurden folgende typische experimentelle Parameter verwendet: $E_0 = 4 \text{ MeV}$, $I = 200 \text{ pA}$, $r = 0.5 \text{ mm}$.

Mit den Materialgrößen für Quarz (SiO_2): $c_p = 0.746 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, $\rho = 2.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $R \approx 150 \text{ }\mu\text{m}$ kann man die Temperaturerhöhung in einem Glas grob abschätzen:

$$\frac{dT}{dt} = 3.9 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1} \quad (\text{B.5})$$

Schon bei einer Messzeit von 30 Sekunden würde sich mit diesen groben Annahmen (Vernachlässigung jeglicher Wärmeausbreitung und Umwandlung der gesamten kinetischen Energie der Protonen in Wärme) eine Temperaturerhöhung um ca. 120 K ergeben.

Im zweiten Fall soll eine etwas realistischere Abschätzung getroffen werden unter Berücksichtigung der Wärmeleitung. Die erzeugte Wärme strömt im Material entlang des Temperaturgefälles. Nach dem Fourier'schen Erfahrungssatz [178] ist die Wärmestromdichte in einem homogenen, isotropen Körper proportional zum Temperaturgradienten:

$$\dot{q} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot \text{grad } T \quad (\text{B.6})$$

Der Wärmestrom fließt durch die Fläche A. Die Proportionalitätskonstante ist die thermische Leitfähigkeit λ . Es soll die Temperaturerhöhung abgeschätzt werden, die während der Analyse, in dem Zeitraum in dem der Protonenstrahl das Glasobjekt trifft, entsteht. Abb. B.1 zeigt die verwendeten Größen. Der Ionenstrahl mit dem Radius r erzeugt die entsprechende Wärmemenge in einer Halbkugel mit dem Radius r und dem Mittelpunkt an der Oberfläche im Zentrum des Strahls.

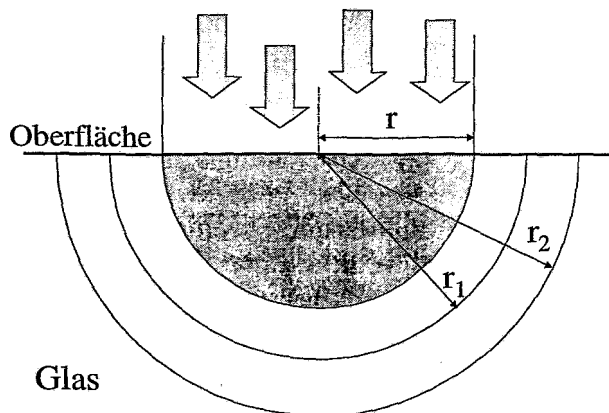


Abb. B.1: Ebene Darstellung zur Abschätzung der Probenerwärmung durch den Protonenstrahl unter Berücksichtigung der Wärmeleitung. Der Protonenstrahl kommt von oben und trifft senkrecht auf die Glasoberfläche. Die Energie der Protonen wird in der gekennzeichneten Halbkugel (grau) deponiert, in Wärme umgewandelt und fließt durch die Oberfläche der Halbkugel in den halbunendlichen Festkörper.

Wenn alle Wärmeverluste an der Oberfläche durch Wärmestrahlung und Konvektion vernachlässigt werden, fließt die erzeugte Wärmemenge durch die Oberfläche der Halbkugel in den halbunendlichen Festkörper. Aus Gleichung B.6 folgt mit Kugelkoordinaten:

$$dT = - \frac{dQ/dt}{\lambda \cdot 2\pi r^2} dr \quad (\text{B.7})$$

Mit den bereits oben verwendeten Annahmen, dass die durch die Protonen eingebrachte Leistung vollständig in Wärme umgewandelt wird, ergibt sich für die Temperaturerhöhung im stationären Fall:

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{E_0 \cdot I}{\lambda \cdot 2\pi e} \left\{ \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right\} \quad (\text{B.8})$$

Die maximale Temperaturerhöhung ergibt sich aus der Differenz zwischen der Temperatur T_1 am Rand der Halbkugel mit dem Radius $r_1 = r$ (Radius des Strahls) und der ursprünglichen Objekttemperatur T_2 in unendlichem Abstand $r_2 = \infty$:

$$\Delta T = \frac{E_0 \cdot I}{\lambda \cdot 2\pi r} \quad (\text{B.9})$$

Mit den oben bereits genannten Parametern und einer thermischen Wärmeleitfähigkeit für Glas von $\lambda = 0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ kann die Temperaturerhöhung abgeschätzt werden zu:

$$\Delta T \approx 0.4 \text{ K} \quad (\text{B.10})$$

Auch diese Abschätzung ist sicher noch zu gross. Der sehr effektive Wärmeabtransport durch Konvektion im kontinuierlichen Heliumfluss entlang der Oberfläche wurde hier vernachlässigt. Die Berücksichtigung aller Anteile des Wärmetransportes im Festkörper liefert exakte Vorstellungen über die Temperaturverteilung. Entsprechende Gleichungen und grafische Darstellungen finden sich z. B. in [179].

