

*Forschungsprojekt des Fraunhofer-Instituts für Silicاتفorschung*

# Laserreinigung von historischen Glasmalereien

*Dr. Peter Mottner, Farideh Fekrsanati*

*Für den Einsatz des Lasers werden ständig neue Anwendungsgebiete erschlossen, nicht nur in der Technik und bei industrieller Serienproduktion, sondern auch im Bereich des Kulturgüterschutzes. Bereits seit den 70er Jahren werden Laser zur Reinigung der Oberfläche von Kunstwerken sowohl propagiert als auch exemplarisch realisiert. Pilotanwendungen an großflächigen Gebäudefassaden bis hin zu filigranen Metallskulpturen sind bekannt. Ein interdisziplinäres Forschungsprojekt widmet sich derzeit der Laserreinigung von Glasmalereien.*

Wie jedes neue Verfahren steht die Laserapplikation wirtschaftlich und technisch in Konkurrenz zu herkömmlichen Reinigungsmethoden. Die Grundlage, ein so anspruchsvolles wie kostenintensives Instrument etablieren und bewährten „einfachen“ Verfahren wie der Anwendung von Hochdruckreinigern, Chemikalien, Strahlmitteln oder anderen mechanischen Werkzeugen vorzuziehen, ergibt sich aus dem Respekt vor dem ideell und materiell wertvollen Kunstobjekt, dem Original. Eingriffe zu Reinigungs- oder Konservierungszwecken in die Originalsubstanz unterliegen immer der Prämisse, das künstlerisch gestaltete Objekt langfristig zu erhalten, ohne ihm kurzfristig Schaden zuzufügen, oder genauer formuliert, jeglichen irreversiblen Eingriff in die Originalsubstanz zu vermeiden. Lassen sich nun bestimmte Korrosionserscheinungen, Verkrustungen oder Beläge an der Oberfläche eines Kunstgegenstandes auf konventionelle Art und Weise nur unzulänglich oder nicht materialschonend reinigen, sind neue Verfahren gefragt. Laser, die berührunglos und präzise arbeiten, bieten hierfür neue Perspektiven.

## *Unzureichende Ergebnisse bei etablierten Verfahren*

In der Restaurierung von Kulturgut wurde die Lasertechnik bislang systematisch untersucht bei den Werkstoffen Stein und Marmor. Exemplarische Anwendungen finden sich bei Metall (z. B. Eisen, Bronze), Papier, Textil und – unabhängig vom Untergrund – besonders zum Abtragen von gealterten Beschichtungen.

Bei mittelalterlichen Glasmalereien werfen insbesondere Korrosionskrusten (überwiegend sulfatische Beläge, die sogenannten Wettersteinkrusten), durch Mikroorganismen induzierte Oberflächenschichten, Schmutzkrusten sowie gealterte Kunstharzfilme und -verklebungen früherer Restaurierungen Effizienzprobleme bei der Reinigung auf (siehe Bild 1). Etablierte Verfahren beispielsweise mit Skalpell oder Pinseln sowie chemische Reinigungen mit getränkten Kompressen führen häufig nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Erprobung

des Reinigungspotentials des Lasers für Glasmalereien war deshalb Thema eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsprojektes unter Federführung des Fraunhofer-Instituts für Silicاتفorschung (ISC) in Würzburg (Außenstelle Bronnbach, Wertheim/Main). Spezialisten des Laserzentrums der FH Münster sowie des Instituts für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen sind als Partner in das Projekt integriert. Unterstützung aus der restauratorischen Praxis und kritische Begleitung erfährt das Forschungsprojekt durch die Einbindung der Dombauhütten Köln und Erfurt, deren Originalfenster durch die oben erwähnten Verwitterungserscheinungen erheblich in Mitleidenschaft gezogen sind.

