

Abschlussbericht

„Terahertz-Strahlung zur Evaluierung von restauratorischen Behandlungsschritten – Modellhafte Erarbeitung neuer Verfahren zur Überprüfung des Eindringens und der Ausbreitung von Konsolidierungsmitteln bei der Behandlung von geschädigten Kunstwerken aus organischen Materialien“

Gefördert unter dem Az. 34760/01-45 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)



Projektlaufzeit: 01.09.2018 bis 28.02.2021

Projektleitung: Prof. Hans Portsteffen
Technische Hochschule Köln
Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft CICS

Philipps- Universität Marburg
AG Halbleiterphotonik von Prof. Dr. Martin Koch

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az **34760/01-45**

Referat

Fördersumme

124.340 €

Antragstitel Terahertz-Strahlung zur Evaluation von restauratorischen Behandlungsschritten – Modellhafte Erarbeitung neuer Verfahren zur Überprüfung des Eindringens und der Ausbreitung von Konsolidierungsmitteln bei der Behandlung von geschädigten Kunstwerken aus organischen Materialien

Stichworte

Laufzeit

30 Monate

Projektbeginn

01.09.2018

Projektende

28.02.2021

Projektphase(n)

Zwischenberichte

3

Bewilligungsempfänger

Technische Hochschule Köln
Institut für Kunst und Kulturwissenschaft
Ubierring 40
50678 Köln

Tel

Fax

Projektleitung

Prof. Hans Portsteffen

Bearbeiter

Naja-Anissa Staats

Jan Ornik

Kooperationspartner

Philipps- Universität Marburg
Halbleiterphotonik / AG Prof. M. Koch
Hans-Meerwein-Str. 6
35043 Marburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Terahertzstrahlung ist eine vielversprechende Technologie zur Untersuchung von Kunstwerken und könnte eine wertvolle Ergänzung bisheriger strahlungsbasierter und bildgebender Untersuchungsmethoden werden. Durch die Vorteile der Strahlung können zerstörungsfrei Erkenntnisse gewonnen werden, für die sonst Proben entnommen werden müssen. Bisher stand bei der Anwendung dieses Spektralbereichs vor allem die kunsttechnologische Erforschung im Vordergrund. Dieses Projekt stellt die Untersuchung des Zustandes und die Kontrolle restauratorischer Maßnahmen in den Mittelpunkt.

Ein bisher ungelöstes Problem in der Restaurierung stellt die Konsolidierungsmaßnahme der Bildschicht dar: Von der Kenntnis über den genauen Umfang der Ablösungen der Bildschicht über das kontrollierte Einbringen des Festigungsmittels bis hin zur sicheren Niederlegung ist bisher alles von Erfahrung, Fingerspitzengefühl und Glück des Restaurators abhängig. Ziel dieses Projektes ist, durch die Untersuchung von Gemälden mittels Terahertzstrahlung den Festigungsbedarf, also den Umfang der Bildschichtablösungen und Hohlstellen, zu ermitteln als auch die Festigungsmaßnahme zu kontrollieren. Das beinhaltet auch eine Echtzeitkontrolle des Festigungsvorgangs, um das Eindringverhalten des Festigungsmittels zu überwachen. Zukünftig soll dadurch ein überprüfbares und ressourcenschonendes Vorgehen ermöglicht werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Ziel ist es, den Festigungsbedarf als auch die –maßnahme bei Bildschichtablösungen zu kontrollieren. Daraus ableitend gliedert sich das Projekt in folgende Bereiche:

- Testreihe Prüfkörper
 - Evaluierung der für die Testreihe nötigen Materialien
 - Erstellung einer Datenbank (spektrales Verhalten) mit den ausgewählten Materialien
 - Herstellung der modellhaften Prüfkörper
 - Terahertz-Messungen des Vor- und Nachzustandes
 - Vergleichende Mikro-CT Messungen
 - Auswertung
- Messung Gemälde
 - Herstellung von objektangepassten Prüfkörpern zur Evaluierung der Herangehensweise
 - Terahertz-Messungen des Vor- und Nachzustandes
 - Vergleichende Mikro-CT Messungen
 - Auswertung
- Testreihe Echtzeitmessung
 - Herstellung der Prüfkörper
 - Terahertz-Messungen und Auswertung der Prüfkörper

Ergebnisse und Diskussion

Auch wenn durch die Umstände der Pandemie die letzte Projektphase nicht vollständig abgeschlossen werden konnte, kann das Projekt als erfolgreich bezeichnet werden:

Die Messdaten zu einzelnen Materialien wurden in einer Datenbank zusammengeführt. Somit konnten nicht nur deren Terahertz-Kenndaten ermittelt, sondern auch im Hinblick auf die Messungen an den Prüfkörpern und am Gemälde ihre Einflüsse abgeschätzt werden. Ferner ist möglich, zukünftig auf die gewonnenen Daten zurückzugreifen.

Die Hohlraumproblematik konnte mit Hilfe der Prüfkörper sehr gut und reproduzierbar simuliert werden. Die Auswertungen der Terahertz-Messungen im Vor- und Endzustand der Festigungsmaßnahmen erfolgte im Vergleich mit Mikro-CT Scans. Damit konnten grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden, in welcher Weise sich der Festigungsbedarf äußert und wie eine erfolgreich durchgeführte Festigung erkannt werden kann bzw. wie sich eine nicht erfolgreiche Festigung zeigt. Dies sind wichtige Grundlagen nicht nur für die Messungen am realen Objekt, sondern auch für weitere Forschungsaktivitäten in diesem Bereich.

Die Echtzeitüberwachung während der Festigung verlief ebenfalls sehr erfolgreich. Ein Beispielvideo verdeutlicht diese Einsatzmöglichkeiten der THz-Strahlung. Dieses Verfahren erlaubt einen Erkenntnisgewinn, den bisher keine andere Methode hat. Damit ist prinzipiell eine Methode gewonnen, die Restauratoren genaue Einblicke und ein gezieltes Vorgehen bei der Bildschichtfestigung ermöglicht.

Die vorbereitenden Messungen an Prüfkörpern mündeten in der Untersuchung eines Holztafelgemäldes im Germanischen Nationalmuseum in Nürnberg, an dem seit Jahrzehnten das Problem der Schichtentrennung und Hohlraumbildung vorliegt. Am Gemälde waren die Messung als auch die Auswertung komplizierter, da durch die Verwölbung der Tafel, die Blattmetallaufgaben sowie den heterogenen Zustand eine komplexe Situation vorliegt. Dennoch sind die Daten gut interpretierbar. Das zeigt die Übereinstimmung der THz-Messergebnisse mit den kartierten Bereichen, die in der Vergangenheit mehrfach behandelt wurden als auch mit den Bereichen, die aktuell vom Restaurator gefestigt wurden. Die pandemiebedingt erst nach Abschluss des Projektes möglichen Nachzustandsmessungen werden separat publiziert.

Dieses Projekt hat eindrucksvoll gezeigt, dass sich die THz-Strahlung prinzipiell zur Kontrolle der Bildschichtfestigung eignet. Es bedarf weiterer Untersuchungen, Erfahrungen und Entwicklung, um die THz-Messtechnik zu einer standardisierten Untersuchungsmethode zu entwickeln. Nach den Messungen an den Prüfkörpern wird deutlich, dass vor allem der Einsatz an hölzernen Bildträgern in Frage kommt. Bei Gemälden auf textilen Bildträgern sind die Messungen durch die unregelmäßige Oberfläche des Gewebes in der Regel zu diffus, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

An dieser Stelle ist einschränkend zu formulieren, dass der apparative Aufwand und die Dauer der Messungen noch nicht geeignet sind, um dieses Verfahren zu einem Standardverfahren der Gemäldeuntersuchung zu machen. Insbesondere bei einer wünschenswerten hohen Auflösung der Messpunkte steigt die Dauer der Messungen stark. Hier ist vor allem eine Weiterentwicklung der Geräte notwendig. Bisher lassen sich Messungen dieser Art nur in der Zusammenarbeit von THz-Physikern und Restauratoren durchführen und auswerten. Für eine regelhafte Vermessung und Zustandskontrolle im Kontext der Gemälderestaurierung ist weitere Entwicklungsarbeit notwendig, einerseits auf der Geräteseite und andererseits bei der Auswertungssoftware.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

1. Fachpublikationen

N. Staats, E. Stübling, H. Portsteffen, M. Koch: Investigations into the Application of Terahertz Radiation as a Control Possibility for Paint Layer Consolidations. In: Studies in Conservation 66/2, 2021, S. 79-89. DOI: 10.1080/00393630.2020.1807789.

2. Vorträge

„Der Einsatz von Terahertz-Strahlung zur Evaluation von Festigungsmaßnahmen - Zwischenergebnisse des DBU Forschungsprojektes“. Vortrag im Rahmen der Ringvorlesung des Instituts für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft der TH Köln im Wintersemester 202/21.

3. Poster

N. Staats, J. Ornik, E. Stübling, H. Portsteffen, M. Koch: Monitoring of consolidation treatments on paintings by terahertz radiation. In: 7th IP4AI meeting: Computational approaches for technical imaging in cultural heritage, London, verschoben auf 8.-9. April 2021.

J. Ornik, N. Staats, E. Stübling, M. Koch, H. D. Portsteffen, and M. Koch: Using THz-TDI for Identification of Paint Layer Delamination and Control of its Consolidation. In: 45th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (IEEE, 2020), pp. 1–2.

4. Messeteilnahmen und Öffentlichkeitsarbeit

Auf der 9. EXPONATEC vom 20.-22. November 2019 wurde am Messestand des Institutes für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft über das Projekt informiert.

Öffentlichkeitsarbeit auf der Internetseite des Institutes, die Social-Media-Kanäle der TH Köln und des Germanischen Nationalmuseums.

Fazit

Das Projekt konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Die Ergebnisse bringen neue Erkenntnisse und Erfahrungen im Umgang mit der Terahertzstrahlung in Bezug auf Kunstwerke. Die Interdisziplinarität des Projektes mit Restauratoren und Naturwissenschaftlern erwies sich als besonders fruchtbar.

Inhalt

Projektkennblatt.....	2
1 Einleitung	5
1.1 Problemstellung und aktueller Stand der Forschung	5
1.2 Zielsetzung	7
2 Datenbank.....	8
2.1 Methodik und Vorgehen.....	8
2.2 Ergebnisse	9
3 Erste Testreihe an Prüfkörpern.....	11
3.1 Methodik und Vorgehen.....	12
3.2 Ergebnisse	14
3.3 μ CT Verifizierungsmessungen.....	18
4 Echtzeitmessung	24
4.1 Methodik und Vorgehen.....	24
4.2 Ergebnisse	26
5 Zweite Testreihe an objektangepassten Prüfkörpern	27
5.1 Methodik und Vorgehen.....	27
5.2 Ergebnisse	29
6 Messung am Gemälde	30
6.1 Methodik und Vorgehen.....	31
6.2 Ergebnisse	32
7 Fazit.....	40
8 Literaturverzeichnis	42
9 Anhang	44
a. Bildmaterial der Datenbank.....	44
b. Auswertung der ersten Prüfkörper Testreihe.....	49
c. Cosine Distance plots der ersten Prüfkörper Testreihe.....	68
d. Übersichtstabelle Transparente Prüfkörper	71
e. Auswertungstabellen Gemälde.....	74
f. Datenblätter.....	82
10 Tabellenverzeichnis.....	95
11 Abbildungsverzeichnis	95

1 Einleitung

Die Konsolidierung von Malschichten ist ein wesentlicher Teil der konservatorischen Arbeit eines Restaurators. Die Maßnahme dient primär der Substanzerhaltung. Hier gibt es vor allem Probleme wie pudernde Malschichten, Schichtentrennungen zwischen den jeweiligen Malschichten oder (dachförmige) Abhebungen der gesamten Bildschicht. Aufgrund von Klimaschwankungen, denen die Objekte in ungünstigen Fällen ausgesetzt sind oder waren und/ oder maltechnischer Gegebenheiten, kommen diese Phänomene zustande. Jedoch ist das Problem, nicht genau zu wissen, ob das Festigungsmittel bei der Konsolidierung der Malschicht an die richtige Stelle gelangt, noch immer aufgrund der mangelnden Kontrollierbarkeit präsent. So ist die Qualität der Durchführung stets zu hinterfragen. Nicht ausreichend gefestigte Bildschichtschollen machen daher die Konsolidierung zu einer wiederkehrenden Standardmaßnahme. Eine Kontrollierbarkeit würde dafür sorgen, dass die Festigung ressourcenschonender und nachhaltiger werden würde. Die Arbeiten könnten gezielter gestaltet und das Material sehr dosiert eingesetzt werden. Die Anwendung der Terahertzstrahlung (THz-Strahlung) kann für diese Fragestellung eine neue Herangehensweise sein.

Im Rahmen des Projektes wurde evaluiert, ob es mit Hilfe der THz-Strahlung möglich ist, im Vorfeld den Festigungsbedarf an Gemälden zu detektieren und nach der Festigung den Erfolg der Behandlung zu beurteilen. Die Möglichkeit, eine korrekte und schonende(zerstörungsfreie) Kontrollmöglichkeit von Festigungsmaßnahmen zu eröffnen steht dabei an erster Stelle. Zusätzlich ergeben sich bei der Anwendung von THz-Strahlung kunsttechnologische Informationen über das Objekt, die Entnahme von Proben an Originalen lässt sich damit weiter reduzieren.

1.1 Problemstellung und aktueller Stand der Forschung

Die Malschichtkonsolidierung ist eine zentrale Tätigkeit in der Restaurierung/ Konservierung von Gemälden. Für die Forschung waren in diesem Zusammenhang die dafür eingesetzte Klebstoffe, ihre Eigenschaften und ihre Beständigkeit von Interesse. Die mangelhafte Kontrollmöglichkeit des Festigungsvorgangs während der Maßnahme und des erzielten Erfolges sind dabei nach wie vor das Hauptproblem.

Innovativ sind dabei die Versuche, das Festigungsmittel durch ein Fluoreszenzmittel zu markieren (SOPPA ET AL. 2013). Mit einer Probenentnahme kann unter dem Mikroskop bei UV-Anregung kontrolliert werden, ob das Festigungsmittel zwischen die zu festigenden Materialien bzw. Schichten gelangt ist. Bei diesem Verfahren nachteilig ist jedoch, dass dafür zum einen das Festigungsmittel in einer auf-

wendigen Weise mit dem Fluoreszenzmittel markiert werden muss und zum anderen eine Probenentnahme im Nachhinein notwendig ist, was einerseits keine direkte Vergleichbarkeit zum Zustand vor der Festigung ermöglicht, andererseits nur punktuelle Aussagen erlaubt.

Neben der Möglichkeit das Festigungsmittel als solches besser lokalisierbar zu machen, können verschiedene Strahlungsuntersuchungsmethoden zur Detektion in Frage kommen. Ein bildgebendes Verfahren ist die optische Kohärenztomographie (OCT), die auch in der Medizin Anwendung findet. Die verwendete Wellenlänge liegt im IR-Bereich. Vor allem streuende, transparente bis halbtransparente Schichten können damit bei einer Eindringtiefe bis zu 3 mm erfasst werden. Dieses Verfahren wurde bereits benutzt, um die Konsolidierung selbst als auch verschiedene Konsolidierungsmittel für die Malerschichtfestigung bei Hinterglasmalerei zu kontrollieren (IWANICKA ET AL. 2011). Die hohe Messgeschwindigkeit, eine hohe Auflösung sowie die Berührungslosigkeit sind dabei die entscheidenden Vorteile. Ähnlich der THz-Strahlung steht dieses Verfahren noch am Anfang und kann durch die Entwicklung des technischen Equipments weiter ausgebaut werden. Einziger einschränkender Nachteil ist die oft mangelnde Transparenz der zu untersuchenden Schichten. Informationen bezüglich Strahlenbelastung, Erwärmung oder andere mit einer Untersuchung einhergehende Schädigungspotentiale sind bisher nicht bekannt.

Eine andere bildgebende Methodik, die es ermöglicht, Hohlräume nicht-invasiv zu detektieren, ist die Lock-In Thermografie (PALMBACH 2012). Bei dieser Methode wird das Objekt durch IR-Strahlung erwärmt und durch eine spezielle Aufnahmetechnik sowie Software das Wärmeverteilungsvermögen der Materialien sichtbar gemacht. Störstellen wie bspw. Hohlräume oder Kittungen leiten die Wärme anders als die übrigen Materialien und heben sich dadurch in der bildlichen Darstellung ab. Nachteilig stellt sich hier vor allem die Erwärmung des Objektes dar, was je nach Aufnahmeart auf bis zu 40 °C sein kann. Das verursacht möglicherweise Erweichungen von Substanzen mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) oder thermohygroscopische Bewegungen der Objektbestandteile. Zudem erfolgt hier eine Verortung der Fehlstellen lediglich auf zwei Achsen. Die Tiefe der Schäden kann nur aufgrund der Farbintensität der Fehlstelle in der Aufnahme vermutet werden.

Klare Tiefeninformationen über den Schichtenaufbau und die Schichtdicken bietet die Computertomografie (CT) bzw. aufgrund der nötigen Auflösung die Mikro-CT (μ CT). Mittels der CT wurde bspw. das Eindringverhalten von Festigungsmitteln in insektengeschädigtem Holz überprüft (KRIEGER 2003). Dabei konnten auf der einen Seite durch Quer- und Längsschnitte (Transversal- und Sagittalschnitte) deutlich die Fraßgänge und Hohlräume als auch das Festigungsmittel anhand von Dichteunterschieden durch eine Grauwertanalyse ausgemacht werden. Die μ CT kommt aufgrund der Messkammergrößen bisher

eher selten zum Einsatz, bietet jedoch die höhere Auflösung, was bei dünnen Malschichten oder kleinen Hohlräumen besonders von Vorteil ist.

Zu Anwendungsmöglichkeiten der THz-Strahlung in der Restaurierung wird die zur Verfügung stehende Literatur umfangreicher. Auffällig dabei ist, dass es in erster Linie um kunsttechnologische Untersuchungen geht. Dabei spielen vor allem Vergleiche zu den etablierten Strahlenuntersuchungsmethoden mittels Röntgenstrahlung oder der Infrarotreflektographie (IRR) eine wichtige Rolle. Das Interesse liegt dabei vor allem bei der direkten, nicht-invasiven und spektroskopischen Anwendung an verschiedenen Objekten (ADAM ET AL. 2009; BENDADA ET AL. 2015; FABRE ET AL. 2017; FUKUNAGA 2016; GOMEZ-SEPULVEDA ET AL. 2017). Darüber hinaus ist es mit der THz-Strahlung auch möglich, nicht-invasive Querschnitte zu erstellen. Dieser besondere Vorteil dieser Strahlung wird auch im Rahmen dieser Forschungsarbeit genutzt. Die Verwendung der THz-Strahlung zur Kontrolle und Evaluation von Restaurierungsmaßnahmen ist in der Fachliteratur bisher äußerst selten aufgezeigt worden (KOCH-DANDOLO ET AL. 2018). Das kann darin begründet sein, dass sich in der Regel Physiker und Ingenieure mit diesem Thema beschäftigen, die weniger mit den fachspezifischen Problemstellungen in der Restaurierungswissenschaft vertraut sind.

1.2 Zielsetzung

Auf der Grundlage des präsentierten Forschungsstandes wird das Problem und die Forschungsrelevanz deutlich: Es fehlt an Kontrollmöglichkeiten, den Erfolg von Festigungsmaßnahmen zu erfassen. Somit kann auch das Festigungsmittel schlecht im Gefüge lokalisiert werden. Die Frage, ob das Festigungsmittel in ausreichender Menge an den richtigen Ort gelangt ist und dort einen Film bildet, lässt sich ohne die oben erwähnten technischen Möglichkeiten nur sehr subjektiv beantworten.

Ziel des Projektes ist es, zu evaluieren, ob die THz-Strahlung die objektive technische Möglichkeit bietet, den Festigungsbedarf zu erkennen und den Festigungserfolg zu kontrollieren. Dafür wurde das Projekt in Arbeitspakete unterteilt:

a) Probenanalyse und Herstellung

- Materialauswahl für Datenbank
- Materialanalyse des geplanten Pilotobjektes (entfiel, s. Kapitel 6)
- Materialauswahl für Testkörper
- Erstellung von Testkörper für die THz-Analyse

- b) Materialdatenbank
 - Erstellen einer umfangreichen Materialdatenbank der typischerweise verwendeten Materialien (Bildträger, Grundierung, Malschicht, Festigungsmittel)
 - Evaluierung der Vorteile und Grenzen der THz-Technologie
- c) Bildgebende Messungen an Testkörpern
 - Vermessen der Testkörper mit bildgebendem THz-System (Vergleich vor und nach der Festigung)
- d) Live-Überwachung
 - Softwareanpassungen für direktes Feedback an den Restaurator
 - Live-Überwachung der Festigung mittels THz-Spektrometer
- e) Übertragung auf das Objekt
 - Vergleich Vor- und Nachzustand
 - Live-Festigung (entfiel, s. Kapitel 6)

2 Datenbank

Nachfolgend werden das Vorgehen und die Ergebnisse zur Datenbankerstellung geschildert.