Die grobe Abschätzung liefert aber bereits, dass die tatsächlich durch den Protonenstrahl verursachte Erwärmung des Glasobjektes deutlich kleiner 1 K ist und damit vernachlässigt werden kann.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.L. Uhland *Das Glück von Edenhall*. in: Uhlands Werke in vier Bänden, 2. Bd., Verlag von Gustav Fock, Leipzig, 1928, S.110
- [2] R.H. Brill, B. Hanson, P.M. Fenn *Some miscellaneous thoughts on crizzling*. Proc. 18th Int. Congr. on Glass, San Francisco, 1998
- [3] M. Schreiner *Glass of the Past: The Degradation and Deterioration of Medieval Glass Artifacts*. Microchim. Acta. (1991) 255-264
- [4] H. Römich *Historic glass and its interaction with the environment*. in: N.H. Tennent (Ed.) *The Conservation of Glass and Ceramics*, James and James, London, 1999, 5-14
- [5] R.W. Richter *Crizzling in enamels – A museums laboratory study of the relevant factors and phenomena*. Proc. 18th Int. Congr. on Glass, San Francisco, 1998
- [6] S. Ulitzka *Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die ‚Glaskrankheit‘ und Abhilfemaßnahmen*. Kurzfassung Forschungsbericht S188 der Stiftung Industrieforschung, Universität Erlangen, 1990
- [7] J. Rayn, D. McPhail, P. Rogers, V. Oakley *Glass deterioration in the museum environment*. Chemistry Industry (1993) 498-501
- [8] P. Trocellier, V. Badillo, N. Barré, L. Bois, C. Cachoir, J.P. Gallien, S. Guilbert, F. Mercier, C. Tiffreau *Nuclear microprobe applications to radioactive waste management basic research*. Nucl. Instr. and Meth. **B158** (1999) 511-516
- [9] I.G. McKinley, C. McCombie (Eds.) *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **506** (1998)
- [10] M. Schreiner, H. Scholze *Korrosionsmechanismen von historischen Glasfenstern*. Forschungsbericht 106-08104, Umweltbundesamt Berlin, 1985
- [11] H. Bronk *Chemisch-analytische Untersuchungen frühneuzeitlicher Gläser Mittel- und Südeuropas unter Anwendung einer quasi-zerstörungsfreien Mikroprobenahmetechnik*. Dissertation, TU Berlin, Mensch & Buch Verlag, Berlin 1998
- [12] E. Riedel *Bibliographie zu Material, Technologie und Restaurierung kulturgeschichtlicher Glasobjekte*. Berliner Beiträge zur Archäometrie **11** (1992) 237-274
- [13] K. Janssens, A. Aerts, L. Vincze, F. Adams, C. Yang, R. Utui, K. Malmqvist, K.W. Jones, M. Radtke, S. Garbe, F. Lechtenberg, A. Knöchel, H. Wouters *Corrosion phenomena in electron, proton and synchrotron X-ray microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan*. Nucl. Instr. and Meth. **B109/110** (1996) 690-695
- [14] M. Wegstein, H. Urban, P. Rostam-Khani, A. Wittershagen, B.O. Kolbesen *Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, a powerful tool for semiquantitative analysis of archaeological glass samples*. Spectrochim. Acta **B52** (1997) 1057-61
- [15] I. DeRaedt, K. Janssens, J. Veeckman *Compositional distinctions between 16th century ‚facon-de-Venise‘ and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium*. J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 493-498
- [16] P. Kuisma-Kursula *Accuracy, Precision and Detection Limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the Multi-Elemental Analysis of Medieval Glass*. X-ray Spectrom. **29** (2000) 111-118
- [17] M. Schreiner, M. Grasserbauer, P. March *Quantitative NRA and SIMS depth profiling of hydrogen in naturally weathered medieval glass*. Fresenius Z. Anal. Chem. **331** (1988) 428-432