## *Exakte Lasereinstellung notwendig*

Am Beispiel von Glasfenstern läßt sich besonders eindrucksvoll demonstrieren, wie wichtig es ist, Oberflächenbeläge zu entfernen, die die

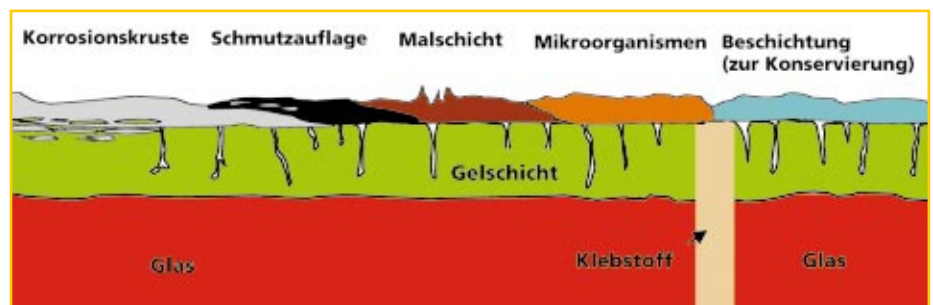
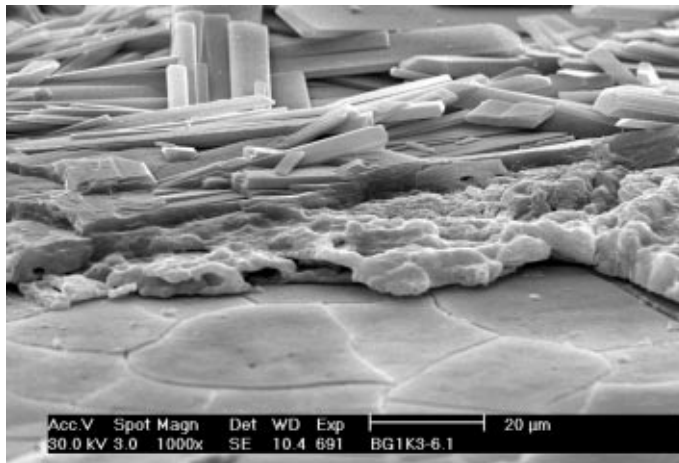
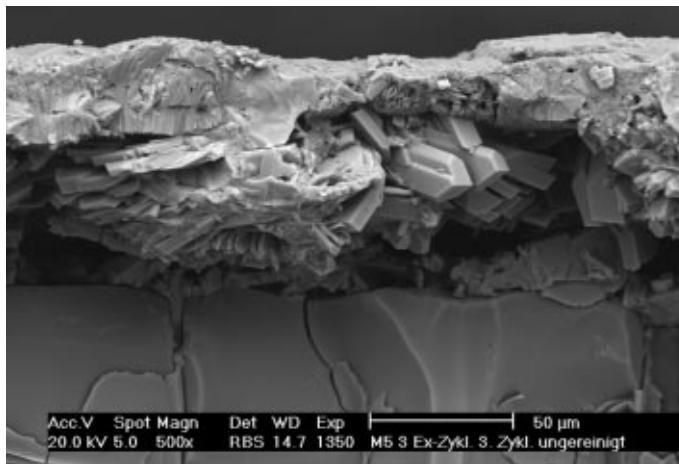


Bild 1: Korrosionserscheinungen und Beläge auf bewitterten Glasoberflächen (Schema)

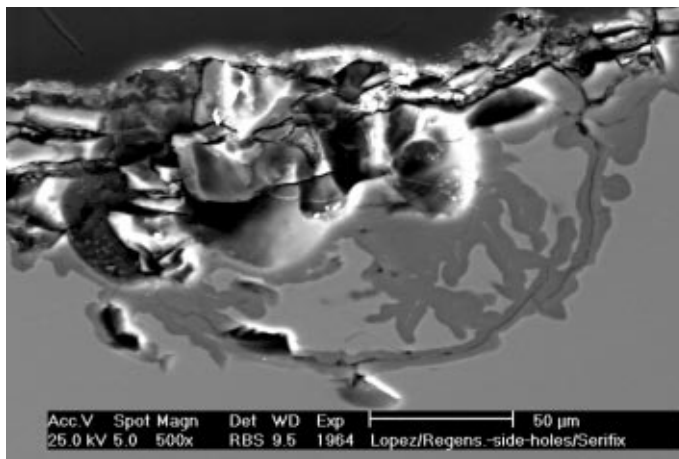
**Bild 2:** Korrodiertes Modellglas, Blick auf die Oberfläche (Aufnahme Rasterelektronenmikroskop): Zweischichtige Kruste mit lasergereinigtem Bereich im Vordergrund. Freigelegte Gelschicht mit typischem Ribnetz-muster (vorne, unten), fester Krustenanteil (Mitte), kristalline Krustenoberfläche (oben)