2.1 Methodik und Vorgehen

Zu Beginn wurden die Materialien evaluiert, die für die Prüfkörper der ersten Testreihe zum Einsatz kommen sollen, um diese spektroskopisch zu messen und die Ergebnisse als Datenbank zu generieren. Diese Vorversuche erfolgen zur Charakterisierung der Gattung (Gemälde/Skulptur, textiler/hölzerner Bildträger) und deren stofflicher Konsistenz. Zur Erarbeitung der Parameter müssen systematische Materialcharakterisierungen als Standardreferenz erarbeitet werden. Dazu müssen die verwendeten Materialien hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften im THz-Bereich untersucht werden, relevant sind insbesondere der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient. Dies soll es ermöglichen, im späteren Verlauf der Messungen zwischen den einzelnen Materialien der Prüfkörper besser differenzieren zu können. Ferner können die Ergebnisse der weiteren Forschung zur Verfügung gestellt werden.

Die Prüfkörper orientieren sich an typischen Gemäldeaufbauten: ein Bildträger, eine Grundierung sowie die Bildschicht bestehend aus einem Pigment in verschiedenen Bindemittelsystemen. Dabei wurde das Pigment mit den Bindemitteln vermischt bzw. industriell hergestellte Produkte verwendet.

Zusätzlich sollten die in Frage kommenden Festigungsmittel untersucht werden. Daneben wurden auch zwei Kunststoffe für die Datenbank vermessen. Sie sollten später als transparente Versuchsprüfkörper für die Echtzeitmessungen dienen. Zusätzlich zu dem Pigment, welches bei der ersten Testreihe

verwendet wurde, wurden in einem weiteren Schritt drei, unter anderem metallhaltige Pigmente sowie 23 karätiges Blattgold eingemessen, die in einer zweiten, objektangepassten Testreihe zum Einsatz kamen, da diese sich an dem originalen Gemälde finden. Der Versuch soll dabei auch zeigen, wie die Materialien sich in Bezug auf die Reflektivität der THz-Strahlung gegenüber verhalten. In der Übersicht sind das folgende Materialien:

Bildträger	<ul style="list-style-type: none"> - Kiefernholz - Leinwandgewebe
Grundierung	<ul style="list-style-type: none"> - Hasenhautleim (7%ig) + Champagner Kreide/ Bologneser Kreide (1:1) (Fa. Kremer Pigmente)
Pigment	<ul style="list-style-type: none"> - Ultramarin (Fa. Kremer Pigmente) - Bleiweiß (Fa. Kremer Pigmente) - Azurit (Fa. Kremer Pigmente) - Zinnober (Fa. Kremer Pigmente)
Bindemittel	<ul style="list-style-type: none"> - Öl (Akademie Öl Color, Fa. Schmincke & Co. GmbH & Co. KG) - Acryl (Akademie Acryl Color, Fa. Schmincke) - Tempera (Wasser/ Eigelb 1:1)
Festigungsmittel	<ul style="list-style-type: none"> - Störleim (7%) (Salianski-Hausenblase, Fa. Kremer Pigmente) - Lascaux® Medium für Konsolidierung (Fa. Deffner und Johann) - Lascaux® Acrylkleber 498 HV (Fa. Deffner & Johann) - Methocel A4C/ A4M (Fa. Dupont/ Fa. Kremer Pigmente) - Plextol® D498 (Deffner & Johann) - Hasenhautleim 7%
Transparente Prüfkörper	<ul style="list-style-type: none"> - Polystyrol - PET G
Blattmetallaufgaben	<ul style="list-style-type: none"> - Blattgold

2.2 Ergebnisse

Für die Charakterisierung der THz-Eigenschaften der ausgewählten Materialien wurden zwei unterschiedliche fasergekoppelte THz-Spektrometer verwendet: der T-Spectralyzer (Firma Hübner) und der TeraWave (Firma Toptica/HHI). Der T-Spectralyzer wurde für Transmissionsmessungen an Festigungsmittel-, Grundierungs- und Bildträgerproben mit einem kollimierten THz-Strahl verwendet (VIEWEG ET AL. 2014), wodurch die Oberfläche der Proben vollständig ausgeleuchtet wurde. Auf diese Weise kön-

nen ein mittlerer Brechungsindex und Absorptionskoeffizient der Proben im THz-Frequenzbereich bestimmt werden. Der Rest der Proben wurde mit dem TeraWave-Spektrometer mit einem fokussierten THz-Strahl in Transmission vermessen. Brechungsindex und Absorptionskoeffizient untersuchter Proben wurde mittels Teralyzer-Software ausgewertet. Die in den Daten gezeigten Fehlerbalken sind auf Systeminstabilitäten und Ungenauigkeiten in der Datenauswertung zurückzuführen. Für das Blattgold wurde nur die Transmission berechnet, da es sich um kein Dielektrikum handelt. Zusätzlich wurden die Bildträgerproben bezüglich Reflektivität untersucht, da sie die hinterste Schicht eines Gemäldes darstellen. Dafür wurde ein Roboter-basierender THz-Reflexionsaufbau (STÜBLING ET AL. 2017) mit dem TeraWave-Spektrometer eingesetzt. Für die Proben der Trägermaterialien wurde ein reflektiertes Signal dargestellt. Die Daten sind im Anhang unter Punkt a. Bildmaterial der Datenbank zu finden.

Ein Großteil der Materialien zeigt die notwendige, geringe Dispersion des Brechungsindex sowie einen moderaten Absorptionskoeffizient. Einzig bei der Grundierung muss bei der späteren Auswertung die Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex unter Umständen beachtet werden. Die ausgewählten Trägermaterialien zeigen die für das Projektziel notwendige Reflektivität. Bei dem textilen Bildträger zeigt sich, dass bei der Präparation darauf geachtet werden soll, dass möglichst glattes Gewebe verwendet wird bzw. durch das Vorleimen eine geglättete Oberfläche entsteht, um zusätzliche Reflexionen an Gewebefasern zu minimieren. Die Möglichkeit einer Echtzeitüberwachung der Festigung, die genauer im Kapitel d) beschrieben wird, konnte durch die Untersuchung der Festigungsmittel im feuchten und trocknen Zustand untermauert werden. Die Festigungsmittel im feuchten Zustand weisen einen wesentlich höheren Brechungsindex und Absorptionskoeffizient im Vergleich zu trockenem Zustand, was auf die Eigenschaften der Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Die drei Pigmentproben Bleiweiß, Azurit und Zinnober wurden jeweils an drei kollinearen, etwa 4 mm voneinander entfernt liegenden Messpunkten vermessen. Bei der Charakterisierung des Bleiweißes (Abb. 51) ergaben sich offensichtliche Diskrepanzen im Brechungsindex und auch im Absorptionskoeffizient zwischen Messpunkten. Ein möglicher Grund für diese Diskrepanz könnte eine inhomogene Verteilung des Bleis im Pigment sein sowie unebene Flächen in der Probe. Für die anderen beiden Pigmente konnte eine bessere Übereinstimmung zwischen den drei Messpunkten festgestellt werden. Alle drei Pigmente zeigen einerseits einen hohen Brechungsindex von etwa 2 (im Vergleich zum Holz- oder Leinwand-Träger, siehe Abb. 46 im Anhang), zum anderen werden Absorptionspeaks beobachtet. Diese starken Absorptionspeaks (bei etwa 1.1 und 1.3 THz für Zinnober, 1.8 und 2.2 THz für Azurit, 2.1 und 2.5 THz für Bleiweiß) könnten einerseits das Durchdringen von THz-Strahlung durch die Probe erschweren, andererseits aber die Identifikation von Pigmenten erst ermöglichen.

Beim Blattgold war im Vergleich zur Referenzmessung (Transmission durch die Luft) die transmittierte THz-Strahlung um 5 Größenordnungen (etwa 50 dB) kleiner. Der brauchbare Frequenzbereich wird dadurch stark, von etwa 5 THz auf weniger als 2 THz reduziert. Da bei Messungen in Reflexion THz-Strahlung das Blattgold zweimal durchdringen muss, wird diese Blattgolddicke Untersuchungen erschweren. An der Stelle muss es betont werden, dass das Blattgold beim Platzieren in das THz-Spektrometer teilweise etwas „verknittert“ wurde, was die Dicke der Probe vergrößert und so die Transmission stark verringert hat. Für die Untersuchungen an dem ausgewählten Gemälde ist die Goldschichtdicke der vergoldeten Gemäldebereiche entscheidend. Da bereits über erfolgreiche THz-Untersuchungen an vergoldeten Gemälden berichtet wurde (KOCH-DANDOLO ET AL. 2017), besteht die Möglichkeit, dass auch solche Bereiche an Objekten untersucht werden können.

3 Erste Testreihe an Prüfkörpern

Die Testreihe stellt eine umfangreiche Untersuchung verschiedener Festigungsmittel im Zusammenspiel mit ihrer Applikationsmethode und den entsprechenden Prüfkörpern, an denen es angewendet wird, dar. Die Festigungsmittel und Methodik wurden im Voraus mittels Vortests evaluiert. Folgende Fragen sollen durch diese Testreihe beantwortet werden:

- Ist der Festigungsbedarf erkennbar?
- Ist das Festigungsmittel detektierbar und somit der Erfolg der Festigung kontrollierbar?
- Spielt das Bindemittel der Malschicht eine Rolle für die THz-Strahlung und somit für eine Überprüfung?
- Sind Unterschiede zwischen den Festigungsmitteln als auch der Applikationsmethoden sichtbar?
- Gibt es Abweichungen zwischen den Bildträgern?

Durch die verschiedenen Bildträger, Bindemittel, Festigungsmittel und Applikationsmethoden ergeben sich folgende Variablen, die zur Übersicht tabellarisch erfasst worden sind (Tabelle I).

Tabelle I Übersicht zur Probennummerierung, die verwendeten Bindemittel, Bildträger und Festigungsmittel.

Öl		Tempera		Acryl		Festigungsmittel
hölzerner Träger	textiler Träger	hölzerner Träger	textiler Träger	hölzerner Träger	textiler Träger	
1Ö1	2Ö1	1T1	2T1	1A1	2A1	Störleim mit Vornetzen, Spritze*
1Ö2	2Ö2	1T2	2T2	1A2	2A2	Störleim mit Vornetzen, Pinsel
1Ö3	2Ö3	1T3	2T3	1A3	2A3	Störleim ohne Vornetzen, Spritze
1Ö4	2Ö4	1T4	2T4	1A4	2A4	Störleim ohne Vornetzen, Pinsel
1Ö5	2Ö5	1T5	2T5	1A5	2A5	Medium für Konsolidierung, Spritze
1Ö6	2Ö6	1T6	2T6	1A6	2A6	Medium für Konsolidierung, Pinsel

*(Störleim 7%ig in demineralisiertem Wasser, Vornetzen mit Ethanol)

3.1 Methodik und Vorgehen

Zunächst wurde für die Proben mit einem hölzernen Bildträger ein Kiefernholzbrett geschliffen, vorgeleimt und in 10 x 5 cm kleine Stücke gesägt. Für die Proben mit einem textilen Bildträger wurde ein Leinwandgewebe auf selbstgebaute Kiefernholzrahmen der gleichen Größe aufgespannt und ebenfalls vorgeleimt. Die Herstellung der Bildschicht erfolgte separat, um die gewünschten laminaren Schichtstörungen herstellen zu können. Dafür wurde das Pigment Ultramarin mit Eitempera als Bindemittel angerieben. Für die Bindemittel Öl und Acryl wurde eine handelsübliche Tubenfarbe der Firma Schmincke verwendet. Die Farbmassen wurden mittels einer Rakel auf Folie aufgetragen, um eine ebene und gleichmäßig dicke Schicht zu erhalten (Abb. 1). Darauf erfolgten zwei Grundierungsaufträge bestehend aus Hautleim und Bologneser Kreide, die ebenfalls mit einer Rakel aufgetragen wurden (Abb. 2). Dieses Schichtenpaket konnte anschließend in gleichmäßige Teile gebrochen (Abb. 3) und durch einzelne Klebepunkte mit dem Träger verbunden (Abb. 4) werden. Durch die Vermeidung einer durchgängigen Klebeschicht wurden Hohlräume erstellt, die in ihren Dimensionen als auch in der Anordnung gleichmäßig und wiederzufinden sind. Für eine erleichterte Orientierung bei den THz-Messungen wurde in einer Ecke der Bildschicht Alufolie aufgeklebt. Sie reflektiert besonders stark und ermöglicht eine räumliche Zuordnung (Abb. 5).

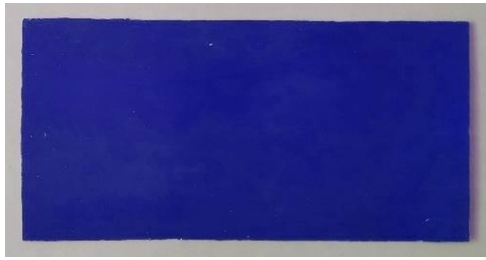


Abb. 1 Bildschichtvorderseite mit Ultramarin in Eitempera.

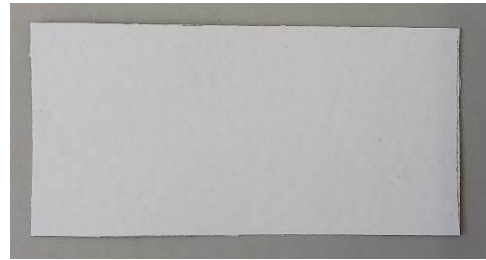


Abb. 2 Bildschichtrückseite mit Grundierung.

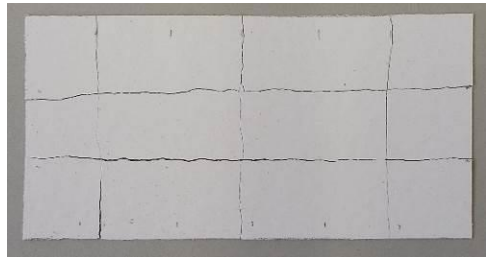


Abb. 3 Bildschicht wurde in verschiedene Segmente gebrochen, um Schäden zu simulieren.



Abb. 4 Bildträger mit Klebepunktraster.

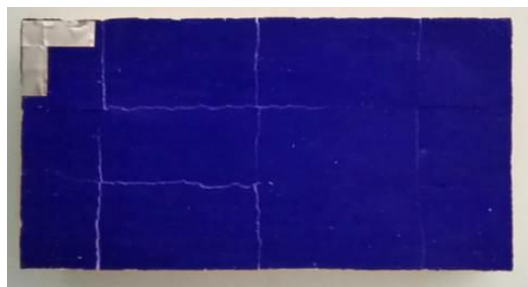


Abb. 5 Fertiggestellter Prüfkörper.

Die 36 Prüfkörper wurden vor und nach der Festigung mit einem THz-System spektroskopisch gemessen, das für tomographische Untersuchungen der arbiträr geformten Proben geeignet ist (STÜBLING ET AL. 2017). Da die erstellten Prüfkörper planparallel waren, konnte das System in einem einfacheren Modus ohne vorherigen optischen Scan der Prüfkörper betrieben werden. Alle Messungen verliefen in Reflexionsgeometrie. Die Prüfkörper wurden raster-gescannt mit einem Rasterabstand von 2 mm. Solche Scans resultierten in etwa 1300 Messpunkten pro Probe (Abb. 6). In der Summe ergeben sich für alle Prüfkörper fast 100.000 Messpunkte. Deswegen konnte nicht jeder Messpunkt einzeln visualisiert und verglichen werden, sondern es wurden die THz-Aufnahmen der Messkörper vor und nach der Festigung numerisch verglichen. Als Metrik dafür wurde die Cosine Distance (D, Eng. für Kosinus-Entfernung) eingeführt:

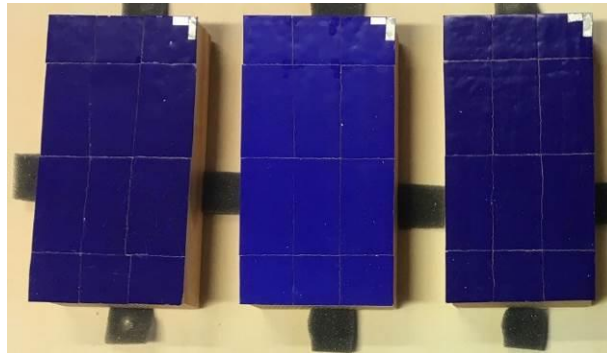


Abb. 6 Foto der Acryl-Prüfkörper auf dem Bildträger aus Holz mit Alufolienstreifen auf der Oberfläche für die THz-Referenzmessung. Die Prüfkörper von links nach rechts entsprechen den Proben 1A1-1A3 in Abb. 7.

3.2 Ergebnisse

An dieser Stelle sind die Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Eine ausführliche Betrachtung der einzelnen Resultate in Bezug auf die Materialien finden sich im Anhang unter Punkt b Auswertung der ersten Prüfkörper Testreihe.

Für die Auswertung wurden verschiedene Methoden angewendet: THz-Zeitbereichsmessungen (Spektroskopie eines Messpunktes), B-Scans (Querschnitt in x- und y- Richtung), Peak-to-Peak Amplitude Plots und Cosine Distance Plots.

Für die Peak-to-Peak (P2P) Plots wurden die Amplituden des gesamten gemessenen Zeitbereichs ermittelt und als Falschfarbenplot (Eng. false color plots) dargestellt. Die Peak-to-Peak Amplitude ist dabei farbkodiert. In Abb. 7 ist das THz-P2P-Image von drei Acryl Proben auf dem Holzträger vor und nach der Festigung zu sehen.

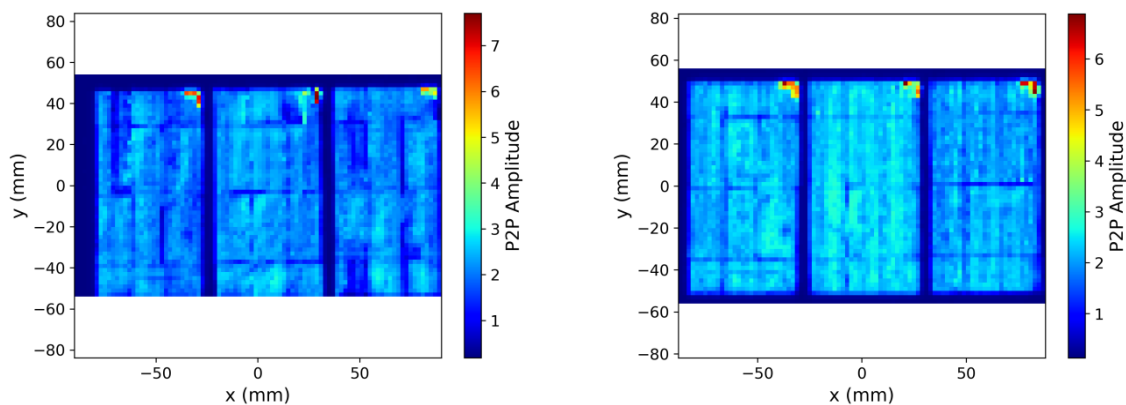


Abb. 7. THz-P2P-Image der Proben 1A1-1A3, vor Festigung (links) und nach Festigung (rechts).

In Abb. 8 ist das THz-Bild für den Prüfkörper 1A2 (zweite Acryl Probe auf dem Holzträger) vor und nach der Festigung vergrößert gezeigt. Mit rotem Rahmen ist in beiden Bildern ein Bereich gekennzeichnet, der sich offensichtlich schon in der Amplitude (P2P) unterscheidet. Dieser Bereich wurde im Folgenden exemplarisch genauer untersucht und diskutiert.

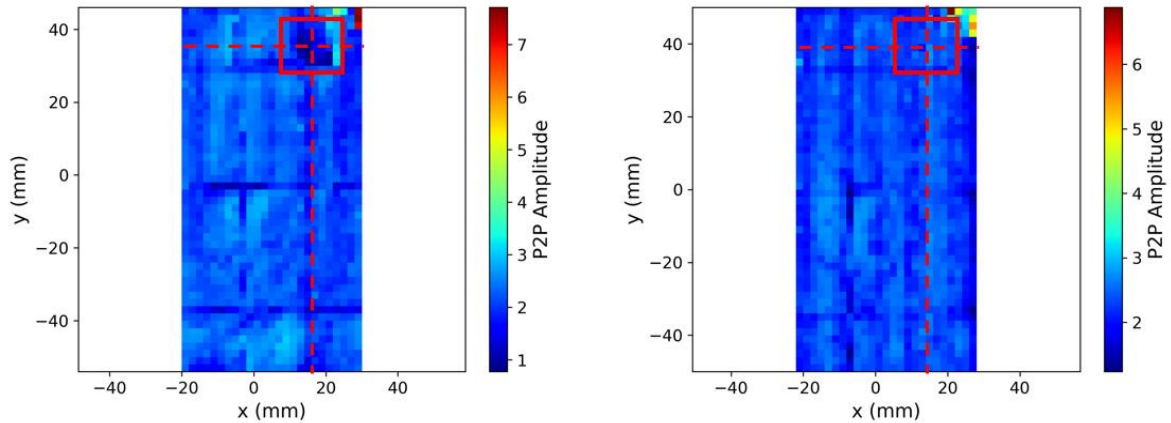


Abb. 8 THz-P2P-Image der Probe 2A2, vor Festigung (links) und nach Festigung (rechts).

Zu diesem Zweck wird an dieser Stelle das THz-Zeitbereichsignal genauer vor und nach der Festigung betrachtet. Es ist in Abb. 9 dargestellt. Die Signale vor und nach der Festigung unterscheiden sich deutlich. Vor der Festigung werden drei ähnlich große so genannte THz-Pulse beobachtet. Nach der Festigung sind es nur noch zwei. Dies deutet klar darauf hin, dass die durch die laminare Schichttrennung enthaltene Luftschicht erfolgreich beseitigt werden konnte und damit die Festigung erfolgreich war. Zur weitergehenden Analyse dieses Bereichs wurden aus den THz-Daten Querschnittsbilder entlang der zwei gestrichelten Linien (siehe Abb. 8) erzeugt. Diese sind in Abb. 10 und Abb. 11 dargestellt.