- [18] I. Schmitz, M. Schreiner, G. Friedbacher, M. Grasserbauer *Tapping-mode AFM in comparison to contact-mode AFM as a tool for in situ investigations of surface reactions with reference to glass corrosion*. Anal. Chem. **69** (1997) 1012-1018
- [19] F. Geotti-Bianchini, L. DeRiu *Infrared spectroscopy analysis of water incorporated in the structure of industrial soda-lime-silica glass*. Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. **68** (1995) 228-240
- [20] S.A. MacDonald, C.R. Schardt, D.J. Masiello, J.H. Simmons *Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids **275** (2000) 72-82
- [21] N. Pandya, D.W. Muenow, S.K. Sharma, B.L. Sherriff *The speciation of water in hydrated alkali silicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids **176** (1994) 140-146
- [22] W.A. Lanford *Ion-beam analysis of glass surfaces: dating authentication and conservation*. Nucl. Instr. and Meth. **B14** (1986) 123-126
- [23] F. Rauch, J.E. Ericson, W. Wagner, Ch. Grimm-Leimsner, R.P. Livi, Chengru Shi, T.A. Tombrello *Hydration of tektite glass*. J. Non-Cryst. Solids **144** (1992) 224-230
- [24] J.-C. Dran, G. Della Mea, A. Paccagnella, J.-C. Petit, L. Trotignon *The aqueous dissolution of alkali silicate glasses: reappraisal of mechanisms by H and Na depth profiling with high energy ion beams*. Phys. Chem. Glasses **29** (1988) 249-255
- [25] S.J. Flemming, C.P. Swann *Roman onyx glass: A study of production recipes and colorants using PIXE spectrometry*. Nucl. Instr. and Meth. **B85** (1994) 864-868
- [26] C.P. Swann *Recent applications of nuclear microprobes to the study of art objects and archaeological artifacts*. Nucl. Instr. and Meth. **B130** (1997) 289-296
- [27] Ž. Šmit, P. Pelicon, G. Vidmar, B. Zorko, M. Budnar, G. Demortier, B. Gratuze, S. Šturm, M. Nečemer, P. Kump, M. Kos *Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods*. Nucl. Instr. and Meth. **B161-163** (2000) 718-723
- [28] P. Kuisma-Kursula, J. Räisänen, E. Spring, H. Matiskainen *Proton-induced X-ray emission analysis of early Finnish "Waldglas"*. Glastechn. Ber. **64** (1991) 137-140
- [29] P. Duerden, J.R. Bird, M.D. Scott, E. Clayton, L.H. Russell, D. D. Cohen *PIXE-PIGME studies of artefacts*. Nucl. Instr. and Meth. **168** (1980) 447-452
- [30] W.R. Ambrose, P. Duerden, J.R. Bird *An archaeological application of PIXE-PIGME analysis to admiralty islands obsidians*. Nucl. Instr. and Meth. **191** (1981) 397-402
- [31] I. De Raedt, K. Janssens, J. Veeckman *Compositional distinctions between 16th century 'facon-de-Venise' and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium*. J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 493-498
- [32] *Duden, Deutsches Universalwörterbuch*. Dudenverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1989, S. 613
- [33] H. Scholze, *Glas – Natur, Struktur, Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1988, S. 116
- [34] C162-99 Standard Terminology of Glass and Glass Products. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA., 2001
- [35] DIN 1 259: *Glas. Begriffe für Glasarten und Glasgruppen*. September 1986
- [36] W.H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*. J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3841-3851
- [37] B.E. Warren *Summary of work on atomic arrangement in glass*. J. Amer. Ceram. Soc. **24** (1941) 256-261
- [38] J.A. O'Keefe *Natural Glass*. J. Non-Cryst. Solids **67** (1984) 1-17
- [39] K. H. Wedepohl, *Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser*. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften und Literatur, Mainz, Franz Steiner Verlag Stuttgart, 1993
- [40] A.J. Shortland, M.S. Tite *Raw Materials of Glass from Amarna and Implications for the Origins of Egyptian Glass*. Archaeometry **42** (2000) 141-151

- [41] C. Lilyquist, R.H. Brill (eds.) *Studies in Early Egyptian Glass*. New York, The Metropolitan Museum of Art, 1992, ISBN 0-87099-683-5
- [42] S. Spauszus: *Werkstoffkunde Glas*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974, S. 11
- [43] K.H. Wedepohl *Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany*. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **70** (1997) 246-255
- [44] K.H. Wedepohl *Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe*. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1998
- [45] F. Seibel *Technologie römischer Glashütten im Rheinland*. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **73** (2000) N1-6
- [46] O.A. Neumüller *Römpps Chemie-Lexikon*. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1981, S. 1484 ff.
- [47] M.A. Bezborodov *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. Verlag von Zabern, Mainz, 1975
- [48] W. Müller, M. Torge, K. Adam *Ratio of $CaO/K_2O > 2$ as evidence of a special Rhenish type of medieval stained glass*. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **67** (1994) 45-48
- [49] *Sandvik Steel Corrosion Handbook*. AB Sandvik Steel, Sweden, 1999, S. 9
- [50] H. Scholze *Chemical durability of glasses*. *J. Non-Cryst. Solids* **52** (1982) 91-103
- [51] L.L. Hench, D.E. Clark *Physical chemistry of glass surfaces*. *J. Non-Cryst. Solids* **28** (1978) 83-105
- [52] M. Schreiner, H. Scholze *Korrosionsmechanismen von historischen Glasfenstern*. Forschungsbericht 106-08104, Umweltbundesamt Berlin, 1985
- [53] P. March *Untersuchungen zur Hydratation von Kalk-Natron-Gläsern mit Methoden der Ionenstrahlanalyse*. Dissertation Universität Frankfurt/M., 1987
- [54] P.B. Adams *Glass corrosion: A record of the past? A predictor of the future?* *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 193-205
- [55] H.V. Walters, P.B. Adams *Effects of humidity on the weathering of glass*. *J. Non-Cryst. Solids* **19** (1975) 183-199
- [56] W. Geilmann, H.J. Berthold, G. Tölg *Beiträge zur Kenntnis alter Gläser V/ Die Verwitterungsprodukte auf Fensterscheiben*. *Glastech. Ber.* **33** (1960) 213-219
- [57] M. Schreiner *Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack*. *Glastech. Ber.* **61** (1988) 197-204
- [58] W. Müller, K. Adam, G. Reck *Ungewöhnliche Salzkrusten auf einem mittelalterlichen Glasfenster*. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* **12** (1993) 91-96
- [59] H. Marschner *Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung mittelalterlicher Glasmalerei*. Bayer. Landesamt f. Denkmalpflege, Arbeitsheft **32** (1985) 44-55
- [60] R.H. Brill *Crizzling – A problem in glass conservation*. *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, The Internat. Inst. for Conservation of Historic and Artistic Works, London, 1975, 121-134
- [61] T.M. El-Shamy *The chemical durability of $K_2O-CaO-MgO-SiO_2$ glasses*. *Phys. Chem. Glasses* **14** (1973) 1-5
- [62] D.E. Day *Mixed alkali glasses – their properties and uses*. *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 343-372
- [63] L.L. Hench *Characterization of glass corrosion and durability*. *J. Non-Cryst. Solids* **19** (1975) 27-39
- [64] E. Wiegel *Beeinflussung der Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren*. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) 259-268
- [65] K. Cummings, W.A. Lanford, M. Feldmann *Weathering of glass in moist and polluted air*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B136-138** (1998) 858-862