**Bild 3:** Korrodiertes Modellglas, Querbruch der Glasoberfläche (Aufnahme Rasterelektronenmikroskop): Gelschicht (unten), Kruste mit kristalliner Phase (Mitte) und kompakter Deckschicht (oben)



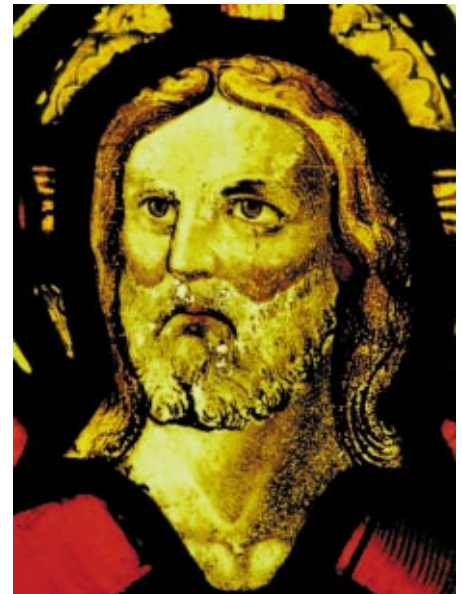
**Bild 4:** Korrodiertes Originalglas vom Dom Regensburg, Querschliff der Glasoberfläche (Aufnahme Rasterelektronenmikroskop): Lochfraßkrater mit Gelschichtschollen und Korrosionskruste an der Oberfläche



Aussagekraft und Lesbarkeit eines Kunstwerks beeinträchtigen und dabei die Klarheit der Formensprache verwischen (siehe Bilder 5 und 6). Glasmalereien bestehen aus farbigen Gläsern sowie aufgebrannten Konturen und Lasuren, die als Gestaltungselemente

eingesetzt werden. Bleiruten halten die Glassegmente zusammen und sind gleichzeitig Teil der Komposition. Während gerade die Interpretation transluzider (Glas-)Malereien durch lichtundurchlässige Schichten auf ein Minimum reduziert wird, reagieren die fragilen und durch korrosive Auslaugungsprozesse empfindlichen Glas- und Malschichten auf mechanische Reinigungsversuche oder chemi-

sche Angriffe besonders sensibel. Jegliche Reinigungsmaßnahme muß deshalb mit äußerster Sorgfalt durchgeführt werden. Die Gläser werden jedoch nicht nur gereinigt, um wieder lichtdurchlässig zu werden, sondern auch wenn die Gefahr besteht, daß



**Bild 5:** Glasfenster der Kirche St. Michael und Joh. Baptist, Brakel/NRW, mit durch Mikroorganismen induzierten Belägen; Farbige im Durchlicht



**Bild 6:** Glasfenster der Kirche St. Michael und Joh. Baptist, Brakel/NRW; die durch Mikroorganismen induzierten Beläge werden im Auflicht deutlich sichtbar