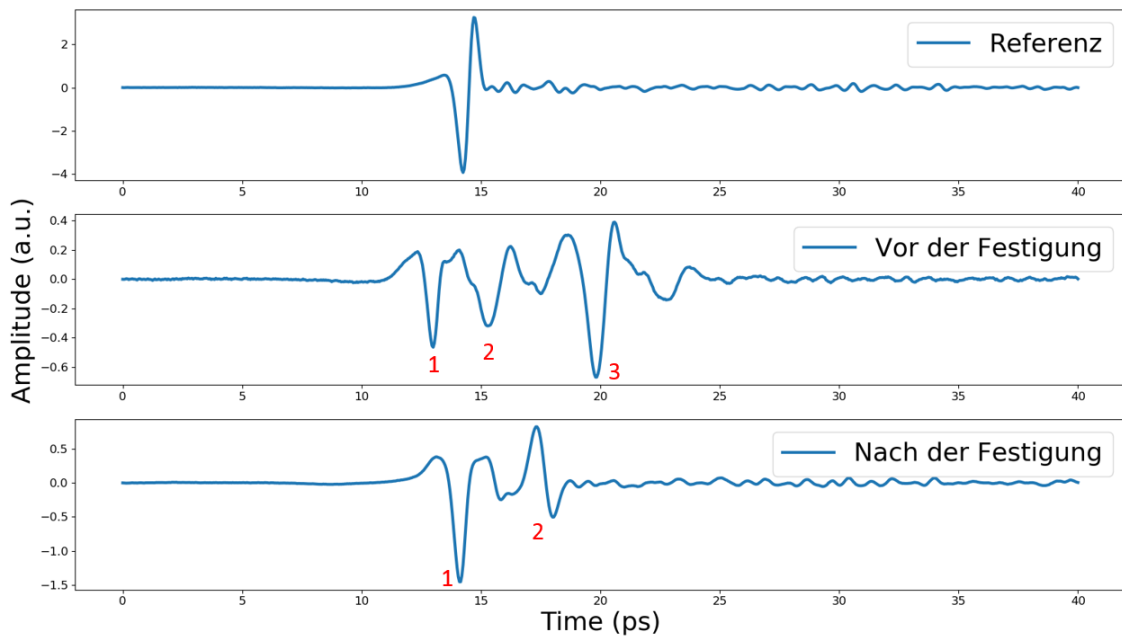


Abb. 9 THz-Zeitbereich Messungen. Referenz (oben), Messpunkt (x=16, y=30) vor der Festigung (Mitte) und Messpunkt (x=16, y=30) nach der Festigung.

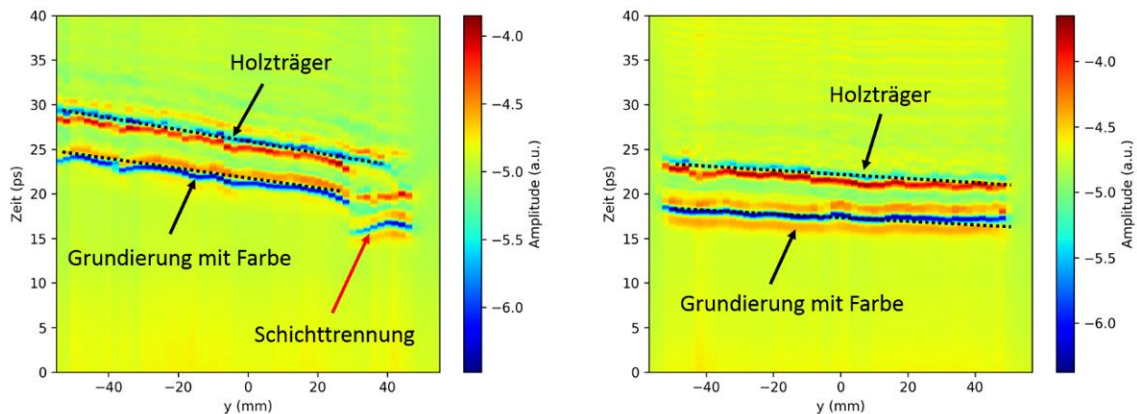


Abb. 10 Y-Querschnitt bei $x = 16$ mm. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Oberflächen der zwei Schichten: Grundierung mit Farbe und Holzträger. Bei y etwa 30 mm ist die Schichttrennung vor und nach der Festigung zu erkennen.

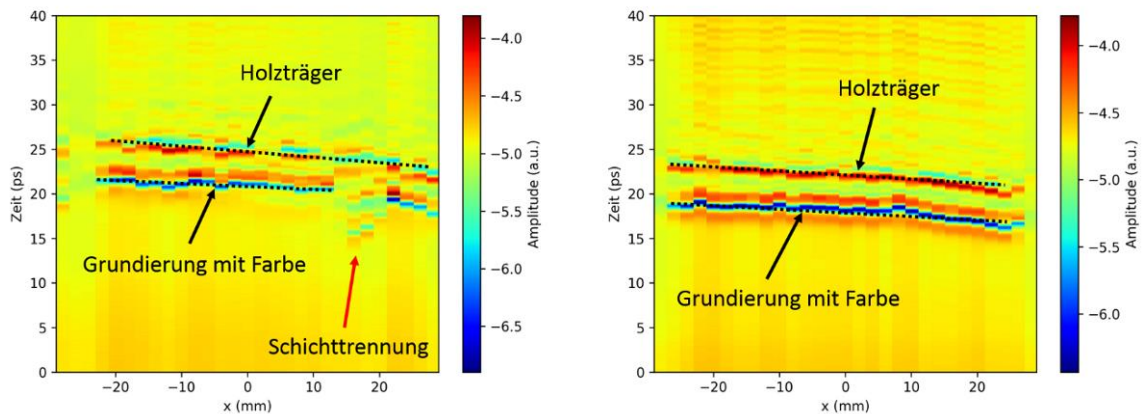


Abb. 11 X-Querschnitt bei $y = 30$ mm. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Oberflächen der zwei Schichten: Grundierung mit Farbe und Holzträger. Bei x etwa 16 mm ist die Schichttrennung vor und nach der Festigung zu erkennen.

Auf der Y-Achse ist die Zeit in Pikosekunden (ps) dargestellt und auf der X-Achse die Breite der Probe in Millimeter (mm). Die Strahlung kommt von unten und trifft zuerst auf die Bildschicht und später auf den Bildträger. Die Reflexion der einzelnen Schichten bestehen aus unterschiedlich geformten Pulsen, die positiv (rot) als auch negativ (blau) dargestellt werden können. Je stärker die Amplituden der Pulse sind, desto intensiver ist die Farbe. Die reflektierte Schichtgrenze kann dabei aus mehreren positiven sowie negativen Pulsen bestehen. Die Reihenfolge hängt von den Brechungsindices der Schichten ab, bei denen die Strahlung an der entstanden Schichtgrenze reflektiert wird. Das kann bei der Interpretation helfen, um welche Schichtgrenze es sich handelt.

In Abb. 10 und Abb. 11 sind die Querschnitte der oben beschriebenen Probe dargestellt. Die Schichtgrenzen als auch die Schichttrennung wurden eingezeichnet. Dabei sind die Schichttrennung und deren Behebung durch die Festigung deutlich zu erkennen.

Da nicht jeder Messpunkt einzeln visualisiert und verglichen werden kann, wurden die THz-Aufnahmen der Messkörper vor und nach der Festigung numerisch verglichen. Als Metrik dafür wurde die Cosine Distance (D, Eng. für Kosinus-Entfernung) eingeführt:

$$D = 1 - \frac{u \cdot v}{\|u\| \|v\|}$$

wobei u und v zwei Vektoren sind. Wenn die zwei Vektoren gleich sind, dann ist der Quotient in der Gleichung gleich 1 und die Entfernung (D) ist gleich 0. Wenn sie jedoch unterschiedlich sind, wird die Entfernung größer als 0. Deshalb kann D als Maß für Veränderungen infolge der Festigung verstanden werden, wenn einzelne THz-Punktmessungen vor und nach der Festigung als Vektoren u und v betrachtet werden. Die THz-Zeitbereich-Aufnahmen sowie THz-Spektren können im Prinzip als Vektoren betrachtet werden. Hier wurden für die Berechnung der Veränderung der Prüfkörper die Spektren im Frequenzbereich (0.2 – 2.0 THz) verwendet, die mittels Fourier-Transformation aus der im Zeitbereich gemessenen Daten für jeden Messpunkt berechnet wurden. Somit konnte ein Wert aus zwei THz-Aufnahmen pro Messpunkt berechnet werden, der auf die Veränderung der Prüfkörper infolge der Festigung hindeutet. In Abb. 12 rechts ist die Cosine Distance für den Prüfkörper 1A2 gezeigt.

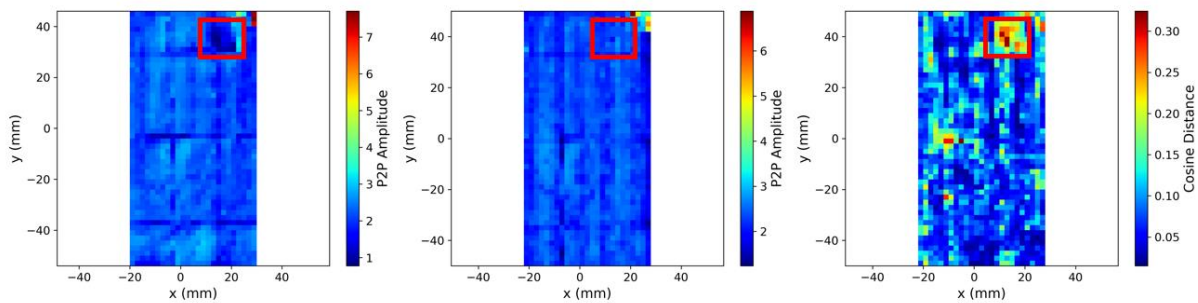


Abb. 12. THz-P2P-Image vor (links), nach (Mitte) der Festigung und die Veränderung des THz-Signals infolge der Festigung(rechts).

In den blauen Bereichen sind keine oder nur kleine Veränderung des THz-Signals zu verzeichnen, während in den roten Bereichen größere Veränderungen des THz-Signals beobachtet werden. Der gekennzeichnete und bereits in Abb. 8 - Abb. 11 analysierte Bereich konnte auch im „THz-Veränderungs-Bild“ erkannt werden, was darauf hinweist, dass die ausgewählte Metrik gut geeignet ist, um festigungsbedingte Veränderung des Objekts zu ermitteln. Daher wurden schließlich alle 36 Prüfkörper mit diesem Verfahren analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind für die Acryl Prüfkörper auf dem Holzträger (1A1-1A6) in Abb. 13 dargestellt. Für die weiteren 30 Prüfkörper befinden sich die Grafiken im Anhang im Kapitel c Cosine Distance plots der ersten Prüfkörper Testreihe. Eine ausführliche Betrachtung der

Messergebnisse und einer Auswertung inklusive eines Schadenskatalogs finden sich ebenfalls im Anhang unter Kapitel b Auswertung der ersten Prüfkörper Testreihe.

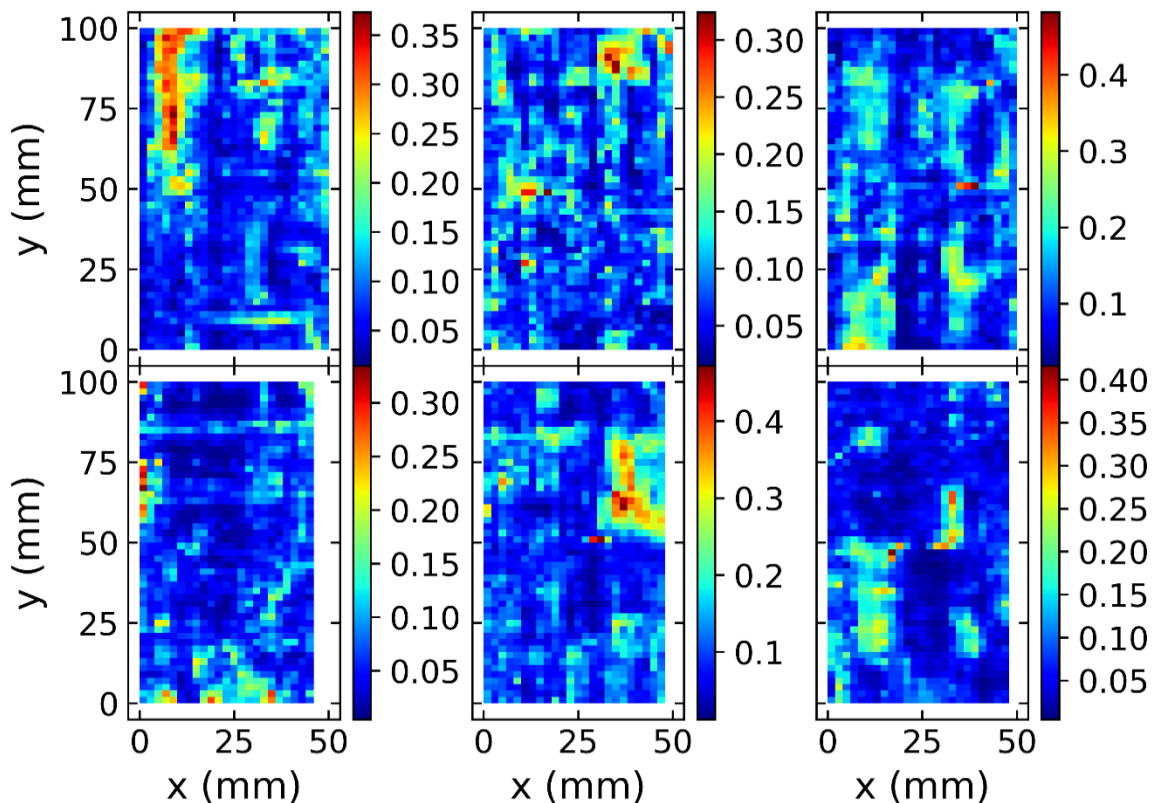


Abb. 13. THz-Veränderungs-Image auf Grund der Festigung für Acryl Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 1A1-1A3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 1A4-1A6 unten von links nach rechts.

3.3 μ CT Verifizierungsmessungen

Angesichts des Erfolges der THz-Ergebnisse und der daraus resultierenden Möglichkeit, den Festigungsbedarf ermitteln sowie den Festigungserfolg kontrollieren zu können, sollten Mikro-Computertomografie (μ CT) Messungen zur Verifizierung der Ergebnisse durchgeführt werden. Aufgrund der guten Auflösung und der unterschiedlichen Dichten der einzelnen Materialien eignet sich die μ CT hervorragend für diese Fragestellung, da einerseits die Hohlräume sowie andererseits das Festigungsmittel gut identifiziert werden können. Die Aufnahmen wurden durch das Fraunhofer-Institut für Integrierte Schaltungen (IIS) – Entwicklungszentrum Röntgentechnik (EZRT) in Würzburg erstellt. Es wurden fünf Prüfkörper ausgewählt, an denen besonders aussagekräftige THz-Ergebnisse gewonnen werden konnten, um exemplarische Vergleiche ziehen zu können: 1T1, 2A4, 2A6, 1Ö5, 2Ö3. Die Messungen erfolgten jeweils im oberen und unteren Teil der Probe, da hier die Festigungen durchgeführt worden sind. Pro Bereich wurden 1237 Slices angefertigt. Weitere Messparameter sind: 100 kV, 4 W, 2mm Al-Filter, 2400 Projektionen, 5 Mittelungen, 250 ms Belichtungszeit, 30,8 μ m Voxelgröße, Hell- und Dunkelbilder

zur Korrektur. Da aus den Messungen viele Bilder resultierten, können an dieser Stelle nur anhand eines Beispiels pro Prüfkörper Auffälligkeiten erläutert werden. Zur Anordnung der μ CT Bilder ist noch zu sagen, dass sie entgegen der THz-Images „richtig“ herum sind (die Bildschicht ist oben, der Träger ist unten). Zum besseren Vergleich markieren Pfeile gleicher Farbe das gleiche Phänomen. Da die Proben mit textilem Bildträger auf einen Holzrahmen aufgespannt sind, wird man in den μ CT Aufnahmen auch immer Holz unter dem Gewebe sehen.

Prüfkörper 1Ö5

Vergleich THz-Image und μ CT-Aufnahme

Öl auf Holz

Festigung: Medium für Konsolidierung mit Spritze

Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittebene.

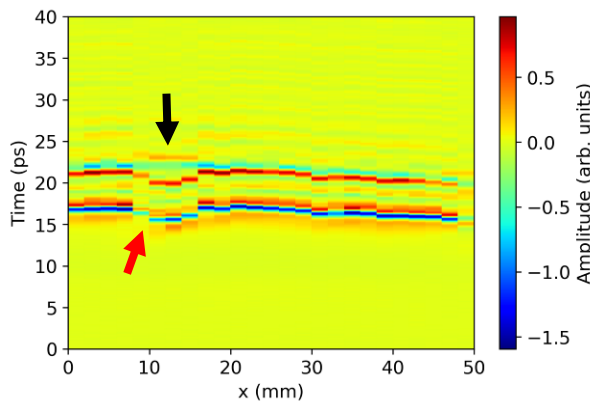
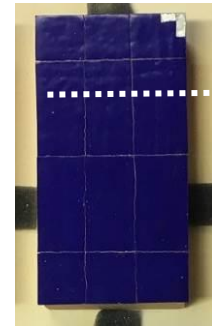


Abb. 14 THz B-Scan 1Ö5 vor der Festigung, $y = 76$ mm.

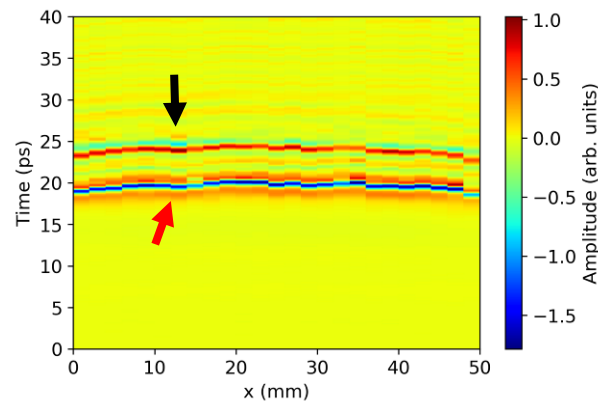


Abb. 15 THz B-Scan 1Ö5 nach der Festigung, $y = 76$ mm.

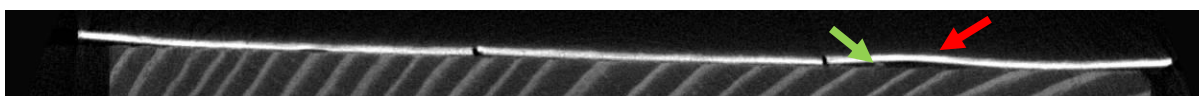


Abb. 16 μ CT Image 1Ö5 (MK) nach der Festigung, Slice 28.

Anhand dieses Images wird deutlich, dass mittels der THz-Strahlung Unebenheiten in der Bildschicht sehr gut wiedergegeben werden können. Wenn man die in Abb. 14 sichtbare Abhebung (roter Pfeil) mit dem Zustand nach der Festigung (Abb. 15) vergleicht, erkennt man, dass immer noch eine leichte Wölbung vorhanden ist. Zusätzlich ist eine separate Reflexion vom Träger sichtbar, was darauf schließen lässt, dass die Festigung nicht vollständig erfolgte (schwarzer Pfeil), da für eine erfolgreiche Festigung nur noch die Schichtgrenze Grundierung/Holz sichtbar sein sollte. Die Kontrolle mit der μ CT-Aufnahme (Abb. 16) bestätigt diese Annahme. Die Wölbung als auch die Hohlstelle (roter Pfeil) sind sehr gut sichtbar. Auch der unebene Verlauf der gesamten Bildschicht stimmt mit den THz-Bildern überein.

In dieser Aufnahme ist darüber hinaus noch ein Klebstoffpunkt sichtbar (grüner Pfeil), der im THz Bild nicht vorhanden ist. Da er sehr punktuell ist, wird er von der Probenpräparation stammen. Somit ist die Festigung nur teilweise erfolgreich gewesen.

Prüfkörper 2Ö3

Vergleich THz-Image und μ CT-Aufnahme
 Öl auf Textil
 Festigung: Störleim ohne Vornetzen, Spritze
 Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittebene.

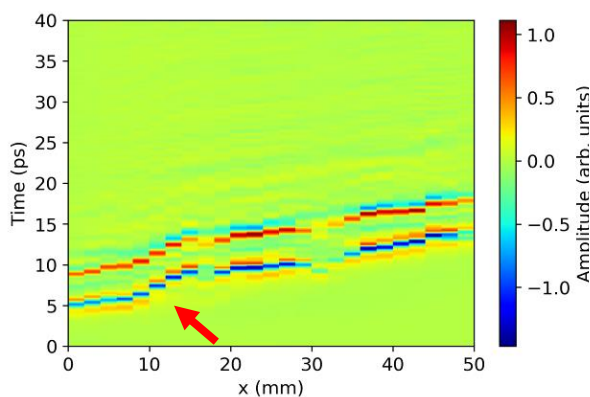
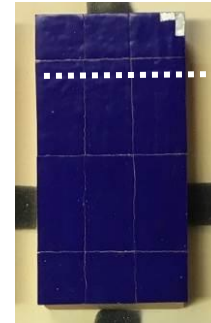


Abb. 17 THz B-Scan 2Ö3 vor der Festigung, y= 80 mm.