- [66] W. Müller *Modellhafte Untersuchungen zu Umweltschädigungen in Innenräumen anhand des Grünen Gewölbes*. Forschungsbericht 215, BAM Berlin, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 1995
- [67] M. Dutz, K. Ruthenberg, H. Römich, R. Drewello *Zu den Mechanismen der Einwirkung von organischen Luftschadstoffen auf historische Gläser*. Jahrestagung der GDCh, Archäometrie und Denkmalpflege, Dresden 2000, S. 113-115
- [68] M.R. Fisk, S.J. Giovannoni, I.H. Thorseth *Alteration of Oceanic Volcanic Glass: Textural Evidence of Microbial Activity*. *Science* **281** (1998) 978-980
- [69] UNESCO-Programm „Corpus Vitrearum Medii Aevi“ <http://www.bbaw.de/vh/cvma/>
- [70] Deutsch-Französisches Forschungsprogramm für die Erhaltung von Baudenkmalern
- [71] W. Müller, M. Torge, D. Kruschke, K. Adam *Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien*. Forschungsbericht 217, BAM Berlin, 1997
- [72] J.-A. Page *Crizzling: A curatorial point of view*. Proc. 18th Int. Congr. on Glass, San Francisco, 1998
- [73] W. Müller *Emailkunstwerke des Grünen Gewölbes*. *Restauro* **105** (1999) 438-444
- [74] S. Weintraub *Crizzling: Microclimate control solutions*. Proc. 18th Int. Congr. on Glass, San Francisco, 1998
- [75] R.H. Brill *The use of equilibrated silica gel for the protection of glass with incipient crizzling*. *J. Glass Studies* **20** (1978) 100-118
- [76] R. Richter *Die Festigung der Emailpretiosen im Grünen Gewölbe*. *Restauro* **106** (2000) 447-453
- [77] H. Römich *Laboratory testing of new cleaning techniques for stained glass and their application in the workshop*. in: S. Bradley (ed.) *The Interface between Science and Conservation*, British Museum Occasional Paper **116** (1997) 165-171
- [78] W. Müller, M. Torge, K. Adam *Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer*. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* **68** (1995) 286-292
- [79] A. Townshend (Ed.) *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press, London, 1995
- [80] D. Brune, R. Hellborg, H.J. Whitlow, O. Hunderi (Ed.) *Surface Characterization – A User's Sourcebook*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [81] M. Schreiner (Ed.) *Naturwissenschaften in der Kunst – Beitrag der Naturwissenschaften zur Erforschung und Erhaltung unseres kulturellen Erbes*. Böhlau Verlag, Wien-Köln-Weimar, 1995
- [82] J.R. Tesmer, M. Nastasi, J.C. Barbour, C.J. Maggiore, J.W. Mayer *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, Pittsburgh, 1995
- [83] J.W. Mayer, E. Rimini *Ion Beam Handbook for Material Analysis*. Academic Press, Inc., New York, San Francisco, London, 1977
- [84] J.R. Bird, J.S. Williams *Ion Beams for Materials Analysis*. Academic Press, Sydney, New York, London, 1989
- [85] L.C. Feldmann, J. W. Mayer *Fundamentals of Surface and thin Film Analysis*. North-Holland, New York, Amsterdam, London, 1986
- [86] M.A. Respaldiza, J. Gómez-Camacho *Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry*. Universidad de Sevilla, 1997
- [87] S.A.E. Johansson, J.L. Campell, K.G. Malmqvist (Eds.) *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry*. Chemical Analysis Series, Vol. 133, John Wiley Sons, Inc., 1995
- [88] C. Heitz, G. Lagarde, A. Pape, D. Tenorio, C. Zarate, M. Menu, L. Scotee, A. Jaidar, R. Alviso, D. Gonzalez, V. Gonzalez *Radioisotope induced X-ray emission – A complementary method to PIXE analysis*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B14** (1986) 93-98