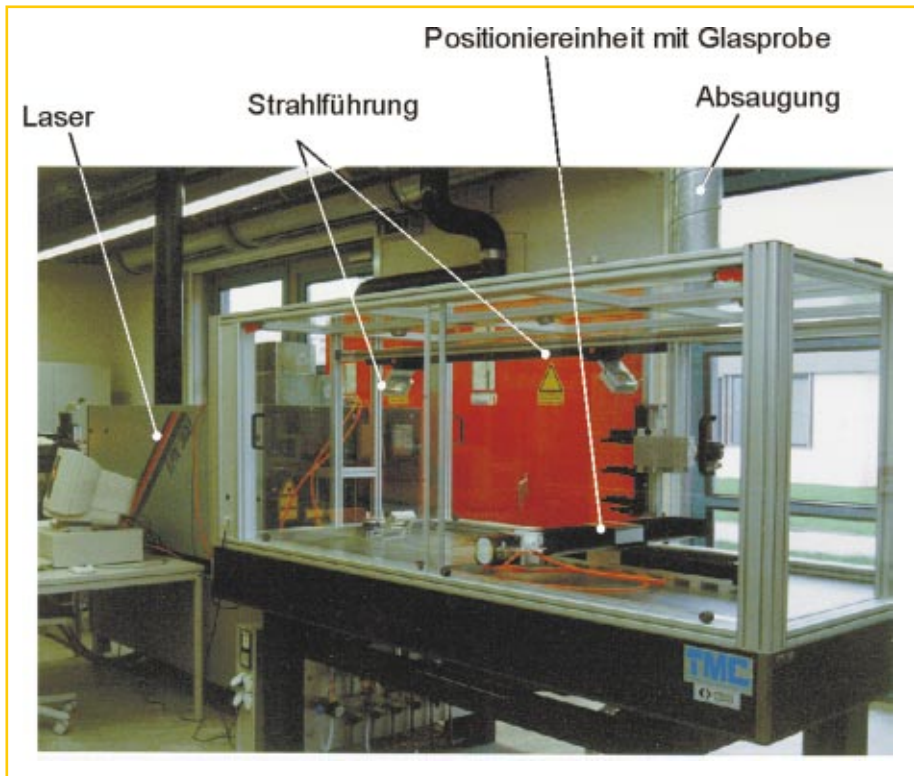


Bild 7: Excimer-Laser zur Reinigung von Glasmalereien, Laserzentrum FH Münster, Übersichtsbild der Anlage

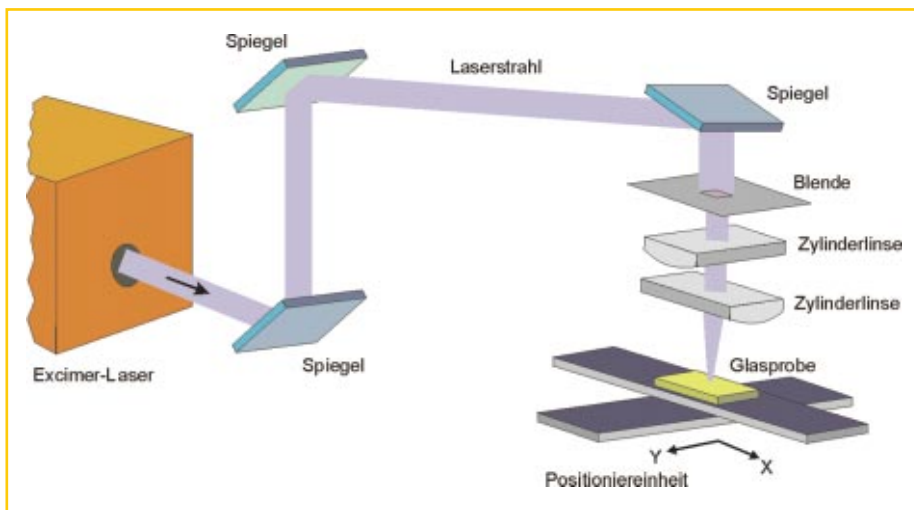


Bild 8: Excimer-Laser zur Reinigung von Glasmalereien, Strahlführung, Probenbearbeitung

Oberflächenbeläge die weitere Verwitterung begünstigen. Der Laser bietet sich hier als Reinigungstool für empfindliche Oberflächen geradezu an.

Für eine erfolgreiche Reinigung von Glasmalereien mit Laser ist es notwendig, den Abtragsprozeß so zu

steuern, daß Glas und Bemalung geschont werden, während Krusten, Mikroorganismen oder alte Klebstoffe rückstandsfrei entfernt werden können. Im Gegensatz zu monochromem Stein oder Marmor besteht jedoch die Gefahr einer Wechselwirkung des Lasers mit Farbpigmenten oder mit Bemalung, die zu unerwünschten Effekten bis hin zu nur schwer prognostizierbaren Schäden führen kann. Eine

genaue Einstellung des Lasers auf das jeweilige Reinigungsproblem ist deshalb erforderlich und wurde im Labor an vereinfachten Modellproben durchgeführt.