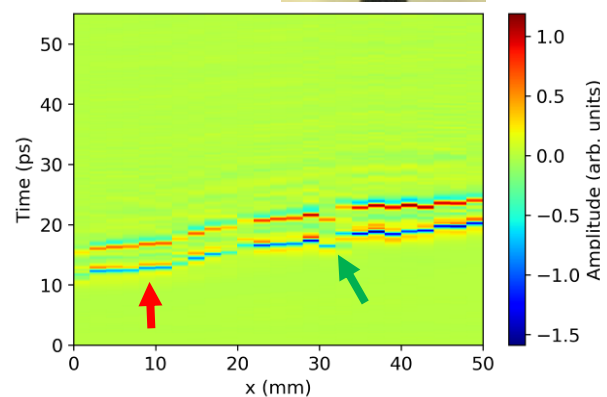


Abb. 18 THz B-Scan 2Ö3 nach der Festigung, y= 80 mm.

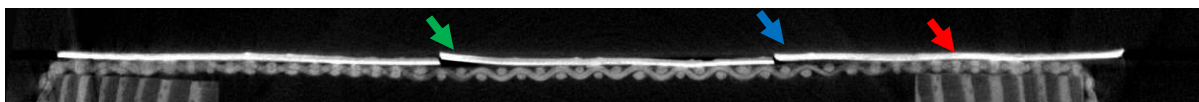


Abb. 19 μ CT Image 2Ö3 (MK) nach der Festigung, Slice 306.

An diesem Beispiel zeigt sich bei den THz-Bildern, dass die Interpretation erschwert werden kann, wenn die Proben nicht horizontal liegen. Bereits eine Abweichung von 1 mm führt zu einem starken Gefälle im THz-Scan. Im Vorzustand (Abb. 17) ist trotzdem eine deutliche Wölbung zu sehen, jedoch fehlen separate Reflexionen vom Bildträger, um eindeutig eine Abhebung deuten zu können (roter Pfeil). Das hängt mit dem textilen Bildträger zusammen, welcher die Strahlung stark streut. Im Nachzustand (Abb. 18) zeigt sich die Wölbung deutlich abgeflacht. Die μ CT Aufnahme (Abb. 19) zeigt in diesem Bereich Festigungsmittel unter der Bildschicht (roter Pfeil), was den Erfolg der Maßnahme an dieser Stelle beweist. Jedoch ist an einer anderen Stelle unter derselben Scholle noch immer ein Hohlraum vorhanden (blauer Pfeil). Im THz-Image ist davon nichts zu sehen. Eine weiterhin auffällige Hohlstelle (grüner Pfeil) ist in den THz-Bildern kaum erkennbar. Möglicherweise hängt das mit den 2 mm Messschritten zusammen, sodass solche kleinen Bereiche nicht richtig erfasst werden können.

Prüfkörper 1T1

Vergleich THz-Image und μ CT-Aufnahme
 Tempera auf Holz
 Festigung: Störleim mit Vornetzen, Spritze
 Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittebene.

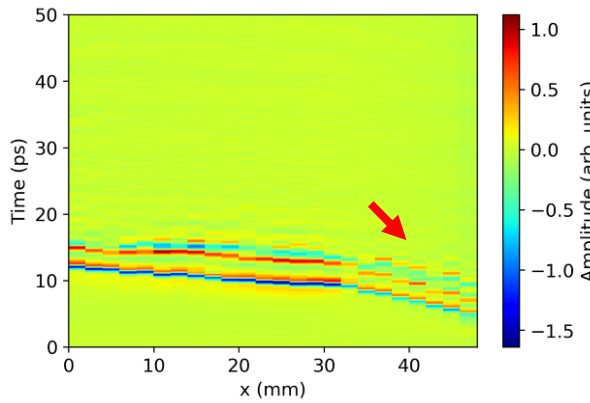


Abb. 20 THz B-Scan 1T1 vor der Festigung, y= 92 mm.

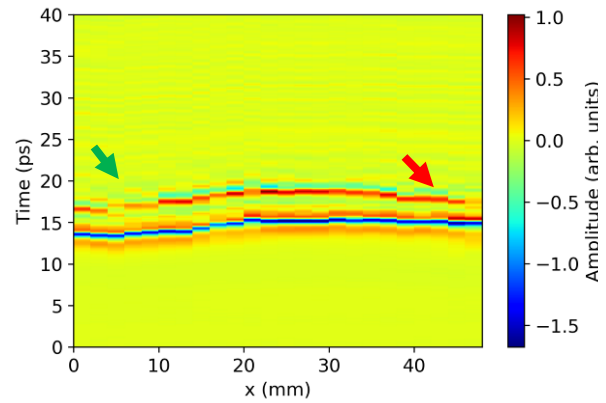


Abb. 21 THz B-Scan 1T1 nach der Festigung, y= 92 mm.

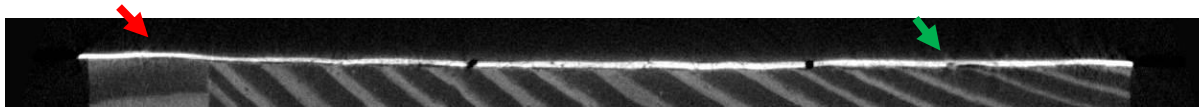
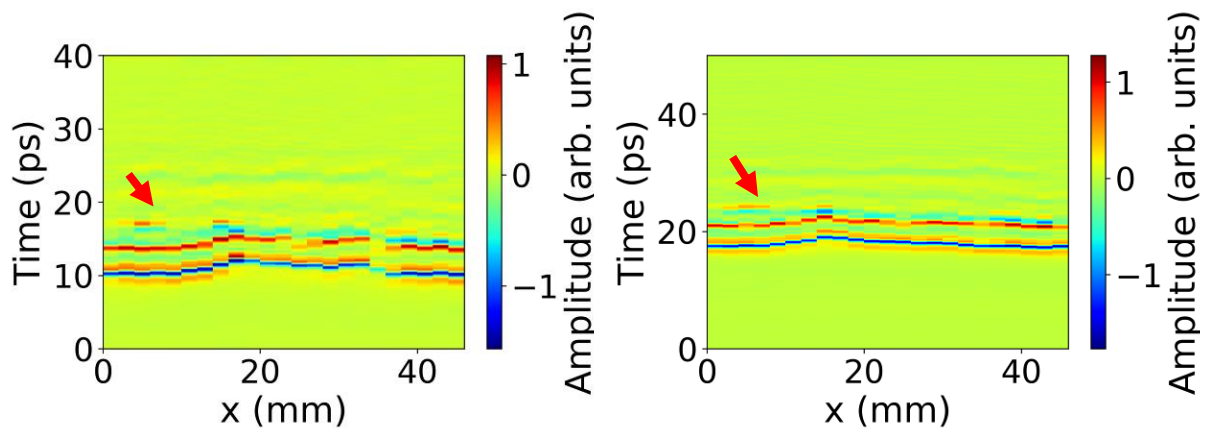
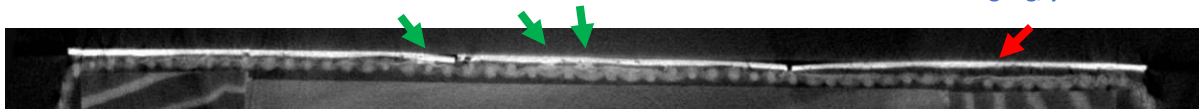


Abb. 22 μ CT Image 1T1 (MK) nach der Festigung, Slice 816.

Dieses Beispiel zeigt einen Bereich, in dem die Festigung nicht so gut erfolgte. Zwar konnte die Abhebung des Vorzustands niederlegt werden (Abb. 20, roter Pfeil), jedoch hat sich ein anderer Bereich gelöst (Abb. 21, Abb. 22, grüner Pfeil). Der Hohlraum konnte in der THz- sowie μ CT-Aufnahme erkannt werden.

Prüfkörper 2A4

Vergleich THz-Image und μ CT-Aufnahme
 Acryl auf Textil
 Festigung: Störleim ohne Vornetzen, Pinsel
 Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittebene.

Abb. 23 THz B-Scan 2A4 vor der Festigung, $y=92$.Abb. 24 THz B-Scan 2A4 nach der Festigung, $y=92$ mm.Abb. 25 μ CT Image 2A4 (MK) nach der Festigung, Slice 894.

Bei diesem Prüfkörper ist die Festigung teilweise nicht erfolgreich durchgeführt worden. Der Vorzustand zeigt über die gesamte Breite viele Abhebungen (Abb. 23), was man wieder an der separaten Reflexion des Bildträgers erkennt. Besonders im Randbereich (roter Pfeil) ist trotz textilem Bildträger Reflexionen von diesem sichtbar und nach der Festigung immer noch vorhanden, was sich auch im μ CT-Bild zeigt (Abb. 24, Abb. 25, roter Pfeil). Somit ist auch hier die Richtigkeit der Interpretation bewiesen. Ferner ist in der letzten Abbildung das Festigungsmittel in Teilen gut sichtbar (grüne Pfeile). Dabei ist zu betonen, dass es keine durchgängige Schicht gebildet hat, was mit der Festigungsmethodik im Zusammenhang steht und zeigt, dass Festigen ohne Vornetzen problematisch ist.

Prüfkörper 2A6

Vergleich THz-Image und μ CT-Aufnahme

Acryl auf Textil

Festigung: Medium für Konsolidierung, Pinsel

Die gestrichelte Linie zeigt die Schnittebene.

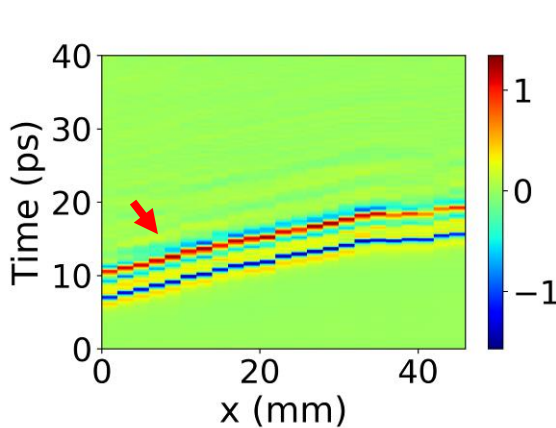
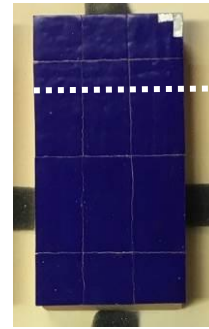


Abb. 26 THz B-Scan 2A6 vor der Festigung, $y = 78$ mm.

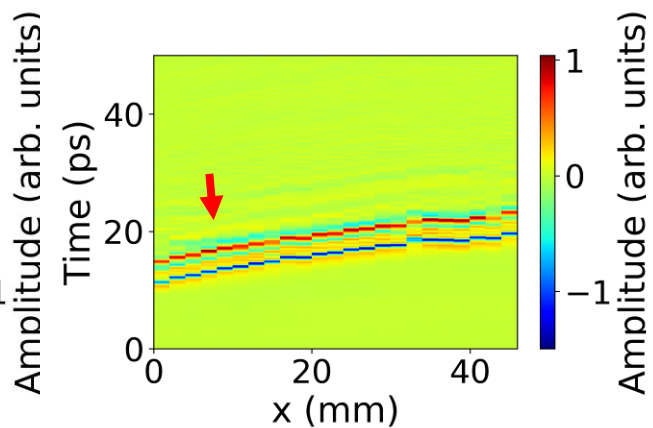


Abb. 27 THz B-Scan 2A6 nach der Festigung, $y = 78$ mm.

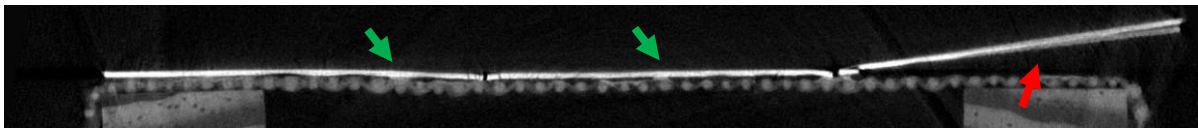


Abb. 28 μ CT Image 2A6 (MK) nach der Festigung, Slice 248.

Der Vorzustand zeigt wieder eine schräg liegende Probe. Ob dabei etwas absteht, ist nicht zu sagen. Das Schadensbild, das sich in der μ CT-Aufnahme (Abb. 28, roter Pfeil) zeigt, ist vermutlich beim Transport nach der Festigung entstanden. In den THz-Scans ist es nicht vorhanden (Abb. 26, Abb. 27) auch wenn der Bereich am roten Pfeil so aussieht. Das würde sich im THz-Scan anders äußern. Die grünen Pfeile zeigen darüber hinaus auch hier punktuell Festigungsmittel, welches von der Probenpräparation stammt.

Nach dem Vergleich mit den μ CT-Bildern ist nun klar, dass die THz-Strahlung, valide Ergebnisse liefern kann. Mit ihr ist der Restaurator in der Lage den Festigungsbedarf im Vorfeld zu erkennen und die Qualität der Durchführung nach der Maßnahme zu beurteilen. Die mit THz-Strahlung erkannten Hohlräume und niedergelegten Bereiche stimmen mit den Beobachtungen in den μ CT-Aufnahmen überein. In THz-Messungen zeigen sich manche Unebenheit noch deutlicher. Dieser Effekt in Verbindung mit separaten Reflexionen des Trägers deutet auf einen Festigungsbedarf hin. Teilweise sind jedoch

Schichten zu dünn, um sie zweifelsfrei zu detektieren, da die Pulse von den verschiedenen Schichtgrenzen sich überlappen können, wodurch die Interpretation erschwert wird.

Zweifelsfrei bestechen die μ CT-Aufnahmen durch ihre Auflösung und die klar erkennbaren Strukturen. Der Aufwand der Messungen ist jedoch höher als bei der THz-Strahlung (Strahlenschutz, wobei Vorortmessungen nicht möglich sind, Messdauer, Weiterverarbeitung der Daten, Datengröße). Darüber hinaus ist die Größe der Objekte stark beschränkt.

4 Echtzeitmessung

Ein weiteres Thema in diesem Projekt ist die Überwachung der Festigungsmaßnahme mittels THz-Strahlung in Echtzeit. Neben dem Nutzen bei der Untersuchung der Vor- und Nachzustände von Gemälden wäre dies ein Alleinstellungsmerkmal im Vergleich zu anderen Strahlenuntersuchungsmethoden. Ein derartiges Echtzeitverfahren ohne Risiko durch Strahlenbelastung für den Anwender und ohne Oberflächenkontakt ist bislang nicht greifbar.

4.1 Methodik und Vorgehen

Für diese Testreihe kamen halbtransparente Prüfkörper zum Einsatz. Sie sind im Aufbau an den der zuvor behandelten Prüfkörper angelehnt. Die Bildschicht ist hier durch hauchdünne transparente Polystyrolplatten ersetzt worden, welche wieder nur durch einzelne Klebepunkte mit dem Bildträger verbunden sind. Die Kunststoffplatten wurden, wie bei der Bildschicht auch, in einzelne Schollen geteilt (Abb. 29 und Abb. 30). Durch die Transparenz soll neben der Kontrolle mittels THz-Strahlung auch eine visuelle Kontrolle zur Ausbreitung des Festigungsmittels ermöglicht werden. Zur Vereinfachung der visuellen Kontrolle wurde das Festigungsmittel leicht eingefärbt. Die Bildträger bestehen aus Holz, Gewebe und einer Kombination aus Holz mit aufgeklebtem Gewebe (Gewebekaschierung), wie es auch bei dem im Kapitel 6 thematisierten originalen Gemälde zu finden ist.



Abb. 29 Probekörper mit hölzernem Bildträger.



Abb. 30 Probekörper mit textilem Bildträger.

An verschiedenen Stellen der Probekörper wurde jeweils auf einem Punkt fokussiert gemessen, zu dem das Festigungsmittel dringen soll (Abb. 31). Dabei wurden auf die gleichen Festigungsmethoden und –mittel der ersten Testreihe (

Tabelle I) zurückgegriffen. Die sechs verschiedenen Methoden ergeben somit sechs Messpunkte pro Prüfkörper. Das Messsignal auf dem Bildschirm und der Festigungsvorgang selbst wurden digital gefilmt. Ziel dieser Aufnahmen war einerseits die Dokumentation des Versuchs und der Messungen, andererseits bestand der Plan, diese THz-Anwendung in einem Video für das allgemeine und fachspezifische Publikum aufzubereiten. Das Video erklärt die grundlegende Wirkungsweise der THz-Strahlung und erläutert die Problemstellung, bevor es um die Festigung und Messung geht. Auf diese Weise entstand ein in sich geschlossenes, eigenständiges Element, das von Außenstehenden auch ohne weiteres Hintergrundwissen zum Forschungsprojekt betrachtet werden kann.



Abb. 31 Set-up zur Echtzeitmessung.

4.2 Ergebnisse

Das Video liegt jetzt vor und ist auf der Homepage des CICS abrufbar (https://www.th-koeln.de/kulturwissenschaften/cics---forschungsprojekt---terahertzstrahlung-zur-kontrolle-von-festigungsmassnahmen_59648.php).

Die Prüfkörper wurden in Reflexion gemessen und die erhaltenen Peaks aufgezeichnet. Diese kann man den einzelnen Schichtgrenzen zuordnen. Es zeigte sich bei diesem Versuch sehr gut, wann das Festigungsmittel den Messpunkt erreicht. Das Terahertzsignal im Bereich der Schichtstörung (Hohlraum zwischen Bildschicht und Bildträger) verändert sich deutlich, wenn das zum Messpunkt vordringende Festigungsmittel und das darin enthaltene Wasser die Strahlung absorbiert. Der Peak wird

dadurch kleiner, was ein deutlicher Hinweis ist, dass das Festigungsmittel an den gewünschten Punkt angekommen ist. Durch den Versuch wurde auch deutlich, welche Festigungsmittel in Verbindung mit welcher Applikationsmethode an den unterschiedlichen Bildträgern am besten funktionieren. Eine tabellarische Auswertung ist im Anhang zu finden (siehe Kapitel d Übersichtstabelle Transparente Prüfkörper).

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Festigung der Bildschicht auf Gewebe schwieriger ist als auf Holz. Die Oberflächenstruktur des Gewebes erschwert die Verteilung der Flüssigkeit. Ein Herabsetzen der Oberflächenspannung durch Vornetzen mit Ethanol verbessert das Ergebnis. Jedoch fällt auch auf, dass der Einsatz des Pinsels ohne Vornetzen wenig erfolgreich ist, da das Festigungsmittel nicht bis zum Messpunkt vorgedrungen ist. Auffällig ist, dass in wenigen Fällen das Festigungsmittel zwar unter die Bildschicht drang, jedoch in eine andere Richtung floss als gewollt. Das unterstreicht die Problematik der Festigung und zeigt erneut, wie wichtig eine Kontrollmöglichkeit ist.

5 Zweite Testreihe an objektangepassten Prüfkörpern

Es wurde eine weitere Testreihe mit Prüfkörpern angelegt, die im Aufbau als auch von den verwendeten Materialien her dem originalen Gemälde nahekommt. Dieses Vorgehen ermöglicht eine gezielte Vorbereitung auf die Messungen am Original und ist Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse. Auf diese Weise konnte an Referenzmaterialien getestet werden, wie sich die Strahlung gegenüber den unterschiedlichsten Pigmenten als auch den Blattmetallaufgaben verhalten wird und wie sich der Festigungsbedarf als auch der Erfolg am Gemälde nachweisen lässt.

5.1 Methodik und Vorgehen

Der Probenaufbau lehnt an den stratigrafischen Aufbau des Holztafelbildes an: hölzerner Träger, Gewebeunterklebung, Grundierung, Malschicht. Zur Imitation von laminaren Schichtstörungen (Hohlstellen und Abhebungen) sind Holz, Gewebe und Malschicht lediglich punktuell miteinander verbunden. Die Malschicht wurde mit einem Ei-Tempera-Bindemittel angerieben. Die verwendeten Pigmente entsprechen der Palette des 15. Jahrhunderts, dem Zeitraum, in den auch das Gemälde datiert wird (Abb. 32 und Abb. 33).



Abb. 32 Aufsicht des Prüfkörpers mit verschiedenen Pigmenten und Blattmetallaufgaben.

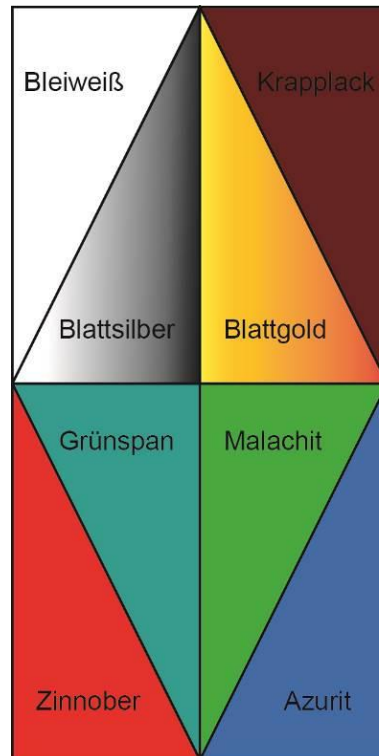


Abb. 33 Übersicht zu den verwendeten Materialien; alle Pigmente wurden mit einer Ei-Tempera angerührt.