- [89] K.G. Malmqvist *Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology*. Nucl. Instr. and Meth. **B14** (1986) 86-92
- [90] C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala, G. Weber *Paintings – a challenge for XRF and PIXE analysis*. X-Ray Spectrometry **29** (2000) 101-110
- [91] R. Cesareo, G.E. Gigante P. Canegallo, A. Castellano, J.S. Iwanczyk, A. Dabrowski *Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry*. Nucl. Instr. and Meth. **A380** (1996) 440-445
- [92] P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti, R. Cesareo *Works of art investigation with silicon drift detectors*. Nucl. Instr. and Meth. **A439** (2000) 458-470
- [93] G. Deconninck *Quantitative analysis by (p,X) and (p,γ) reactions at low energies*. J. Radioanal. Chem. **12** (1972) 157-169
- [94] P.A. Mandò *Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archaeology, geology and environmental problems*. Nucl. Instr. and Meth. **B85** (1994) 815-823
- [95] R.A. Jarjis *Ion-beam archaeometry: Technological assessment of ancient and medieval materials*. in: Application of Partical and Laser Beams in Materials Technology, P. Misalides (Ed.), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1995, p. 443-461
- [96] D.D. Cohen, D. Garton, E. Stelcer *Multi-elemental methods for fine particle source apportionment at the global baseline station at Cape Grim, Tasmania*. Nucl. Instr. and Meth. **B161-163** (2000) 775-779
- [97] E. Koltay *The application of PIXE and PIGE techniques in the analytics of atmospheric aerosols*. Nucl. Instr. and Meth. **B85** (1994) 75-83
- [98] H. Matthes, R. Weibrecht *The tandem accelerator EGP-10-1 of the central institute of nuclear research at Rossendorf*. Rev. Phys. Appl. **12** (1977) 1327-29
- [99] C. Neelmeijer, H. Matthes, W. Pfestorf, H.-P. Schramm, C. Wendt *External proton beam analysis of organic and inorganic art objects*. Nucl. Instr. and Meth. **B51** (1990) 140-144
- [100] C. Neelmeijer, W. Wagner, H.-P. Schramm, U. Thiel *"De re metallica" (G. Agricola) – IBA on air*. Nucl. Instr. and Meth. **B99** (1995) 390-393
- [101] C. Neelmeijer, W. Wagner, H.-P. Schramm *Depth resolved ion beam analysis of objects of art*. Nucl. Instr. and Meth. **B118** (1996) 338-345
- [102] T. Calligaro, J.-C. Dran, H. Hamon, B. Moignard, J. Salomon *An external milli-beam for archaeometric applications on the AGLÉA IBA facility of the Louvre museum*. Nucl. Instr. and Meth. **B136-138** (1998) 339-343
- [103] P. Del Carmine, F. Lucarelli, P.A. Mandò, A. Pecchioli *The external PIXE setup for analysis of manuscripts at the Florence University*. Nucl. Instr. and Meth. **B75** (1993) 480-484
- [104] W. Bohne, S. Hessler, G. Röschert *Beam-current measurement based on residual gas ionization*. Nucl. Instr. and Meth. **B113** (1996) 78-80
- [105] M.J. Hollis *An ion beam monitor for nanoampere currents*. Nucl. Instr. and Meth. **103** (1972) 337-339
- [106] J.P. Biersack *Ion Ranges and Energy Deposition in Insulators*. in [144] pp. 1-56
- [107] F. Folkmann *Analytical use of ion-induced x rays*. J. Phys. E **8** (1975) 429-444
- [108] T.B. Johansson, R. Akselsson, S.A.E. Johansson *X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10^{-12} g level*. Nucl. Instr. and Meth. **84** (1970) 141-143
- [109] F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus, K. Kemp *Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis*. Nucl. Instr. and Meth. **116** (1974) 487-499