Unter der Vielzahl möglicher Lasertypen hat sich der KrF-Excimer-Laser als wirkungsvollstes Instrument für die Anwendung auf Glas erwiesen (Wellenlänge der Laserstrahlung: 248 nm; siehe Bilder 7 und 8). Durch die im UV-Bereich emittierte Laserenergie und durch den Betrieb als Kurzpuls-Laser (Pulsdauer 30 ns bei im Mittel 100 Hz) wird der Eintrag von Wärme in das Material mit der potentiellen Gefahr einer Veränderung der Glasstruktur verhindert. Statt dessen können Oberflächenschichten vorwiegend durch photochemische Ablation, also den direkten Bruch chemischer Bindungen mit nachfolgender Verdampfung der bestrahlten Partien nach Plasmabildung schichtweise entfernt werden (siehe Bild 9). Zur Steuerung der Laserenergie sind folgende Parameter variierbar: die Energiedichte ( $J/cm^2$ ), die Pulszahl sowie die Pulsfrequenz (Hz). Die in einem individuell programmierbaren Arbeitsgang zu reinigenden Bereiche ( $1\text{ mm}^2$  bis  $1\text{ cm}^2$ ) werden hierbei linienförmig abgescannt.

Die optimalen Laserparameter zum Abtrag einer Oberflächenschicht richten sich nach deren chemischer Zusammensetzung, Dicke und Konsistenz sowie nach den chemischen Eigenschaften des darunter liegenden Glases und müssen experimentell bestimmt werden.

In systematischen Untersuchungen wurden unter Anwendung verschiedenster Kombinationen an Laserparametern Schwellenwerte für die Schädigung der erhaltenen Grundgläser und Gelschichten sowie für den Abtrag von Wettersteinkrusten, durch Mikroorganismen induzierten Belägen sowie der gealterten Beschichtungen ermittelt. Die Abtragsschwelle definiert hierbei die Energiedichte, bei der der Abtrag störender Oberflächenschichten beginnt, die Wirkungsschwelle jene Energiedichte, bei der eine Schädigung der Originalsubstanz

(Grundglas und Gelschicht) einsetzt. Die Wirkungsschwelle sollte prinzipiell höher liegen als die Abtragsschwelle. Die Ergebnisse der Laborversuche an den Glasproben sind im Diagramm in Bild 10 summarisch dargestellt. Es sind Untersuchungen an zwei Modellgläsern gezeigt, die als repräsentativer Ausschnitt aus der Bandbreite der bei Originalen gefundenen Zusammensetzungen gelten können (bezogen auf Kalk-Kali-Silicatgläser) und im separaten Absatz zur Glaskorrosion näher beschrieben sind.

Bei den dargestellten Modellgläsern liegen die Wirkungsschwellen von Grundglas und Gelschicht im Bereich von 1,25–1,75 J/cm<sup>2</sup> und damit in der Regel höher als die Abtragsschwellen von Krusten, durch Mikroorganismen induzierten Belägen und Beschichtungen, die im Bereich von 0,25–1,25 J/cm<sup>2</sup> (überwiegend 0,5–1,0 J/cm<sup>2</sup>) gemessen wurden. Abträge sind also in der Regel ohne Beeinträchtigung der Originalsubstanz durchführbar, wobei die Laserparameter an realen, mittelalterlichen Glasoberflächen individuell auf die im Behandlungssegment vorliegenden Oberflächenphänomene abgestimmt werden müssen. Zu erwähnen bleibt, daß als Grenzfälle bei der Vielzahl untersuchter Modellproben auch vereinzelt umgekehrte Verhältnisse auftreten. Trotzdem kann auch hier durch eine Optimierung der Laserparameter einerseits und eine Online-Prozesskontrolle des Abtrags andererseits (Monitoring durch Videomikroskop) ein schadensfreier Abtrag durch Laser gewährleistet werden.

### Weitere Laseranwendungen in Arbeit

Reinigungsergebnisse nach einer Laserbehandlung sind in den Bildern 11 und 12 exemplarisch wiedergegeben. In beiden Fällen wird nach der Entfernung der Kruste bzw. Beschichtung die darunter liegende intakte Gelschicht, also die originale Glasoberfläche sichtbar. Bild 12 zeigt die Möglichkeit, eine Beschichtung – wie hier Wachs – mittels Laser kontrolliert auszudünnen. Die Wachsschicht in Bild 12 ist bis auf eine dünne Lage abgetragen worden. Das intakte Ribnetz der Gelschicht scheint bereits durch das Wachs hindurch.