Es wurden Vor- und Nachzustandsmessungen durchgeführt. Gefestigt wurde in diesem Fall mit 7%igem Störleim in demineralisiertem Wasser, welcher nach dem Vornetzen mit der Spritze appliziert wurde.

5.2 Ergebnisse

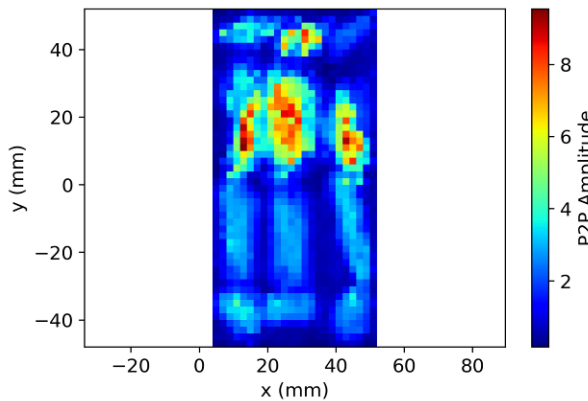


Abb. 34 P2P-AmplitudePlot, Vorzustand, ungefestigt.

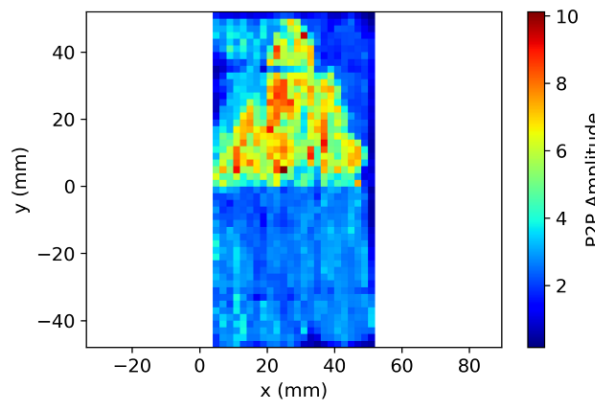


Abb. 35 P2P-AmplitudePlot, Nachzustand, gefestigt.

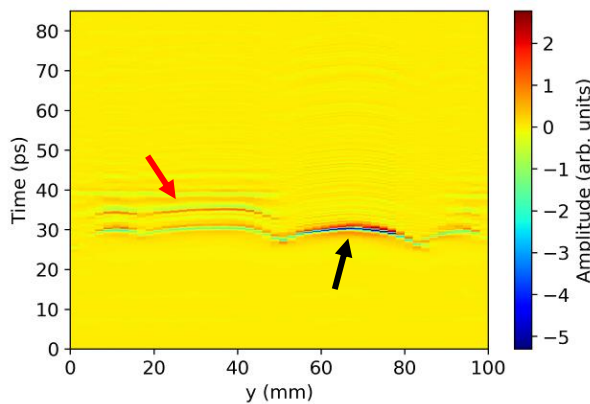


Abb. 36 B-Scan objektangepasster Prüfkörper, Vorzustand, $x=18$ mm, Hohlraum, Bildträger (roter Pfeil) sowie eine starke Reflexion durch die Metallauflege (schwarzer Pfeil) sind erkennbar.

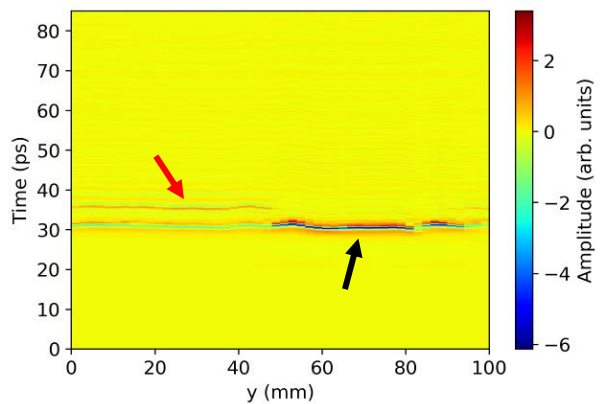


Abb. 37 B-Scan objektangepasster Prüfkörper, Nachzustand, $x=18$ mm, die Bildschicht wurde niedergelegt, es sind keine Reflexionen vom Holz erkennbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass in den P2P Images als auch in den B-Scans die Blattmetallauflagen sehr deutlichen zu sehen sind (Abb. 34 und Abb. 35) und dass kaum Informationsgehalt aus den darunterliegenden Schichten vorhanden ist (Abb. 36 und Abb. 37). In den P2P Images zeigt sich jedoch, dass die sehr heterogenen Reflexionen aus dem Vorzustand durch die Festigung gleichmäßiger geworden sind. Wo zuvor viele Bereiche geringe Reflektivität zeigten, ist nun eine konstantere Reflektivität über denselben Probenteilen zu sehen. Das hängt vor allem mit der Niederlegung der Bildschicht zusammen, wie aus den B-Scans des Vor- und Nachzustandes hervorgeht. Dort kann auch der Festigungserfolg durch die fehlende Reflexion des Holzes im Nachzustand bewiesen werden.

6 Messung am Gemälde

Ursprünglich geplant und im Projektantrag genannt waren Messungen am Gemälde von Gustave Courbet „Jagdfrühstück“ (207 x 325 cm) aus dem Wallraf- Richartz Museum & Fondation Corboud in Köln. Dieses zu den Hauptwerken des Museums gehörende Gemälde zeigt eine umfassende, bisher nicht untersuchte und verstandene anthropogen verursachte Blasenbildung. Im Projektfortschritt stellte sich heraus, dass diese Schadengeometrie zu extrem für die Geräte ist, die in diesem Projekt zum Einsatz kommen sollten. Andererseits stellt die Blasenbildung eine zu spezifische Schichtstörung dar. Im Rahmen des Projektes untersucht werden sollte vielmehr flächige laminare Störungen, die visuell nicht sofort erkannt werden können und daher für die Schadensdiagnostik von besonderer Relevanz sind. Das neue Objekt (Abb. 38) befindet sich im Germanischen Nationalmuseum (Inv. Nr.: Gm 5) in Nürnberg und trägt den Titel „Die Apostel Philippus, Andreas, Matthias, Thomas“ (57,5 x 69,5 x 1,5 cm). Der unbekannte Maler wird mit dem Notnamen „Meister von St. Laurenz“ geführt. Kunsttechnologische und kunsthistorische Untersuchungen konnten eine Werkgruppe identifizieren, die sich in den Kreis der Altkölner Malerei um Stefan Lochner oder dem „Meister der heiligen Veronika“ einreicht. Das von vermutlich 1410/25 stammende Retabelfragment ist eine Dauerleihgabe der Bayerischen Staatsgemäldesammlung, München/ Wittelsbacher Ausgleichsfonds (WAF 455) und ein zentrales Exponat der Mittelalter-Abteilung des Museums (GRIMBERG, WATERMAN 2021). Das Holztafelgemälde reagiert sehr empfindlich auf Klimaschwankungen und zeigt wiederkehrende Bildschichtabhebungen und eine gut dokumentierte Restaurierungsgeschichte mit wiederholten Festigungsmaßnahmen. (Abb. 43). Um dem Problem zu begegnen wurden bisher mit wechselndem Erfolg verschiedenste Festigungsmittel verwendet. Dabei sind immer wieder nah beieinanderliegende Stellen betroffen und zeigen Abhebungen der Bildschicht sowie dachförmig aufstehende Bildschichtschollen. Als Gründe werden sowohl die klimatischen Bedingungen in dem alten Museumsteil genannt als auch die starken Eingriffe in die Konstruktion des Gemäldes in der Vergangenheit, was zu Spannungen im Gefüge führt. Aktuell (Stand Sommer 2020) zeigte sich wieder ein Festigungsbedarf (Abb. 44). Die Schichtentrennungen waren sowohl zwischen einer Gewebeunterklebung und dem hölzernen Träger als auch zwischen der Bildschicht und der Gewebeunterklebung vorhanden. Es eignete sich daher sehr gut, um einerseits die diagnostischen Möglichkeiten der THz-Strahlung zu zeigen, als auch den Erfolg einer Festigungsmaßnahme mit dem hier vorgestellten Verfahren zu überprüfen.



Gm 5 © Germanisches Nationalmuseum, Foto: Georg Janßen

Abb. 38 "Die vier Apostel Philippus, Andreas, Matthias, Thomas", Meister von St. Laurenz, Gesamtansicht. Germanisches Nationalmuseum (Gm 5), Dauerleihgabe der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen/ Wittelsbacher Ausgleichsfonds (WAF 455).

6.1 Methodik und Vorgehen

Wie bei den Prüfkörpern soll auch hier im Vorfeld der Festigungsbedarf ermittelt werden, um im Anschluss daran den Festigungserfolg kontrollieren zu können. Der Vorteil der THz-Strahlung ist, dass das Equipment transportabel ist und es keiner aufwendigen Strahlenschutzmaßnahmen bedarf. So konnte das Gemälde vor Ort im Museum auf einer Staffelei stehend gemessen werden. Das Gemälde musste in mehrere Abschnitte eingeteilt werden, da die Reichweite der Positionseinheiten des Messsystems nicht ausreichend war, um das Objekt als Ganzes zu vermessen. Das Messsystem wurde relativ zu dem Objekt repositioniert, um die einzelnen Objektabschnitte vermessen zu können. Bei der Unterteilung des Objektes wurde auch auf die zeitlich beschränkte Zugänglichkeit zum Objekt geachtet, damit diese

Zeiten optimal ausgenutzt werden konnten. Insgesamt wurden über 48000 Messpunkte in einer Zeit von 50 Stunden gemessen.

Das Gemälde wurde in 3 mm Schritten abgescannt. Auf der X-Achse können somit auf einer Länge von 67,5 cm 225 Y-Schnitte und auf der Y-Achse auf einer Länge von 56,1 cm 187 X-Schnitte (B-Scans) erstellt werden. Zusätzlich wurde ein kleinerer Bereich (36 x 46 mm) ausgewählt und mit einer Schrittgröße von 1 mm abgescannt.



Abb. 39 Der Terahertz-Messkopf bei der Messung am Gemälde.

6.2 Ergebnisse

Wie bei den Prüfkörpern, können auch zur Auswertung der Gemäldemessungen verschiedene Scans herangezogen werden. Für den Vorzustand allein liegt ein Z-Scan mit den Reflexionsintensitäten (Abb. 40) vor sowie die B-Scans der x- und y- Achse.

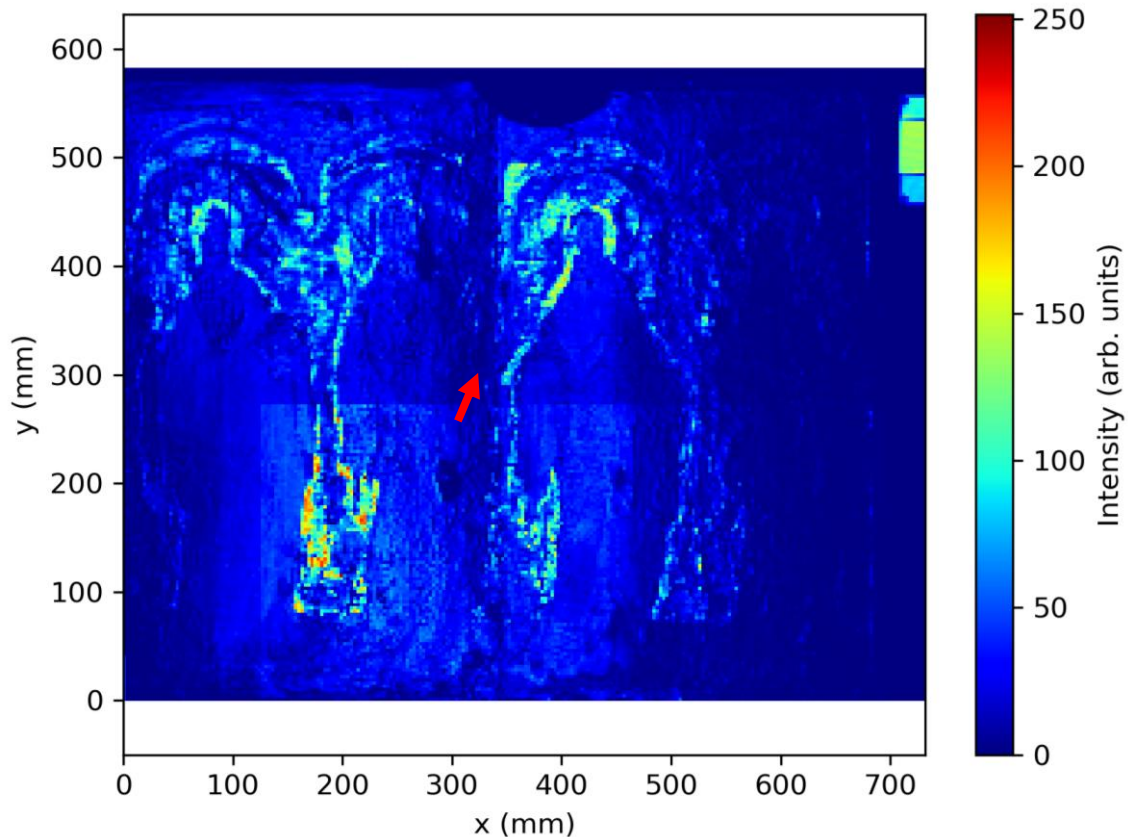


Abb. 40 THz Z-Scan. Dargestellt ist die Intensität der Reflexion. Dunkelblau ist keine und rot eine starke Reflexion. Der rote Pfeil zeigt einen größeren Bereich mit aufstehender Bildschicht, der zusätzlich im Detail gescannt wurde.

Der Z-Scan (Abb. 40) bietet bereits eine Übersicht über auffällige Bereiche. In den Randbereichen links, oben und unten vom Bild wurden 1-3 Zeilen außerhalb des Bildes gemessen, um sicher zu sein, alles zu erfassen. Am rechten Rand ist dieser Bereich noch größer. Hier ist neben der Luft auch ein Metallblock (grün-blau) sichtbar, der als Referenz dient. Dort, wo weniger Reflexionen zu sehen sind (dunkelblau) kann abgeleitet werden, dass sich an diesen Stellen Unebenheiten befinden. Wenn die Oberfläche nicht orthogonal zur Strahlung ist, wird diese nicht direkt zurück zu dem Detektor reflektiert und kann nicht wieder komplett detektiert werden. Das ist auch der Grund, warum auf dem Bild zur rechten Seite hin immer weniger zu erkennen ist. Durch die starke Verwölbung der gesamten Tafel wird die Strahlung zu stark abgelenkt. Die im restlichen Z-Scan sichtbaren Stellen mit geringer Reflexion sind in einigen Fällen auch im Streiflicht mit dem bloßen Auge zu sehen. Des Weiteren ist im oberen Randbereich mittig ein großer Bereich mit wenig Reflexion zu sehen. Dieser stammt von der Halterung der Staffelei. In Abb. 41 wurde zum einfacheren Vergleich das VIS Foto des Objektes auf das THz-Image gelegt.



Abb. 41 VIS Foto wurde über THz-Image gelegt, um einzelne Bereiche direkt vergleichen zu können.

Für die erweiterte Auswertung unter Betrachtung der B-Scans wurde eigens ein Graphical User Interface (GUI) programmiert (Abb. 42), was es ermöglicht, die Schnitte effektiver auszuwerten. Es beinhaltet den Z-Scan zur Übersicht mit Hilfslinien zur Verortung der X- und Y-Schnitte, die auf Klicken in die Übersicht hin angezeigt werden. Zusätzliche Einstellungen wie bspw. das Eingrenzen der X-, Y- und Z-Achse (hier die Zeitachse des THz-Signals) oder des Frequenzbereichs sind möglich. So lassen sich gezielt Auffälligkeiten ansteuern und betrachten. Das beschleunigt die Auswertung sowie den späteren Vergleich mit den Nachzustandsschnitten.

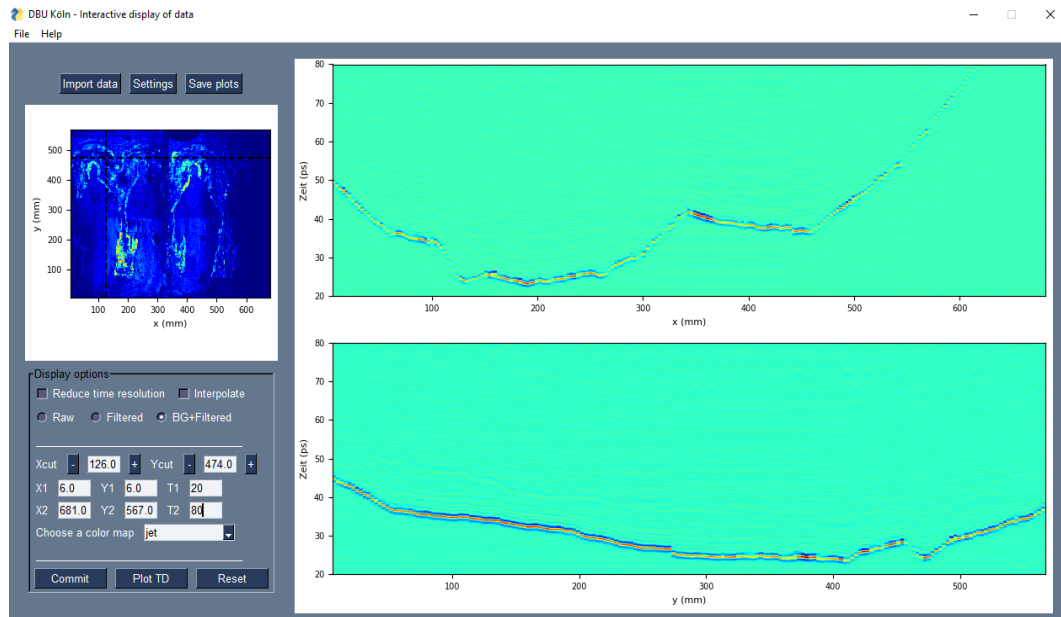


Abb. 42 GUI zur Unterstützung der Auswertung.

Der Kriterienkatalog zur großen Testreihe soll bei der Auswertung der Gemäldescans als Grundlage und Orientierung dienen. Bei der Sichtung der B-Scans fällt schnell auf, dass die im Katalog erwähnten Hinweise zum Festigungsbedarf hier nur vereinzelt und sehr schwer zu sehen sind: In den B-Scans der Prüfkörper waren neben den Reflexionen der Bildschicht im ungefestigten Zustand vereinzelt die Reflexion des Trägers zu sehen. Am Gemälde scheint es zunächst nur eine Schicht zu geben, die die Strahlung reflektiert. Durch die Länge der Schnitte müssen diese daher beschnitten und auf der Zeitachse gestreckt werden, um Auffälligkeiten in der Bildschicht überhaupt wahrnehmen zu können. Dadurch werden eventuelle Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche stark überhöht dargestellt, was geringfügig irritiert. Auf diese Weise wird deutlich, dass es auch beim Gemälde vereinzelt Reflexionen vom Träger gibt (Tabelle IV), die auf einen Festigungsbedarf an dieser Stelle hindeuten. Genauer untersuchte Bereiche befinden sich im Anhang unter Θ . Auswertungstabellen Gemälde (Tabellen II-IX).

Wenn man sich, wie eingangs anhand des Z-Scans beschrieben, einen Bereich mit weniger Reflexionen anschaut zeigt sich, dass auch im B-Scan (Tabelle II) an dieser Stelle Informationen fehlen, was auf eine aufstehende Bildschicht zurückzuführen ist und die Strahlung deswegen nicht in die Richtung des Detektors reflektiert wurde. Somit sind bereits in der Übersicht (als auch mit bloßem Auge) Bereiche deutlich erkennbar, die keinen Kontakt mehr zum Bildträger besitzen und Festigungsbedarf aufweisen. Neben diesen sind auch andere Phänomene in den B-Scans zu beobachten: Da in vielen Bereichen unter der Malerei noch eine intakte Blattmetallaufgabe vorhanden ist, erschwert diese durch die starken Reflexionen die Interpretation. Sie verhindern einen Informationsgewinn über darunter liegende Schichten und machen eine Aussage über Ablösungen unmöglich (Tabelle VII). Darüber hinaus scheint

es in manchen Bereich so, als ob die Malschicht, welche auf der Blattmetallaufgabe liegt, sich von dem Blattmetall abhebt und sich zwischen den Schichten ein Hohlraum gebildet hat (Tabelle III, Tabelle V, Tabelle IX). Sich hier auf einen Festigungsbedarf festzulegen wäre falsch. Die Scans sehen sehr uneindeutig aus, weshalb an dieser Stelle auf jeden Fall ein Abgleich mit dem Objekt erfolgen muss. Das ist ein Beispiel dafür, dass es bisher an Erfahrung mangelt, die Daten korrekt interpretieren zu können.