- [110] F. Folkmann, J. Borggreen, A. Kjeldgaard *Sensitivity in trace-element analysis by p, α and ^{16}O induced X-rays*. Nucl. Instr. and Meth. **119** (1974) 117-123
- [111] C. Neelmeijer, J. Hüller, M. Mäder, B. Borchers, R.A. Jarjis *A simple paper-based secondary standard for energy dispersive X-ray analysis*. Nucl. Instr. and Meth. **B 140** (1998) 191-198
- [112] C. Neelmeijer, M. Mäder, R. Jarjis, T. Calligaro, J. Salomon, M. Schreiner, T. Gantz *Initial inter-laboratory testing of the Rossendorf-Oxford (ROX97) secondary standard for X-ray analysis*. Nucl. Instr. and Meth. **B 136-138** (1998) 902-907
- [113] J.L. Campbell *Instrumentation, fundamentals, and quantification*. in [87] Chapter 2
- [114] J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell *The Guelph PIXE software package*. Nucl. Instr. and Meth. **B43** (1989) 218-230 und [117]
- [115] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1985; <http://www.research.ibm.com/ionbeams/SRIM/>
- [116] C.P. Swann, S.J. Fleming *Selective filtering in PIXE spectrometry*. Nucl. Instr. and Meth. **B49** (1990) 65-69
- [117] J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell *The Guelph PIXE software package II*. Nucl. Instr. and Meth. **B95** (1995) 407-421
- [118] J.L. Campbell, D. Higuchi, J.A. Maxwell, W.J. Teesdale *Quantitative PIXE micro-analysis of thick specimens*. Nucl. Instr. and Meth. **B77** (1993) 95-109.
- [119] J.P. Hirvonen *Nuclear Reaction Analysis: Partial-Gamma Reactions*. in: [82], S. 167-192
- [120] A.Z. Kiss, E. Koltay, B. Nyako, E. Somorjai, A. Antilla, J. Räisänen *Measurements of relative thick target yields for PIGE analysis on light elements in the proton energy interval 2.4-4.2 MeV*. J. Radioanal. Chem. **89** (1985) 123-141
- [121] A. Savido, X. Aslanoglou, T. Paradellis, M. Pilakouta *Proton induced thick target γ -ray yields of light nuclei at the energy region $E_p=1.0-4.1$ MeV*. Nucl. Instr. and Meth. **B152** (1999) 12-18
- [122] G. Amsel, J.A. Davies *Precision standard reference targets for microanalysis by nuclear reactions*. Nucl. Instr. and Meth. **218** (1983) 177-182
- [123] G. Audi, A.H. Wapstra *The 1995 update to the atomic mass evaluation*. Nucl. Phys. **595** (1995) 409-480
- [124] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978
- [125] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre (Jr.), M.R. Weller *Backscattering Spectrometry*. in [82], S. 37-81
- [126] B.L. Doyle *Non-vacuum Rutherford Backscattering Spectrometry*. Nucl. Instr. and Meth. **218** (1983) 29-32
- [127] R.A. Jarjis *Nuclear Cross Section Data for Surface Analysis*. Department of Physics, University of Manchester, 1979
- [128] L. Giuntini, P.A. Mandò *External beam RBS in an unenclosed helium environment*. Nucl. Instr. and Meth. **B85** (1994) 744-748
- [129] H. Römich, D.R. Fuchs *Evaluation of the effectiveness and the potential damage of cleaning methods for the restoration of stained glass windows*. in: Materials Issues in Art and Archaeology III (eds P.B. Vandiver et al.) Materials Research Society, vol. 267, 1039-44, Pittsburgh, PA, 1992
- [130] T. Böhm *Quantitative Betrachtungen zur Verwitterung von Kalk-Kalisilicatglas*. Dissertation, Universität Würzburg, 1998
- [131] M. Schreiner, G. Woisetschläger, I. Schmitz, M. Wadsak *Characterisation of surface layers formed under natural environmental conditions on medieval stained glass and ancient copper alloys using SEM, SIMS and atomic force microscopy*. J. Anal. At. Spectrom **14** (1999) 395-403

- [132] G. Woisetschläger *Weathering of Medieval Potash-Lime-Silica Glass in the International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects of the Economic Commission for Europe within the United Nations*. Dissertation, TU Wien, Austria 1998
- [133] Gläser M1-P und M1-Cu wurden von Dr. D. Kruschke, BAM Berlin, erschmolzen.
- [134] R. Richter *Schäden an den Emailpretiosen des Grünen Gewölbes*. *Restauro* **106** (2000) 406-412
- [135] D. Kruschke (BAM Berlin), persönliche Mitteilung, 1997
- [136] D.R. Fuchs, H. Römich, H. Schmidt *Glass Sensors: Assessment of complex corrosive stresses in conservation research*. in: *Materials Issues in Art and Archaeology II* (ed. P.B. Vandiver, J. Druzik, G.S. Weehler) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **185**(1991) 239-251
- [137] T.M. El-Shamy, S.E. Morsi, H.D. Taki-Eldin, A.A. Ahmed *Chemical Durability of Na₂O-CaO-SiO₂ Glasses in Acid Solutions*. *J. Non-Cryst. Solids* **19** (1975) 241-250
- [138] M. Schreiner *Secondary Ion Mass Spectrometer Analysis of Potash-Lime-Silica Glasses Leached in Hydrochloric and Sulfuric Acids*. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1713-15
- [139] W. Müller (BAM Berlin), persönliche Mitteilung, 1997
- [140] H. Römich (Fraunhofer ISC, Würzburg), persönliche Mitteilung, 1998
- [141] A. Barkatt, J.C. Sang, R.F. Jakubik, E.E. Saad *Oscillations in the dissolution kinetics of silicate glass in tris-buffered aqueous media*. *J. Non-Cryst. Solids* **155** (1993) 141-148
- [142] W.A. Lanford *Nuclear Reactions for Hydrogen Analysis*. in: [82], S. 193-204
- [143] W.A. Lanford *Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B66** (1992) 65-82
- [144] P. Mazzoldi, G.W. Arnold *Ion Beam Modification of Insulators*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam The Netherlands, 1987
- [145] W. Wesch, G.K. Wolf *Radiation Effects in Insulators*. *Proc. 10th Int. Conf. on Radiation Effects in Insulators (REI-10)*, Jena, Germany, 1999, in: *Nucl. Instr. and Meth.* **B166-167** (2000)
- [146] A.M. Vredenberg, A. Polman, P.A. Stolk, E. Snoeks, M.L. Brongersma *Ion Beam Modification of Materials*. *Proc. 11th Int. Conf. on IBMM*, Amsterdam The Netherlands, 1998, in: *Nucl. Instr. and Meth.* **B148** (1999)
- [147] C. Neelmeijer, W. Wagner, H.-P. Schramm *Nondestructive Pigment Analysis in Paint Layers using Ion-Beam Methods on Air*. *Naturwiss.* **81** (1994) 553-554
- [148] M.T. Robinson *Basic physics of radiation damage production*. *J. Nucl. Mater.* **216** (1994) 1-28
- [149] W.L. Brown *The many faces of ion beam interactions with insulators*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B32** (1988) 1-10
- [150] G.W. Arnold, P. Mazzoldi *Ion Beam Modification of Glasses*. in: [144], pp. 195-222
- [151] G.W. Arnold *Ion-implantation-induced stress in glasses: Variation of damage mode efficiency with changes in glass structure*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B32** (1988) 504-507
- [152] G.W. Arnold, G. Battaglin, G. Mattei, P. Mazzoldi, S. Zandolin *Implantation-induced structural changes and hydration in silicate glasses*. *Nucl. Instr. and Meth.* **B166-167** (2000) 440-444
- [153] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, A. Miotello, M. Guglielmi *Field-assisted sodium migration in glasses during medium-energy proton irradiation*. *J. Phys. C: Solid State Physics* **15** (1982) 5623-27
- [154] P. Mazzoldi, A. Miotello *Radiation effects in glasses*. *Radiat. Eff.* **98** (1986) 39-54
- [155] P. Mazzoldi *Properties of ion implanted glasses*. *Nucl. Instr. and Meth.* **209/210** (1983) 1089-98