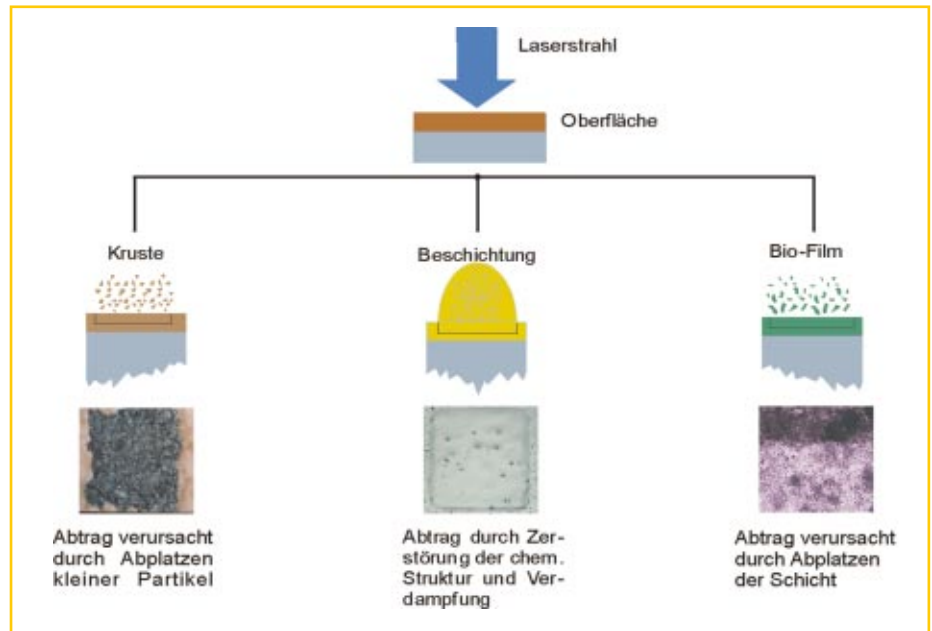


Bild 9: Reinigungsmechanismus des Lasers bei Glasoberflächen

### Glaskorrosion

Besonders empfindliche mittelalterliche Gläser verändern sich im Laufe der Jahre durch die Einwirkung von Umwelteinflüssen. Vereinfacht kann der Aufbau von Korrosionskrusten an historischen Glasfenstern als ein Drei-Schichtensystem Grundglas (Kalk-Kali(-Natron)-Silicatglas)/Gelschicht/Korrosionskruste beschrieben werden. Alkali- und Erdalkalitionen sind hierbei in das silicatische Grundgerüst des Glases als sogenannte Netzwerkwandler eingebaut, die die dreidimensionale Vernetzung durch ionische Bindung unterbrechen.

Die Gelschicht läßt sich beschreiben als eine durch Korrosion ausgelaugte, an Ionen wie Natrium, Calcium und Kalium verarmte Zone an der Glasoberfläche, die im Gegenzug Protonen- und Wassereinlagerungen aufweist. Diese Schicht stellt eine empfindliche Schutzschicht für das darunter liegende Grundglas dar. Sie darf als Bestandteil des Originalglases bei einem Reinigungsprozeß nicht beschädigt werden. Die im wesentlichen aus Gips und Syngenit bestehenden Korrosionskrusten variieren in ihrem Aufbau je nach Zusammensetzung des Grundglases und den atmosphärischen und korrosiven Bedingungen am originalen Stand-

ort. Da sich an Originalproben prinzipiell Maßnahmen experimentellen Charakters verbieten, erfolgten alle durchgeführten Laseranwendungen zunächst an Modellgläsern, deren Zusammensetzungen sich an der Bandbreite der Originale orientieren. Die folgenden zwei Modellgläser repräsentieren die Eckwerte der möglichen Zusammensetzungen:

#### Modellglas 1 (Massenanteile):

48,0 % SiO<sub>2</sub>, 3,0 % Na<sub>2</sub>O, 25,5 % K<sub>2</sub>O, 14,0 % CaO, 3,0 % MgO, 1,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,0 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie Spuren an Mangan und Eisen.