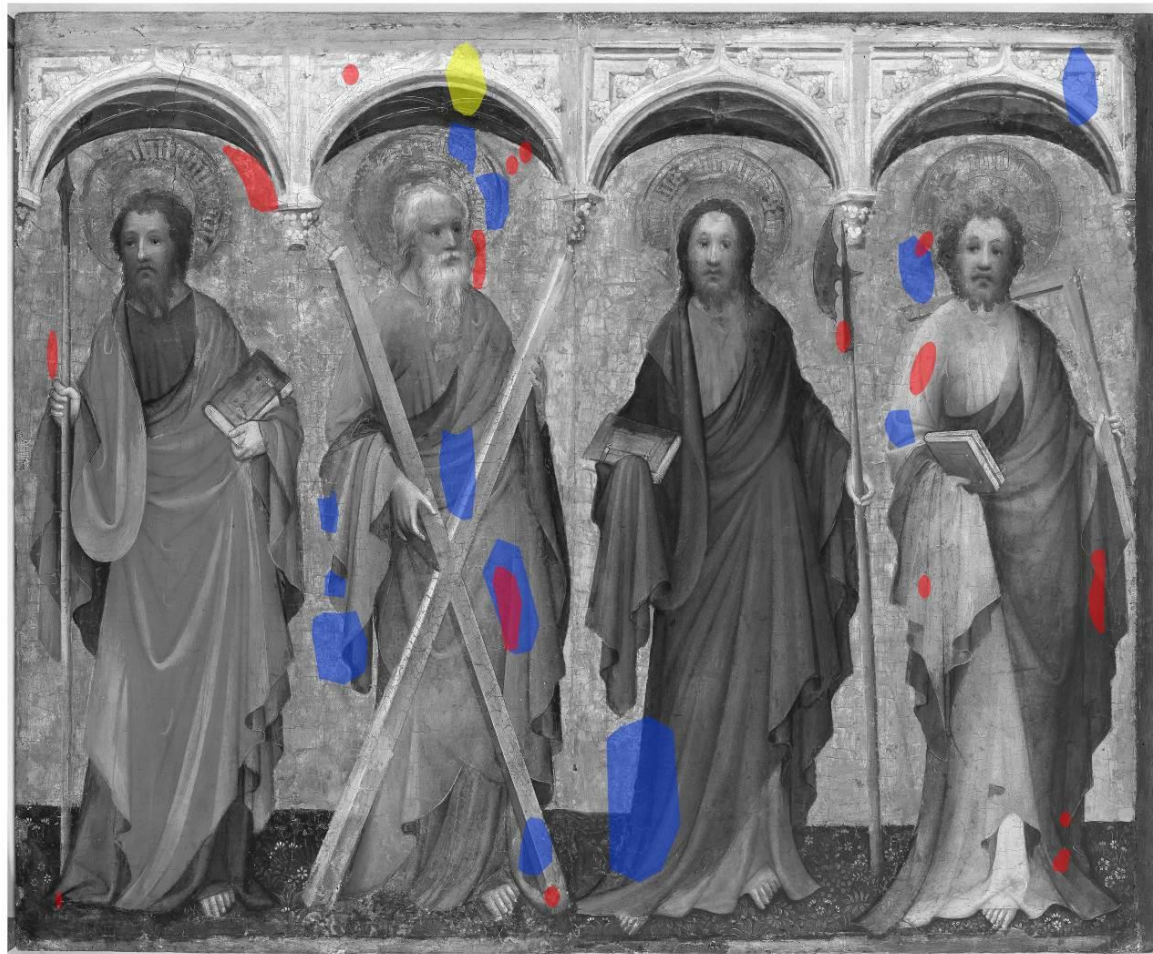
Des Weiteren gibt es auch Scans, die vermutlich eine sich ablösende Bildschicht zeigen (Tabelle VI). Hier sind scheinbar große Zwischenräume zwischen den einzelnen Reflexionen zu beobachten. Jedoch sind die Reflexionen teilweise nicht deutlich vorhanden, weshalb in diesem Bereich ebenfalls ein nicht eindeutiger Zustand vorherrscht.

Wie bei den Prüfkörpern, gibt es beim Gemälde ebenfalls Scans, die eine Mischung zeigen (Tabelle VIII). Zum einen sind starke Reflexionen der Blattmetallaufgabe, fehlende Reflexionen der aufstehenden Bildschicht, als auch Hohlstellen zu sehen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde der Versuch unternommen, eine Kartierung des Festigungsbedarfes zu erstellen, um einerseits einen Überblick über die Quantität zu erhalten, andererseits lässt sich dieser somit sehr gut mit den tatsächlich gefestigten Bereichen vergleichen. Eine weitere Orientierung bietet die Kartierung der bereits in früheren Maßnahmen gefestigten Bereiche aus der Restaurierungsdokumentation (Abb. 43). Da das Gemälde immer wieder einen Festigungsbedarf aufwies, könnten bereits behandelte Bereiche oder deren Randregionen nun wieder betroffen sein.

Wenn man die Kartierungen betrachtet (Abb. 43, Abb. 44, Abb. 45) fällt auf, dass viele Bereiche prinzipiell übereinstimmen, auch wenn sie sich in der Größe unterscheiden. In den Nimben der Apostel Philippus und Andreas besteht beispielsweise ein umfangreicher Festigungsbedarf, der in der THz-Kartierung als auch in der aktuellen Zustandskartierung zu sehen ist. Hier sind vor allem Abhebungen zu finden, die auch mit dem bloßen Auge erkennbar waren. Was sich unterscheidet, sind die vielen kleinen Abhebungen im Hintergrund und teils in den Gewändern. Hier zeigt der Vergleich mit der Zustandskartierung der vorigen Festigungsmaßnahmen, dass diese Bereiche zum Teil schon einmal betroffen waren. Das kann einerseits bedeuten, dass sich in diesem Bereich wieder etwas gelöst hat oder andererseits zum damaligen Zeitpunkt keine ausreichende Festigung stattgefunden hat bzw. dass das Festigungsmittel nicht überall hin drang. Die THz-Kartierung erlaubt leider keinen Vergleich im Bereich des Thomas' (rechte Seite des Gemäldes), da aufgrund der Verwölbung der Tafel keine verlässlichen Informationen vorliegen.

Vergleichende Zustandskartierung



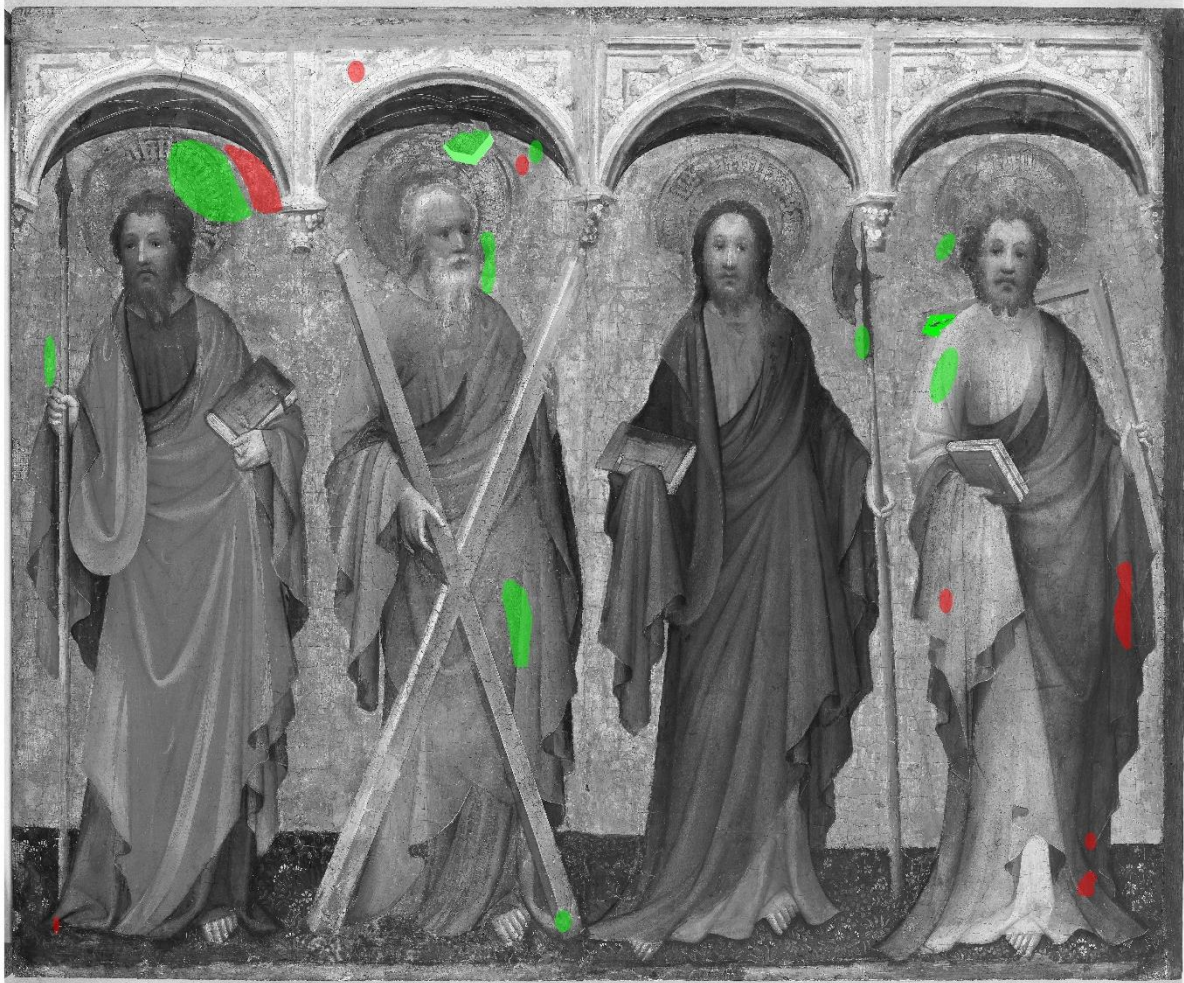
■ aufstehende Bildschicht vor 1993

■ aufstehende Bildschicht 2018

■ aufstehende Bildschicht 2019

Abb. 43 Vergleichende Zustandskartierungen der Vergangenheit vor den Festigungsmaßnahmen.

Zustandskartierung Festigung Okt. 2020



 gefestigte Bereiche


 geschlossene, nicht zu festigende Bereiche

Abb. 44 Aktuelle Zustandskartierung.

Zustandskartierung mittels THz Scans vor der Festigung



Bereiche mit aufstehender
Bildschicht, Hohlräumen
oder anderen
Auffälligkeiten



Bereiche mit unklaren
Auffälligkeiten

Abb. 45 Zustandskartierung mit Hilfe der THz Scans.

Der Restaurator hat die Festigung zeitnah nach den Messungen ohne die Ergebnisse der THz Bilder durchgeführt. Gefestigt wurde mit 3%igem Störleim und mittels Pinsel, bei größeren Abhebungen wurde auch 5%iger Störleim verwendet.

Es wurden vor allem diese Bereiche gefestigt, die Ablösungen der Bildschicht zeigten und wo ein guter Zugang mit einem Pinsel zum Einbringen des Festigungsmittels möglich war. Dort ließ sich eine Niederlegung leicht umsetzen. Andere Bereiche, die sich zwar aufstellten, aber stabil wirkten, weil sich nicht

nur die geschlossene Bildschicht ablöste, sondern ebenfalls die Gewebekaschierung, wurden nicht gefestigt. Stellenweise war ein Zugang mit dem Pinsel auch nicht möglich, ein Eingriff durch ein Loch mit einer Kanüle sollte vermieden werden (Abb. 44).

Die endgültigen Ergebnisse, d.h. Messungen nach der Restaurierung liegen derzeit leider noch nicht vor und können demzufolge in diesem Bericht auch nicht diskutiert werden. Die Messungen des Nachzustandes und deren Auswertungen konnten aufgrund der Reisebeschränkungen durch die Coronavirus-Pandemie zum Ende der Projektlaufzeit nicht stattfinden. Sie werden zum nächstmöglichen Zeitpunkt nachgeholt und anschließend publiziert.

Mit dem Wissen der THz-Auswertung sollte das Gemälde vor den Nachzustandsmessungen untersucht werden, um Vergleiche zu ziehen und eventuell weitere Bereiche festigen zu können. Spätestens sollte dies jedoch nach der zweiten Messung erfolgen. Hier würde der Vergleich auch zeigen, ob die in Frage kommenden Bereiche der THz-Kartierung immer noch einen Festigungsbedarf zeigen oder ob die Bildschicht durch die durchgeführte Festigung bereits niedergelegt werden konnte.

7 Fazit

Auch wenn durch die Umstände der Pandemie die letzte Projektphase nicht vollständig abgeschlossen werden konnte, kann das Projekt als erfolgreich bezeichnet werden:

Die Messdaten zu einzelnen Materialien wurden in einer Datenbank zusammengeführt. Somit konnten nicht nur deren Terahertz-Eigenschaften ermittelt, sondern auch im Hinblick auf die Proben und das Gemälde ihre Einflüsse abgeschätzt werden. Ferner ist es möglich, zukünftig auf die gewonnenen Daten zurückzugreifen.

Die Hohlraumproblematik konnte durch eine sich ablösende Bildschicht mit Hilfe der Prüfkörper sehr gut und reproduzierbar simuliert werden, wodurch eine Auswertung und ein Vergleich der THz und μ CT Ergebnisse möglich war. Mit ihnen konnten Erkenntnisse gewonnen werden, in welcher Weise sich der Festigungsbedarf äußert und wie eine erfolgreich durchgeführte Festigung erkannt werden kann bzw. wie sich im Gegenzug eine nicht erfolgreiche Festigung zeigt. Das sind wichtige Grundlagen nicht nur für die darauffolgenden Messungen am Objekt, sondern auch für weitere Forschungsaktivitäten in diesem Bereich.

Die Echtzeitüberwachung während der Festigung ist ebenfalls sehr erfolgreich gewesen. Das unterstreicht die Einsatzmöglichkeiten der THz-Strahlung und bietet einen Erkenntnisgewinn, den bisher keine andere Methode hat. Diese Besonderheit bietet viel Potential und ermöglicht Restauratoren genaue Einblicke und ein gezieltes Vorgehen bei der Bildschichtfestigung.

Am Gemälde waren die Messung als auch die Auswertung komplizierter, wie durch die Verwölbung der Tafel, die Blattmetallauflagen sowie den heterogenen Zustand auch zu erwarten war. Dennoch sind die Daten gut interpretierbar. Das wird durch die Übereinstimmung mit den aktuell vom Restaurator gefestigten als auch mit den in der Vergangenheit bearbeiteten Bereiche bewiesen. Jedoch werden erst die nach Projektabschluss geplanten Nachzustandsmessungen endgültige Sicherheit darüber liefern, inwieweit sich der Zustand der Bildschicht durch die Festigung verändert hat, und inwieweit die THz-Untersuchung für die detaillierte Zustandskontrolle greift; in welchem Umfang und wo genau. Dieses Projekt hat eindrucksvoll gezeigt, dass sich die THz-Strahlung prinzipiell zur Kontrolle der Bildschichtfestigung eignet. Es bedarf weiterer Untersuchungen, Erfahrungen und Entwicklung, um die THz-Messtechnik zu einer standardisierten Untersuchungsmethode weiter zu entwickeln. Nach den Messungen an den Prüfkörpern wird deutlich, dass vor allem der Einsatz an hölzernen Bildträgern in Frage kommt. Bei Gemälden auf textilem Bildträger sind die Messungen durch die unregelmäßige Oberfläche des Gewebes in der Regel zu diffus, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

An dieser Stelle ist einschränkend zu formulieren, dass der apparative Aufwand und die Dauer der Messungen noch nicht geeignet sind, um dieses Verfahren zu einem Standardverfahren der Gemäldeuntersuchung zu machen. Insbesondere bei einer wünschenswerten hohen Auflösung der Messpunkte steigt die Dauer der Messungen stark. Hier ist vor allen eine Weiterentwicklung der Geräte notwendig. Bisher lassen sich Messungen dieser Art nur in der Zusammenarbeit von THz-Physikern und Restauratoren durchführen und auswerten. Für eine regelhafte Vermessung und Zustandskontrolle im Kontext der Gemälderestaurierung ist weitere Entwicklungsarbeit notwendig, einerseits auf der Geräteseite und andererseits bei der Auswertungssoftware.

8 Literaturverzeichnis

STÜBLING ET AL. 2017

E. Stübling, Y. Bauckhage, E. Jelli, B. Fischer, B. Globisch, M. Schell, A. Heinrich, J. C. Balzer, M. Koch: A THz Tomography System for Arbitrarily Shaped Samples. In: *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* 38(10), 2017, S. 1179–1182.

ADAM ET AL. 2009

Aurèle Adam, Paul Planken, Sabrina Meloni, Joris Dik: TeraHertz imaging of hidden paint layers on canvas. In: *Optics Express* 17, 2009, S. 3407-3416.

BENDADA ET AL. 2015

A. Bendada, S. Sfarra, C. Ibarra-Castandéo, M. Akhloufi, J.-P. Caumes, C. Pradere, J.-C. Batsale, X. Mالدague: Subsurface imaging for panel paintings inspection: A comparative study of the ultraviolet, the visible, the infrared and the terahertz spectra. In: *Opto-Electronics Review* 23, 2015, S. 88-99.

FABRE ET AL. 2017

M. Fabre, R. Durand, L. Bassel, B. Recur, H. Balacey, J. Bou Sleiman, J.-B. Perraud, P. Mounaix: 2D and 3D Terahertz Imaging and X-Rays CT for Sigillography Study. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 38, S. 483-494.

FUKUNAGA, KOHDZUMA 2016

Kaori Fukunaga, Yohsei Kohdzuma: THz Pulsed Time Domain Imaging Applied to Museum Objects and its Comparison with other Frequency Regions. 19th World Conference on Non-Destructive Testing. München 13.-17-7-2016, Preprints, nicht paginiert.

GOMEZ-SEPULVEDA ET AL. 2017

A. M. Gomez-Sepulveda, A. I. Hernandez-Serrano, R. Radpour, C. L. Koch-Dandolo, S. C. Rojas-Landeros, L. F. Ascencio-Rojas, Alvaro Zarate, Gerardo Hernandez, R. C. Gonzalez-Tirado, M. Insaurralde-Caballero, E. Castro-Camus: History of Mexican Easel Paintings from an Altarpiece Revealed by Non-invasive Terahertz Time-Domain Imaging. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 38, 2017, S. 403-412.

KOCH-DANDOLO ET AL. 2018

Corinna L. Koch-Dandolo, Gilda María Pasco Saldaña, Mirta Asunción, Arturo Ignacio Hernández-Serrano, Alejandro Mesa Orozco, Joselyn Alvarado Calderón, Melba Samara Calderón Zárate, Karen Luna González, Eunice Corazón Peralta de Dios, Gerardo Hernández Rosales, Enrique Castro-Camus: Terahertz Time-Domain Imaging to Guide a Conservation Intervention on a Stratified Easel Painting. In: *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves* 29, 2018, S. 773-784.

VIEWEG ET AL. 2014

N. Vieweg, F. Rettich, A. Deninger, H. Roehle, R. Dietz, T. Göbel, M. Schell: Terahertz-time domain spectrometer with 90 dB peak dynamic range. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 35(10), 2014, S. 823–832. doi:10.1007/s10762-014-0085-9.

STÜBLING ET AL. 2017

E. Stübling, Y. Bauckhage, E. Jelli, B. Fischer, B. Globisch, M. Schell, A. Heinrich, J. C. Balzer, M. Koch: A THz Tomography System for Arbitrarily Shaped Samples. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 38(10), 2017, S. 1179–1182. doi:10.1007/s10762-017-0415-9.

GRIMBERG, WATERMAN 2021

Sarah Grimberg, Joshua Waterman: Kat. Nr. 2: Meister von St. Laurenz: Die Apostel Philippus, Andreas, Matthias und Thomas. In: Die Gemälde des Spätmittelalters im Germanischen Nationalmuseum. Band 2: Der Westen Köln, Niederlande, Westfalen, Mittelrhein, Oberrhein, Bodensee und Südwestdeutschland. Hrg. Daniel Hess, Katja von Baum, Benno Baumbauer. Regensburg 2021 (in Vorbereitung).

IWANICKA ET AL. 2011

Magdalena Iwanicka, Ewa A. Kwiatkowska, Marcin Sylwestrzak, Piotr Targowski: Application of optical coherence tomography (OCT) for real time monitoring of consolidation of the paint layer in Hinterglasmalerei objects. In: O3A: Optics for Arts, Architecture and Archaeology III. SPIE- the International Society for Optical Engineering. München 25.-26.5.2011. Preprints, nicht paginiert.

KOCH-DANDOLO ET AL. 2017

Corinna L. Koch-Dandolo, A. Cosentino, and Peter Uhd Jepsen: Inspection of panel paintings beneath gilded finishes using terahertz time-domain imaging. In: Studies in Conservation 60, 2017, S.159–S166.

KOCH-DANDOLO ET AL. 2016

Corinna L. Koch-Dandolo, Marcello Picollo, Constanza Cucci, Peter Uhd Jepsen: Non-invasive Florentine Renaissance Panel Painting Replica Structures Investigation by Using Terahertz Time-Domain Imaging (THz-TDI) Technique. In: Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves 37, 2016, S. 1148-1156.

KRIEGER 2003

Ebba Krieger: Die Überprüfung des Eindringverhaltens ausgewählter Kunstharze bei insektengeschädigtem Holz mit Hilfe der Computertomografie. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 2003/ 2, S.265-275.

PALMBACH 2012

Cornelius Palmbach: Lock-In-Thermographie - Anwendungsmöglichkeiten eines berührungslosen, bildgebenden Untersuchungsverfahrens in der Gemäldekonservierung. Hochschule der bildenden Künste Bern 2012.

SOPPA ET AL. 2013

Karolina Soppa, Tilly Laaser, Christoph Krekel: Lokalisierung von Konsolidierungsmitteln in Gemälden durch Fluoreszenzmarkierung. Teil 1: Einführung in die Verfahrenstechnik und Anwendungsbeispiele bei aufstehender Malschicht auf textilem Bildträger. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 2/2013, S. 195-217.