- [156] G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, O. Puglisi *Modifications of sodium concentration profiles after electron and proton irradiation of glasses*. Radiat. Eff. **64** (1982) 99-102
- [157] M. Mosbah, J.-P. Durand *Proton microbeam induced damages in glasses: Ca and Na distribution modification*. Nucl. Instr. and Meth. **B130** (1997) 182-187
- [158] T.A. Cahill, D.W. McColm, B.H. Kusko *Control of temperature in thin samples during ion beam analysis*. Nucl. Instr. and Meth. **B14** (1986) 38-44
- [159] L.W. Hobbs, F.W. Clinard, Jr., S.J. Zinkle, R.C. Ewing *Radiation effects in ceramics*. J. Nucl. Mater. **216** (1994) 291-321
- [160] C. Kittel *Einführung in die Festkörperphysik*. (12. Auflage), R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1999, S. 579
- [161] D.L. Criscom *Characterization of three E'-center variants in X- and γ -irradiated high purity α -SiO₂*. Nucl. Instr. and Meth. **B1** (1984) 481-488
- [162] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, A.M. Stoneham, M.C. Weinberg *Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium deposition*. J. Mater. Res. **12** (1997) 1946-78
- [163] A. Manara, M. Antonini, P. Camagni, P.N. Gibson *Radiation damage in silica-based glasses: point defects, microstructural changes and possible implications on etching and leaching*. Nucl. Instr. and Meth. **B1** (1984) 475-480
- [164] J.W.H. Schreurs *Study of Some Trapped Hole Centers in X-Irradiated Alkali Silicate Glasses*. J. Chem. Phys. **47** (1967) 818-830
- [165] A.R. Silins *Defects in Glasses*. Rad. Eff. Def. Sol. **134** (1995) 7-10
- [166] P.D. Townsend *Optical effects of ion implantation*. Rep. Prog. Phys. **50** (1987) 501-58
- [167] *Mikrodensitometer MD 100*, Gebrauchsanleitung, Druckschriften-Nr. 31-G618-1E, VEB Carl Zeiss Jena, 1977
- [168] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press, 1994, S. 83 ff.
- [169] S. Fairhurst *Electron spin resonance spectroscopy*. In [79] Vol. 2, p. 1013-17
- [170] I.A. Shkrob, A.D. Trifunac *Spin and time-resolved magnetic resonance in radiation chemistry. Recent developments and perspectives*. Radiat. Phys. Chem. **50** (1997) 227-243
- [171] J.D. McArthur, P. Del Carmine, F. Lucarelli, P.A. Mandò *Identification of pigments in some colours on miniatures from medieval age and early renaissance*. Nucl. Instr. and Meth. **B45** (1990) 315-321 und [Lit. Kap. 3]
- [172] J.R. Bird *The potential of MeV ion beam techniques in museum science*. Nucl. Instr. and Meth. **B14** (1986) 156-161
- [173] R.H. Doremus, Y. Mehrotra, W.A. Lanford, C. Burman *Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer*. J. Mater. Sci. **18** (1983) 612-622
- [174] L.R. Doolittle *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*. Nucl. Instr. and Meth. **B9** (1985) 344-351
- [175] D. Struss *Trinkgläser: vom ausgehenden Mittelalter bis zur frühen Moderne*. Battenberg Verlag Augsburg, 1998
- [176] G. Weiß *Glas*. in: *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Band 3, Philipp Reclam jun. Stuttgart, 1997, S. 28
- [177] D. Jembrih, C. Neelmeijer, M. Schreiner, M. Mäder, M. Ebel, R. Svagera, M. Peev *Iridescent Art Nouveau glass – IBA and XPS for the characterisation of thin iridescent layers*. Nucl. Instr. and Meth. **B181** (2001) 698-702
- [178] H. Gobrecht *Mechanik – Akustik – Wärmelehre* in: Bergmann · Schäfer *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 1*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 1990
- [179] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, 1959

-
- [180] D. Jembrih-Simbürger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, M. Schreiner, K. deVis, M. Mäder, D. Schryvers, J. Caen *Colour of the silver stained glass – analytical investigations carried out with XRF, SEM/EDX, TEM and IBA*. J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 321-328

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Personen. Bei allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Möller für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des FZR durchführen zu können. Stets hat er mit großem Interesse die Anwendungen der Ionenstrahlanalyse im Dienste der Kunst unterstützt.