#### Modellglas 2:

54,2 % SiO<sub>2</sub>, 28,8 % K<sub>2</sub>O, 17,0 % CaO.

Korrosionserscheinungen wie Gelschichten oder Krusten können durch chemische Auslaugung oder zeitraffende Bewitterungen in Klimaschränken simuliert werden. In den Bildern 2, 3 und 4 werden einige Schadensphänomene an Gläsern gezeigt. Die Korrosionen an Modellgläsern sind repräsentativ auch für die Phänomene an Originalen. Als Ergänzung zu den hier beschriebenen Korrosionsproben können Kunstharzfilme früherer Restaurierungen, die durch Umwelteinflüsse gealtert sind, durch Exposition der beschichteten Modellproben im Klimaschrank unter zusätzlicher UV-Strahlung realisiert werden. □

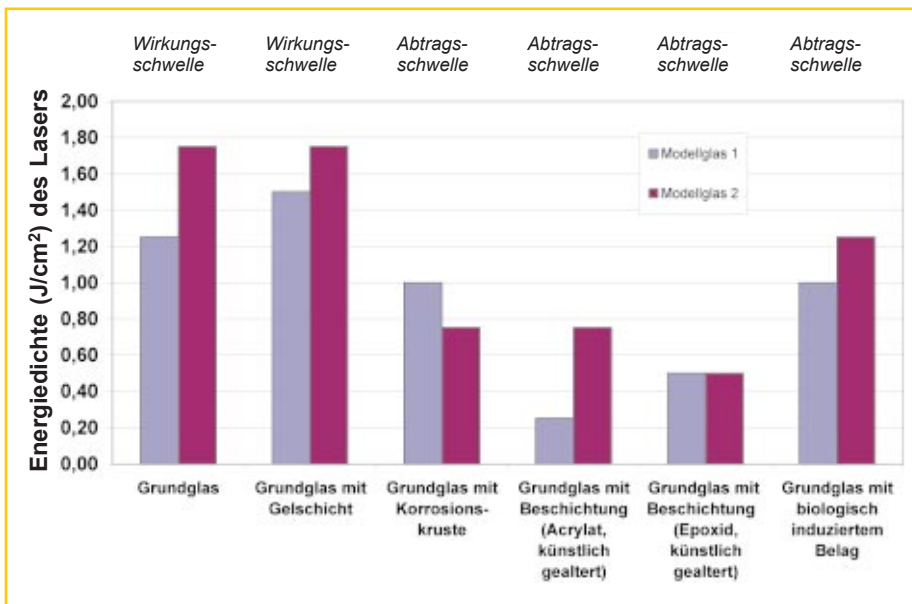


Bild 10: Abtrags- und Wirkungsschwellen korrodierter und beschichteter Modellgläser unterschiedlicher Zusammensetzung; originale Kalk-Kali-Silicatgläser zeigen die gleiche Bandbreite der Zusammensetzung

Die entsprechende Anwendung am Original liefert die in Bild 13 gezeigte Oberfläche. Am Rand ist deutlich die ursprüngliche Korrosionskruste als weiße Schicht zu erkennen. Durch die ausgedünnte, noch partiell mit Resten an Kruste (helle Partien) bedeckte Oberfläche wird das ungeschädigte Originalglas mit Gelschicht sichtbar.

Weitere Laseranwendungen an Originalen sind momentan in Arbeit. Sie sind notwendig, um die Laborphase zu verlassen und den Laser nach Möglichkeit als wirtschaftliche und technische Alternative zur Reinigung von Glasmalereien in der Praxis zu etablieren. Das als Prototyp für die exemplarische Reinigung von Glassegmenten zur Verfügung stehende Lasersystem kann inzwischen individuell mittels Joystick gesteuert werden. Über ein Videomikroskop ist die Online-Kontrolle des Reinigungsfortschritts problemlos möglich. □