STAATS ET AL. 2021

N. Staats, E. Stübling, H. Portsteffen, M. Koch: Investigations into the Application of Terahertz Radiation as a Control Possibility for Paint Layer Consolidations. In: Studies in Conservation 66/2, 2021, S. 79-89. DOI: 10.1080/00393630.2020.1807789.

9 Anhang

a. Bildmaterial der Datenbank

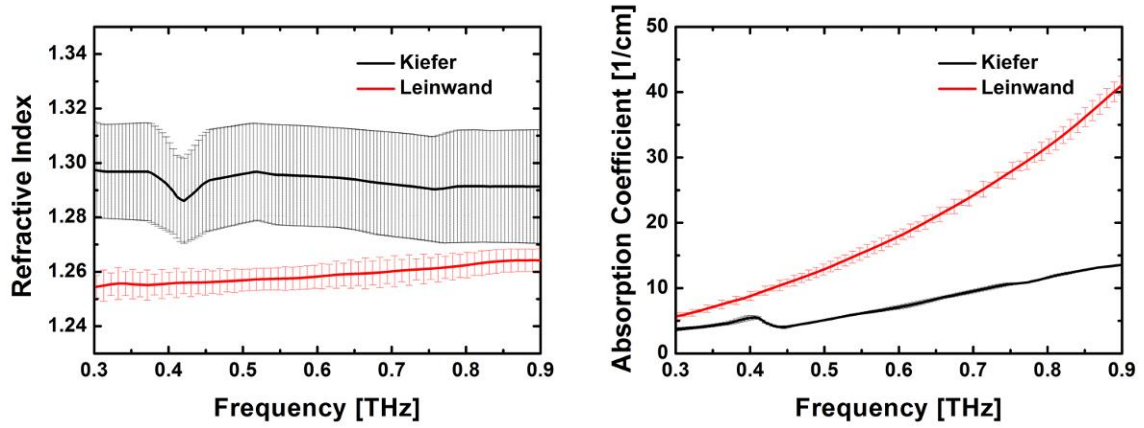


Abb. 46 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der für den Testkörper geplanten Trägerschichten im THz-Bereich.

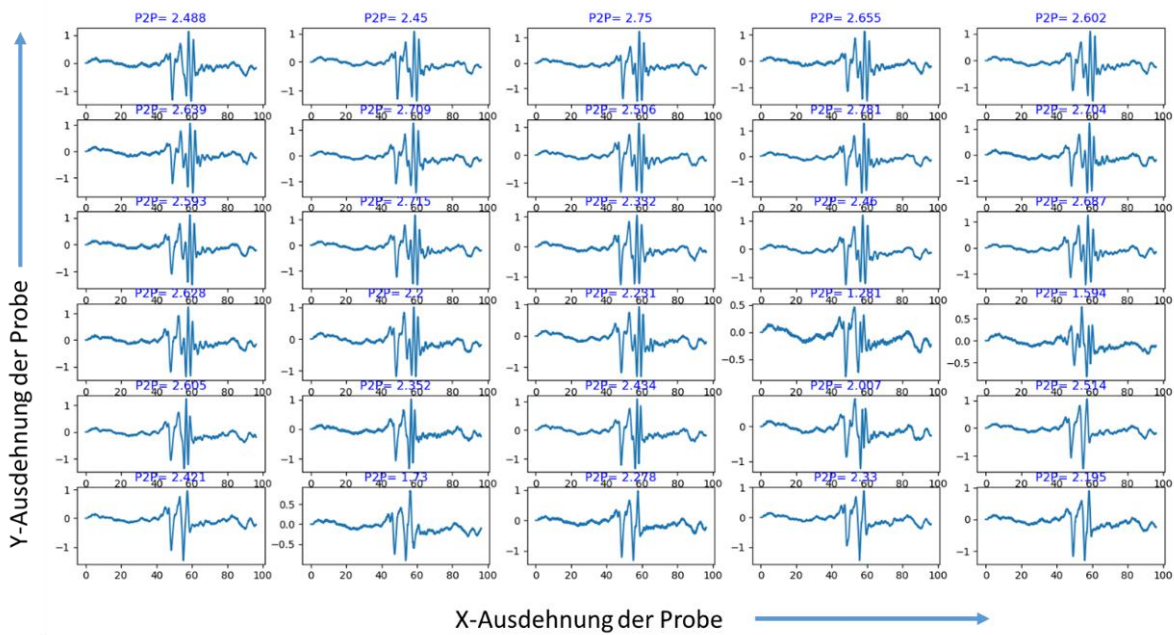


Abb. 47 Am textilen Bildträger reflektiertes THz-Signal an verschiedenen räumlichen Messpositionen.

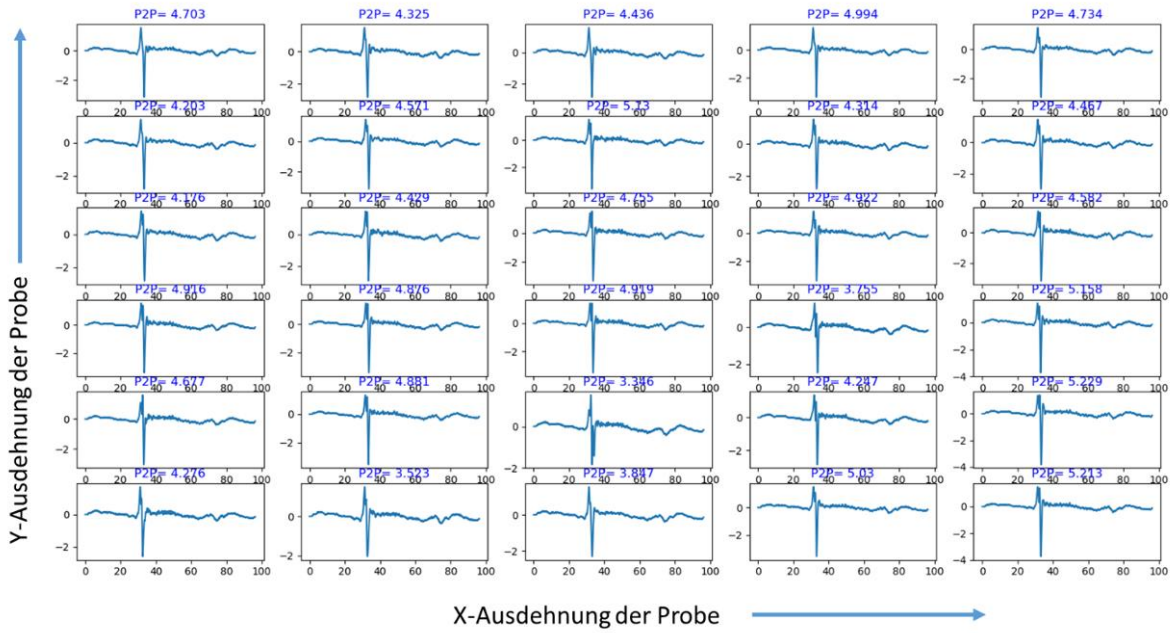


Abb. 48 Am hölzernen Bildträger reflektiertes THz-Signal an verschiedenen räumlichen Messpositionen.

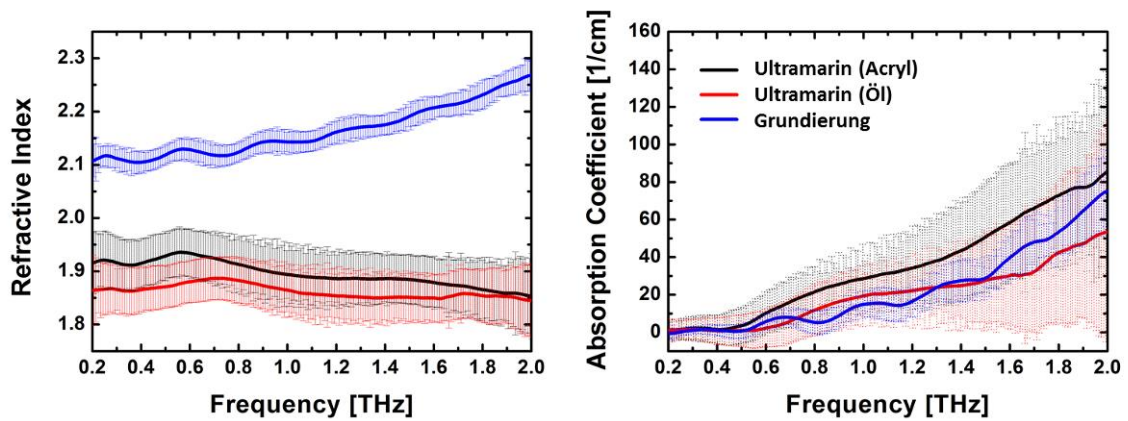


Abb. 49 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der für den Testkörper geplanten Grundierungs- und Malschichten im THz-Bereich.

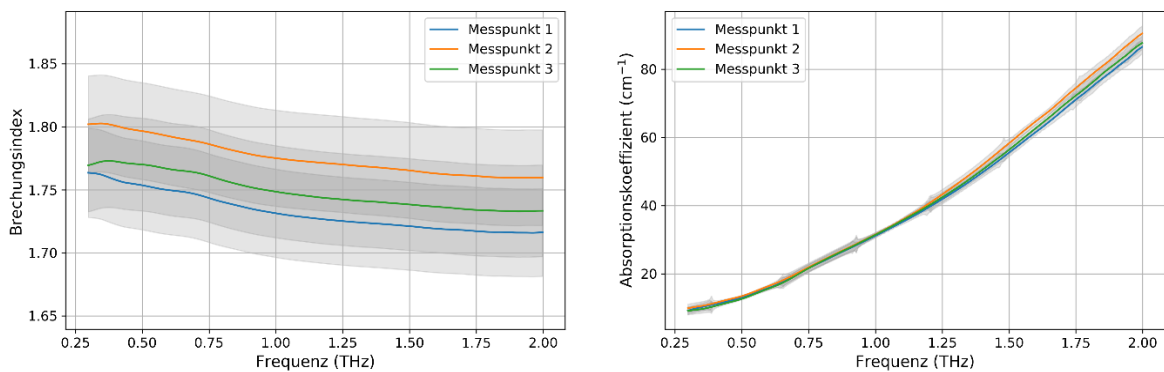


Abb. 50 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient der an drei Stellen vermessenen Ultramarin (Tempera)-Probe.

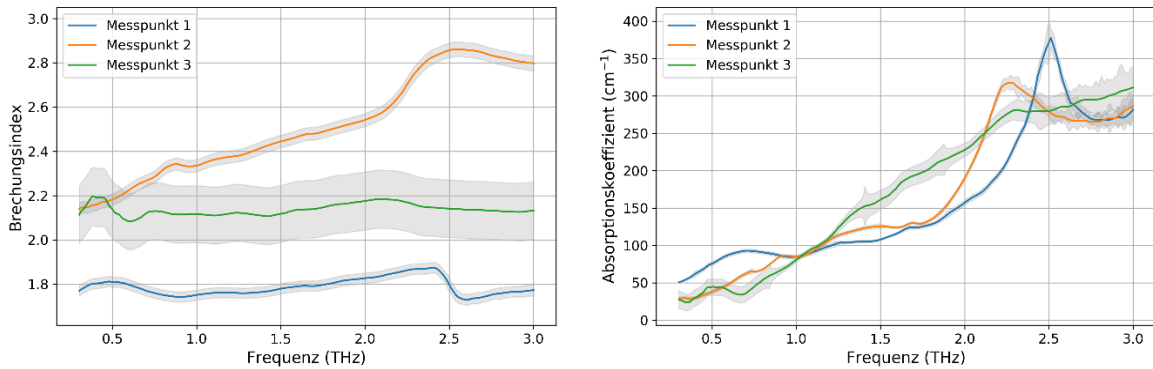


Abb. 51 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Bleiweiß gemessen an drei Stellen der Probe.

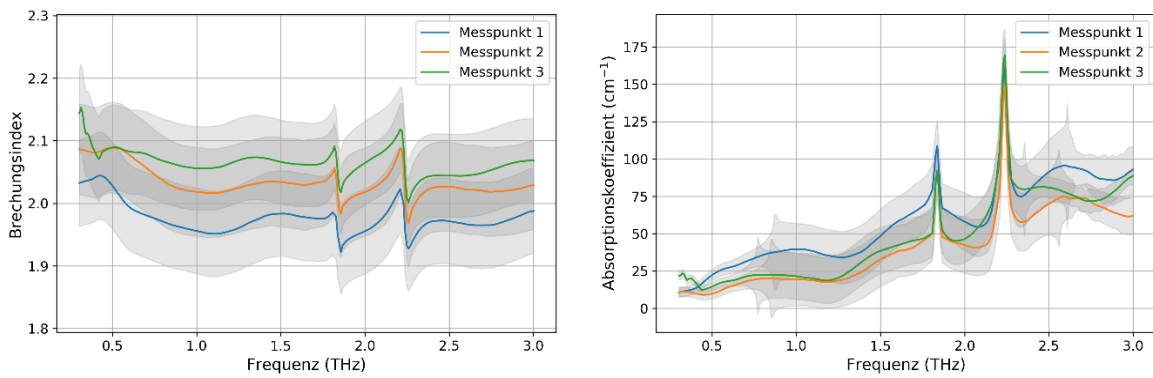


Abb. 52 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Azurit gemessen an drei Stellen der Probe.

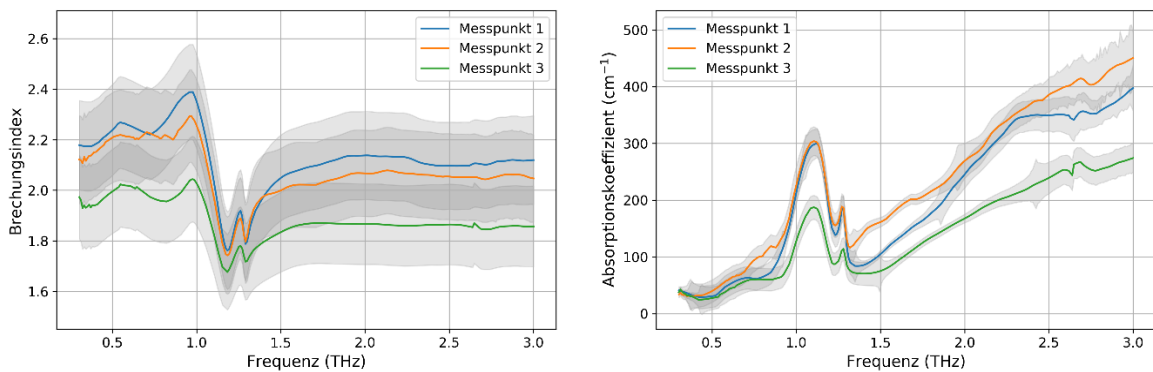


Abb. 53 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Zinnober gemessen an drei Stellen der Probe.

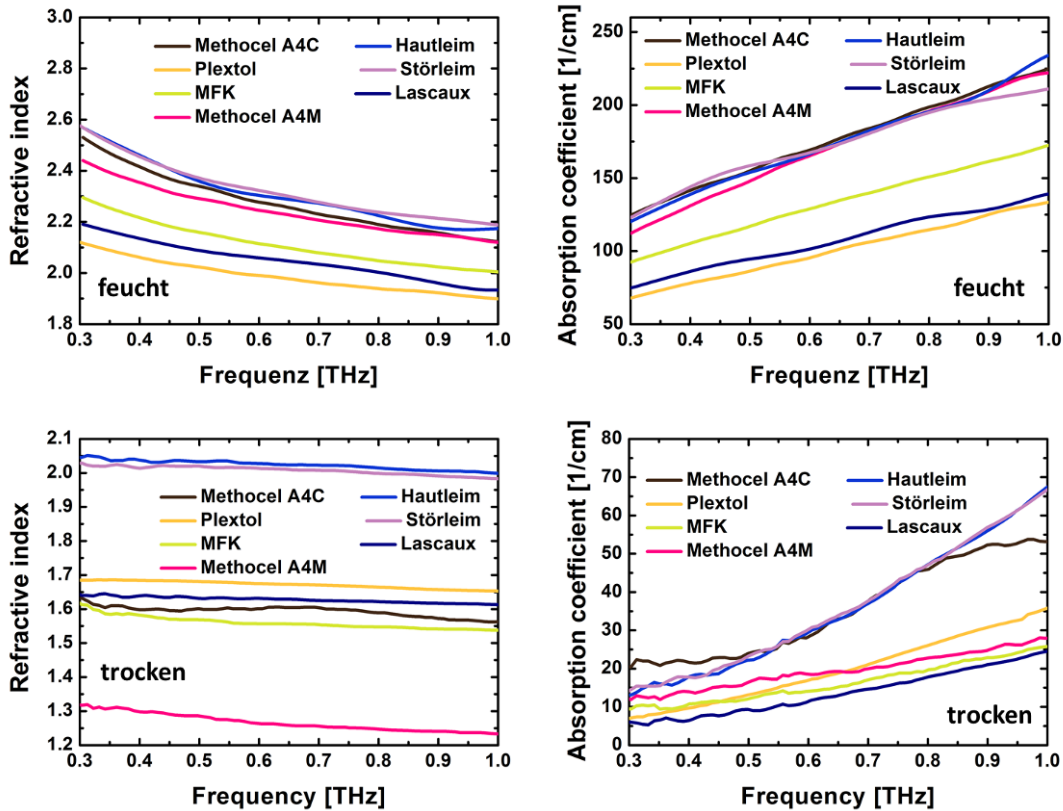


Abb. 54 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der relevanten Festiger im THz-Bereich. Der obere Teil der Grafik zeigt die Eigenschaften im flüssigen Zustand, der untere Teil die Eigenschaften im getrockneten Zustand. MFK steht für Medium für Konsolidierung und wurde auch für Festigung der ersten Prüfkörpertestreihe eingesetzt.

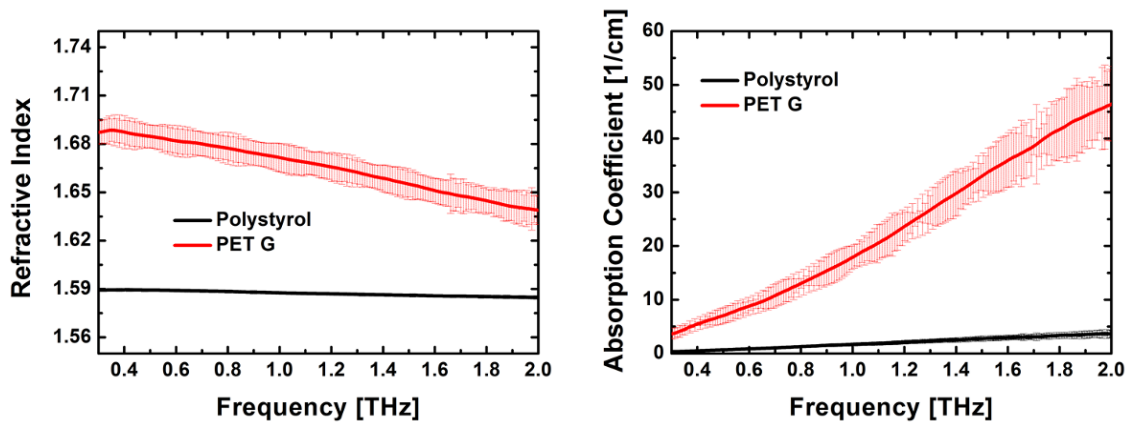


Abb. 55 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) des für den transparenten Prüfkörper geplanten Trägermaterials im THz-Bereich.

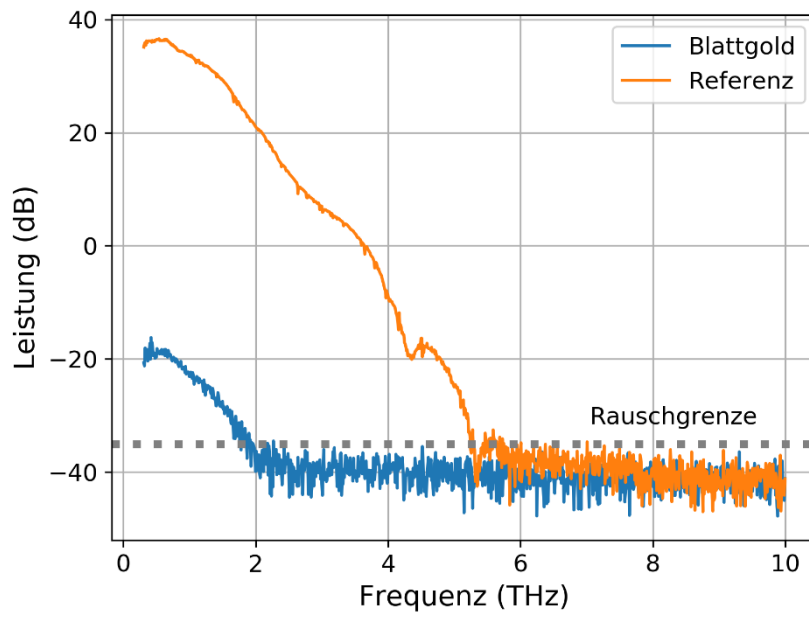


Abb. 56 Referenz und Transmissionsspektrum des Blattgoldes. Mit der gestrichelten Linie ist ungefähre Rauschgrenze gekennzeichnet.

b. Auswertung der ersten Prüfkörper Testreihe

Ziel ist es, mit Hilfe der Terahertzstrahlung (THz-Strahlung) im Vorfeld einen Festigungsbedarf festzustellen, um im Anschluss den Festigungserfolg kontrollieren zu können. Es werden daher die Fragen verfolgt, wie sich zum einen der Festigungsbedarf und zum anderen eine erfolgreiche oder auch nicht erfolgreiche Festigung in den Terahertz-Scans äußern und ob eine Kontrolle überhaupt möglich ist? Für die Auswertung wurden zum einen B-Scans (Schnitt in x- und y- Richtung der Probe), Images der Peak-to-Peak (P2P) Amplituden (z-Scans) als auch „Cosine Distance“ verwendet. Zunächst wird beschrieben, wie sich eine lose Bildschicht als auch eine Festigung äußern, um anschließend über die Unterschiede im Allgemeinen und in Bezug auf die Festigungsmittel sowie Applikationsmethoden zu diskutieren. Darüber hinaus wird auch beschrieben, welchen Einfluss das Bindemittel der Farbschicht und der Bildträger auf die Auswertbarkeit und die Ergebnisse als solches haben.