Herr Dr. C. Neelmeijer hat mich in die Geheimnisse der Analytik mit dem externen Ionenstrahl eingeweiht. Die gemeinsame Arbeit bei der Untersuchung der verschiedensten Kunstobjekte war sehr lehrreich, produktiv und immer wieder spannend. Ich danke ihm für die intensive Betreuung dieser Arbeit, die vielen Diskussionen und nicht zuletzt für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Herr Prof. Dr. M. Schreiner (Akademie der Bildenden Künste Wien) hat mir in einer angenehmen, freundschaftlichen Zusammenarbeit viele Kenntnisse über mittelalterliche Gläser, die Probleme der Glaskorrosion und die künstliche Auslaugung von Modellgläsern vermittelt. Sein Mitarbeiter, Dr. G. Woisetschläger, hat mir sein Wissen über die Präparation von Querschliffen ausgelaugter Gläser weitergegeben und zahlreiche REM-Analysen durchgeführt.

Herr Dr. W. Müller (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin) und Frau Dr. H. Römic (Frauenhofer Institut für Silikatforschung Würzburg) waren stets aufgeschlossene Gesprächspartner für alle Belange der Glaskorrosion. Insbesondere danke ich ihnen für die vielen wertvollen Hinweise und die Überlassung von Modellgläsern, die zum Teil speziell angefertigt wurden.

Herrn Dr. H. Rieke, Direktor des Kunstmuseums der Stadt Düsseldorf, danke ich für seine Aufgeschlossenheit gegenüber den naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden und seine Bereitschaft, die historischen Glasobjekte in Rossendorf analysieren zu lassen.

Herr Prof. Dr. H.-P. Schramm (Hochschule für Bildende Künste Dresden) hat mit seinen tiefen Kenntnissen auf dem Gebiet der Archäometrie die naturwissenschaftlichen Untersuchungen stets gefördert, begleitet und in vielen anregenden Diskussionen geprägt. Er hat meinen Blick für die Besonderheiten eines Kunstobjektes geschärft und mein Gespür für die richtige Fragestellung entwickelt.

Viele Personen haben durch ihre Arbeit direkt zu den vorliegenden Ergebnissen beigetragen. Mein besonderer Dank gilt:

Frau Dr. A. Denker (Hahn-Meitner-Institut Berlin) für die Erzeugung von Strahlenschäden in silikatischen Materialien mit dem Hochenergie-Protonenstrahl,

Frau B. Schandert, Herrn Dr. A. Bartl (Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden) und Herrn Dr. M. Wagner (TU Clausthal) für die Durchführung der ESR-Messungen,

Herrn Dr. G. Kirchhoff (Institut für Werkstoff- und Strahltechnik Dresden) für die Untersuchungen zur Ausheilung von Strahlenschäden in Gläsern,

Frau R. Aniol, Frau I. Beatus, Frau R. Opitz für die Sorgfalt bei der Oberflächenpräparation unzähliger Modellgläser und der Herstellung geeigneter Querschliffe von ausgelaugten Gläsern,

Frau E. Christalle für die Charakterisierung der Querschliffe im Rasterelektronenmikroskop,

Herrn Dr. J. C. Dran, Herrn Dr. T. Calligaro und Herrn J. Salomon (Laboratoire de Recherche des Musées de France Paris) für die gemeinsamen Messungen am Beschleuniger im Louvre,

Herrn Dr. D. Grambole und Herrn F. Herrmann für die Messung der Wasserstoff-Tiefenprofile mittels NRA,

allen Kollegen von der Beschleuniger-Mannschaft für die zuverlässige Bereitstellung eines stabilen Protonenstrahls und die gute Arbeitsatmosphäre in der „Familie“,

allen Kollegen der Abteilung Ionenstrahlanalytik für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit, die stete Hilfsbereitschaft und großzügige Unterstützung.

Wesentliche Teile der Arbeit sind in einem Forschungsprojekt des BMBF (Förderkennzeichen 03-NE9RO1-7) im Förderschwerpunkt „Einsatz Neuer Technologien in den Geisteswissenschaften“ entstanden. Die Finanzierung von Personal- und Sachmitteln hat die Durchführung der Arbeiten erst ermöglicht. Ich danke auch für die finanzielle Unterstützung, die mir die Teilnahme an internationalen Konferenzen ermöglichte.

Die internationale Zusammenarbeit war in einer Aktion der Europäischen Gemeinschaft, COST G1 ("Ion Beam Analysis Applied to Art and Archaeology"), verankert. Mein Dank gilt besonders für die Finanzierung von Kurzaufenthalten, sogenannten "short term scientific missions" in Wien und Paris.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Frau Kerstin für ihre Unterstützung. Ihr Verständnis und ihre Geduld bildeten eine entscheidende Grundlage für die Arbeit an diesem Thema.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Wolfhard Möller angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 erkenne ich an.

Rossendorf, 21. März 2002