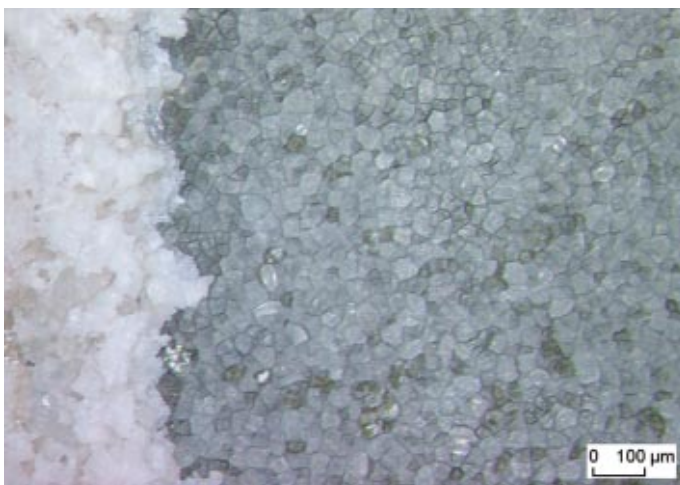


Bild 11: Gereinigte Glasoberfläche (Modellglas mit Korrosionskruste), lichtmikroskopische Aufnahme: Freilegung der intakten Gelschicht; Bildrand: Unbehandelte Kruste

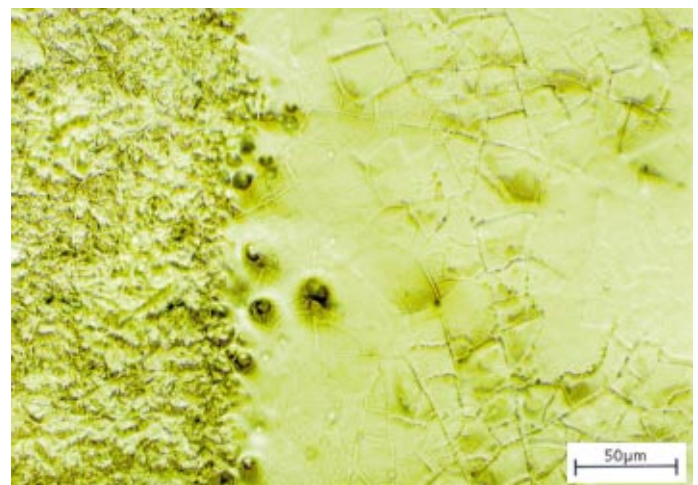
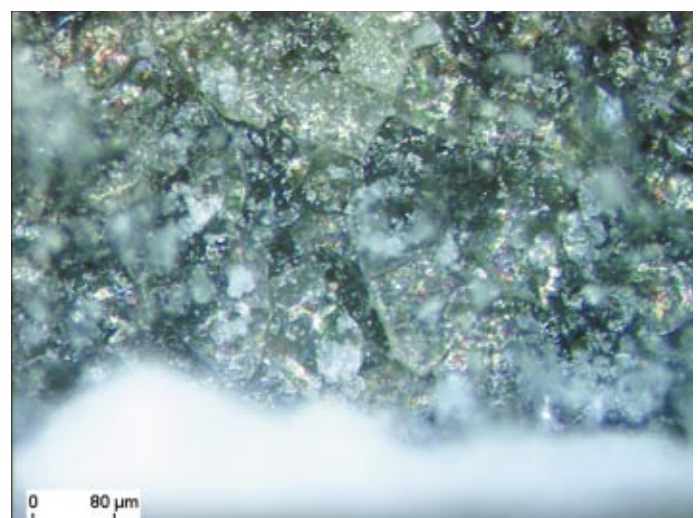


Bild 12: Gereinigte Glasoberfläche (Modellglas mit Wachsbeschichtung), lichtmikroskopische Aufnahme: Ausdünnung der Beschichtung, darunter liegende intakte Gelschicht sichtbar; Bildrand: Unbehandelte Beschichtung

Bild 13: Gereinigte Glasoberfläche (Originalglas Dom Meißer mit Korrosionskruste), lichtmikroskopische Aufnahme: Freilegung der intakten Gelschicht; Bildrand: Unbehandelte Kruste; helle Partien in Bildmitte: Krustenreste, darunter Gelschichtschollen sichtbar



Bilder:

- 1–3, 10–13: ISC Würzburg,
- 4: E. Lopez, ISC Würzburg,
- 5–6: Glasmalerei Peters, Paderborn,
- 7–9: Laserzentrum FH Münster