1. Allgemein

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass sich der Festigungsbedarf erkennen lässt. Dabei treten unterschiedliche Formen auf:

Vorzustand

1. Die Bildschichtscholle steht eindeutig auf (B-Scan)

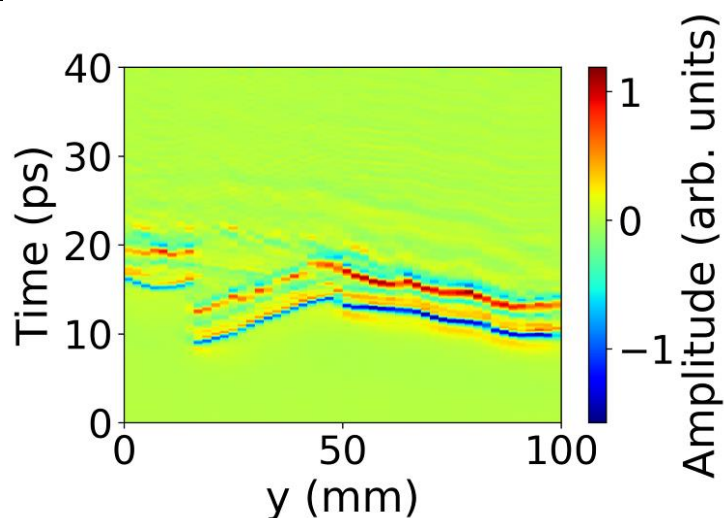


Abb. 57 Abhebung der Bildschicht, Probe 2A6, x=16mm, ungefestigt

2. Die Scholle steht ab bzw. steht nicht auf, aber es sind Reflexionen vom Bildträger erkennbar (B-Scan)

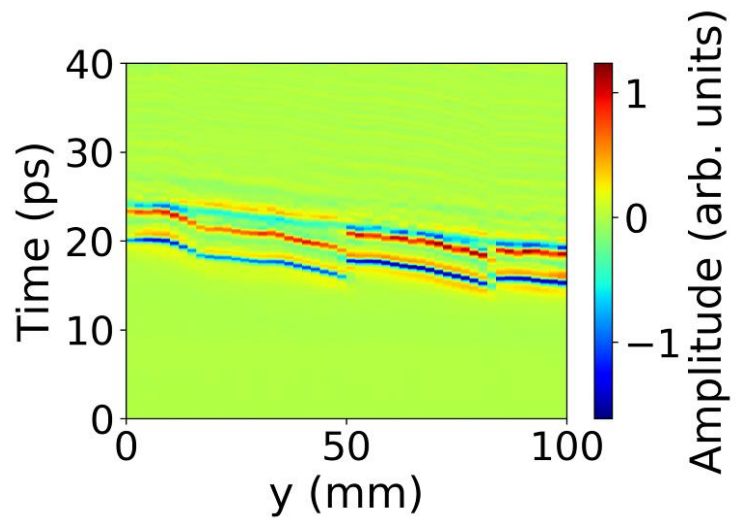


Abb. 58 Reflexion des Trägers ist zu sehen, Probe 1A6, $x=10\text{mm}$, ungefestigt

3. Die Scholle hebt sich insgesamt, bleibt aber parallel zum Träger (B-Scan)

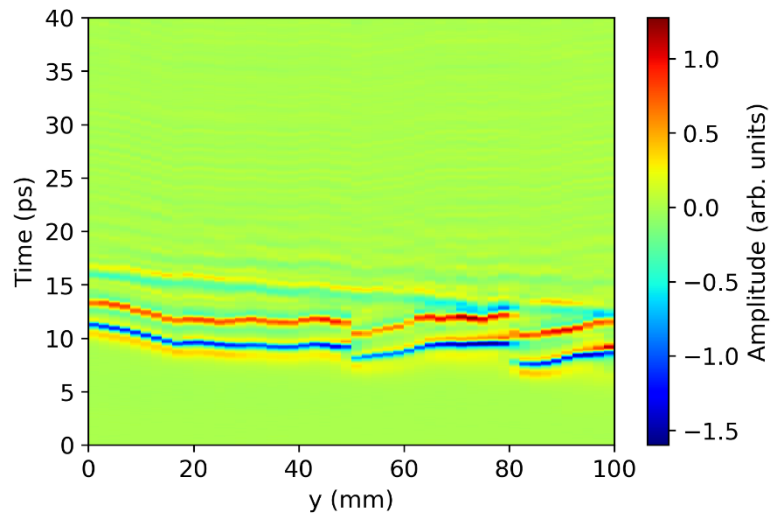


Abb. 59 Scholle hat sich parallel zum Träger abgehoben, Probe 1T2, $x=38\text{mm}$, ungefestigt

4. Die Scholle bildet eine unebene Oberfläche (B-Scan)

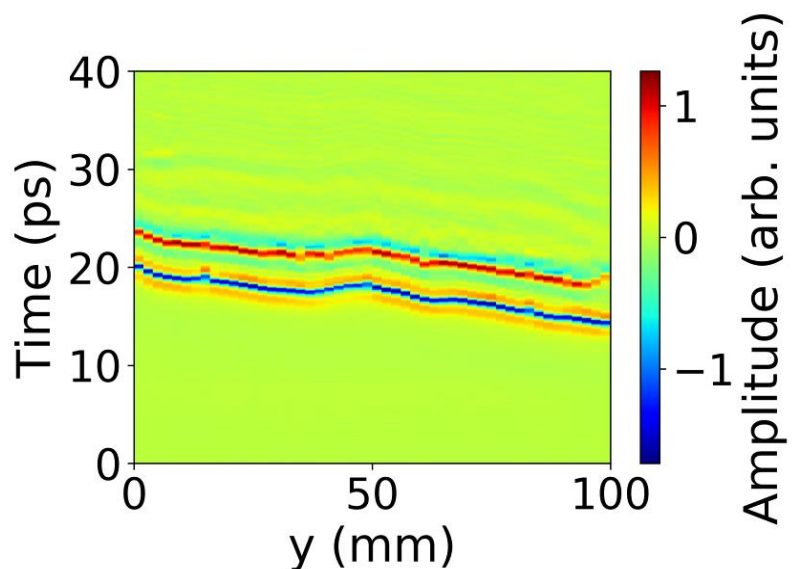


Abb. 60 Oberfläche ist uneben, Probe 2A2, $x=22\text{mm}$, ungefestigt

5. Der Bereich zeigt eine schlechte Reflexion (B-Scan)

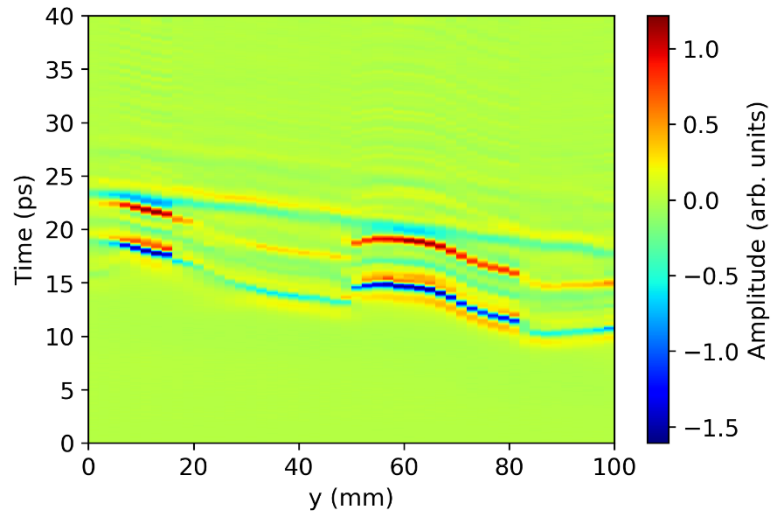


Abb. 61 Geringe Reflexion der Bildschicht, Probe 1Ö3 x=38mm, ungefestigt

6. Der Bereich zeigt eine schlechte Reflexion (P2P Amplitude)

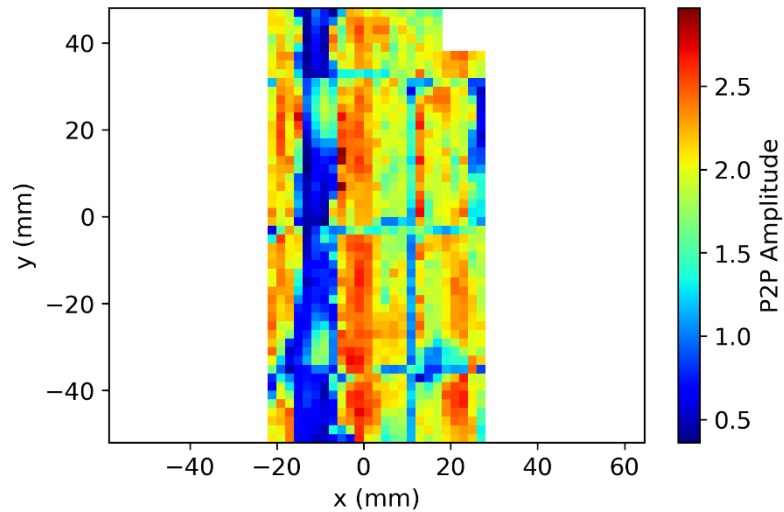


Abb. 62 Bereich mit schlechter Reflexion, Probe 1Ö5, P2P Amplitude, ungefestigt

7. Es sind mehrere Phänomene gleichzeitig zu erkennen (B-Scan)

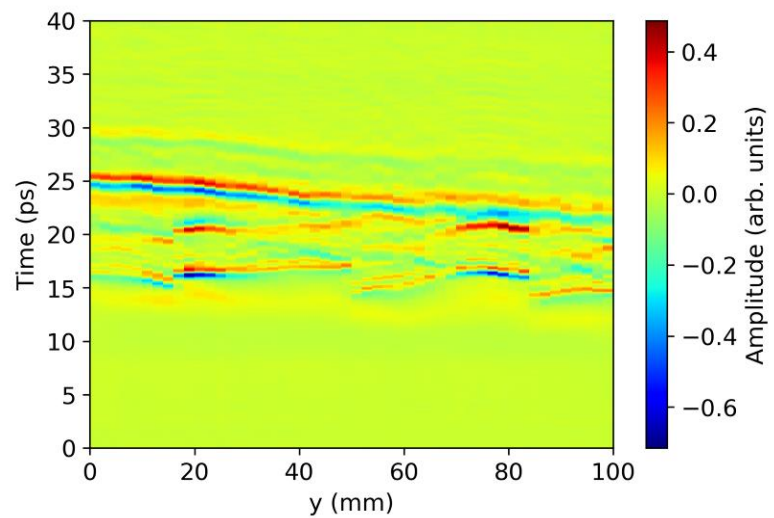


Abb. 63 Phänomene 1,2,4 und 5 sind hier zu sehen, Probe 1Ö5, x=8mm, ungefestigt

Auch die durchgeführte Festigung kann detektiert werden:

Nachzustand (Bezug nehmend auf den Vorzustand)

1. und 3.

Die zuvor aufgestandene Scholle steht nun nicht mehr ab und wurde niedergelegt (B-Scan)

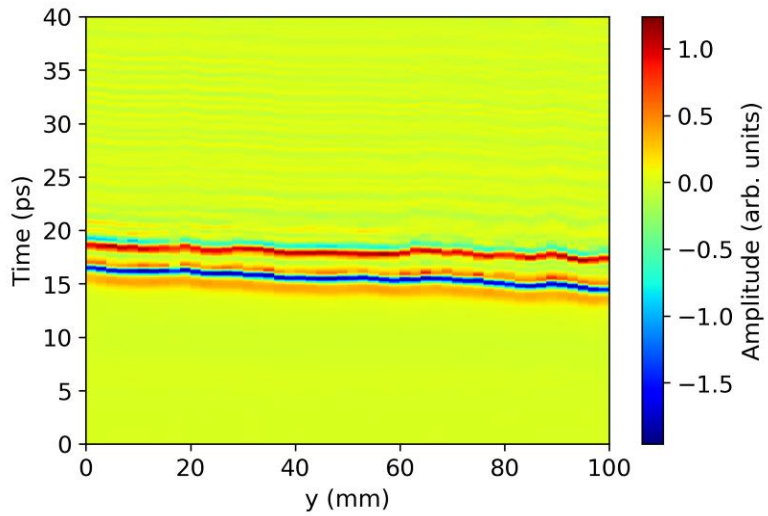


Abb. 64 Niedergelegte Schollen, Probe 1T2, x=38mm, gefestigt

2. Es sind keine Reflexionen mehr vom Bildträger zu sehen (B-Scan)

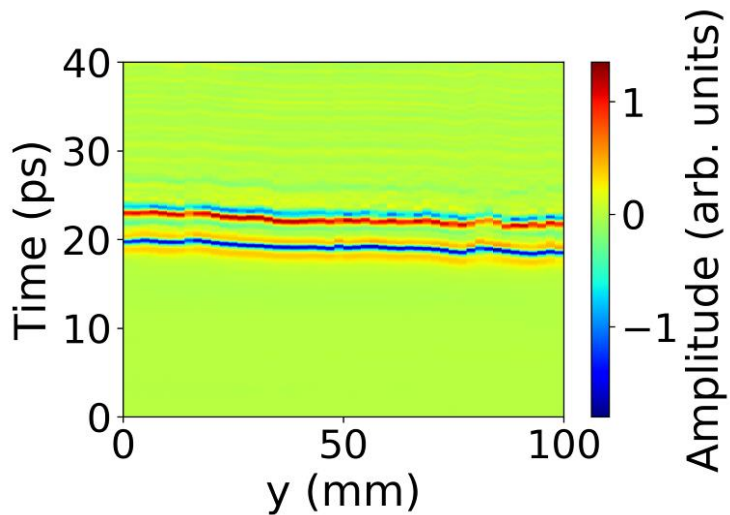


Abb. 65 Reflexion des Trägers ist nicht mehr zu sehen, Probe 1A6, x=10mm, gefestigt

3. Die unebene Oberfläche ist begradigt (B-Scan)

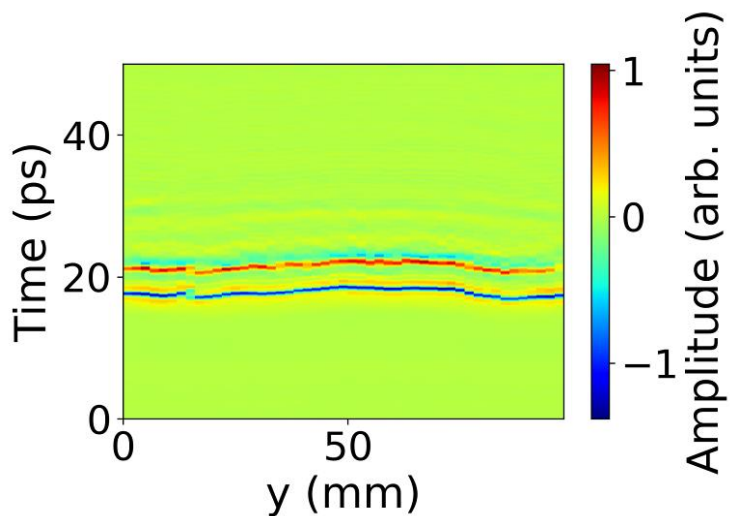


Abb. 66 Oberfläche ist ebener, Probe 2A2, x=22mm, gefestigt

4. Der Bereich, der zuvor eine schlechte Reflexion hat, zeigt nun eine gute (B-Scan)

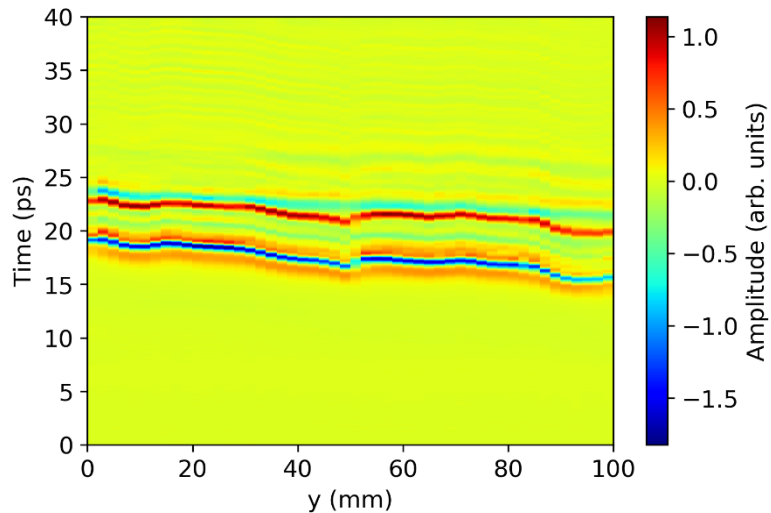


Abb. 67 Reflexion konnte verbessert werden, Probe 1Ö3, x=38mm, gefestigt

5. Der Bereich, der zuvor eine schlechte Reflexion hat, zeigt nun eine gute (P2P Amplitude)

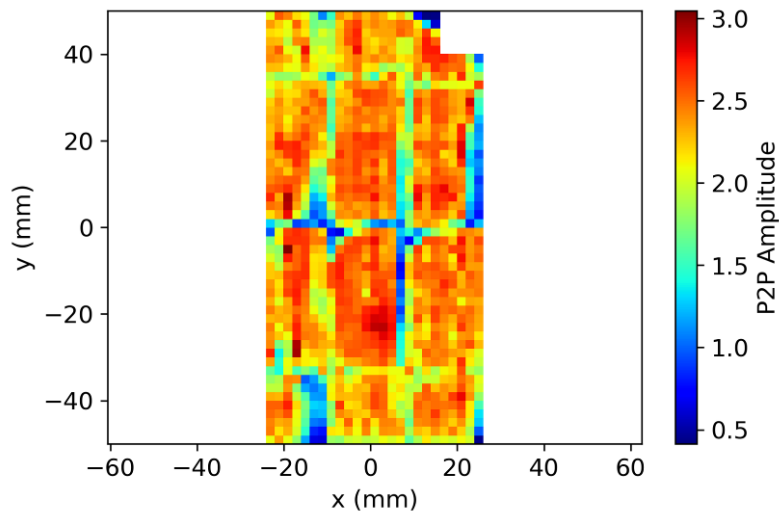


Abb. 68 Reflexion hat sich verbessert, Probe 1Ö5, P2P Amplitude, gefestigt

Bild 1 des Vorzustandes (VZ) zeigt das auffälligste Merkmal für einen Festigungsbedarf, da die Bildschicht eindeutig lose ist und absteht. Dieses Phänomen tritt häufig und in den unterschiedlichsten Varianten auf. Ein entsprechender Festigungserfolg zeichnet sich durch Niederlegung dieser Bereiche aus, sodass im Idealfall nichts mehr aufstehen sollte.

Etwas abstrakter ist hingegen bei Bild 2 des VZ die Reflexion des Bildträgers. Dass es sich hierbei um ein Indiz für einen Hohlraum bzw. um eine sich ablösende Bildschicht handelt, beruht auf der Annahme, dass man durch die Luft als Schicht zwischen Bildschicht und Träger Schichtgrenzen hat. Diese können definiert werden, wenn der Abstand zwischen Bildschicht und Träger groß genug ist. Ansonsten kommt es zu einer Überlagerung der Pulse (Superposition). Von Bildschicht zu Luft ist immer ein rot/blauer Farbwechsel zu sehen, zum Träger anschließend ein blau/roter Farbwechsel. Letzteres geschieht aufgrund eines Phasensprunges, da der Träger einen höheren Brechungsindex aufweist als die

Luft. Somit lässt sich ableiten, dass bei einer blau/roten Pulsfolge als letzte Schicht Festigungsbedarf herrscht, da der Träger als separate Schichtgrenze zu sehen ist. Bekräftigt wird diese Vermutung durch den direkten Vergleich mit der gefestigten Bildschicht. Hier fehlt die letzte Schichtgrenze. Die Vermutung liegt nahe, dass in diesem Fall nur noch die Schichtgrenze von Bildschicht zum Bildträger vorhanden ist und dabei kein Phasensprung vollzogen wird. Das lässt mehrere Vermutungen zu: Zum einen gibt es keinen Hohlraum mehr und die Bildschicht liegt direkt auf den Bildträger an, zum anderen besteht auch die Möglichkeit, dass der Hohlraum durch Festigungsmittel aufgefüllt worden ist und sich die Brechungsindices der einzelnen Schichten nicht stark genug unterscheiden, um im THz-Bereich erkannt zu werden.

Bild 3 (VZ) veranschaulicht einen wichtigen Erkenntnisgewinn: Eine Scholle, die nicht direkt absteht, aber dennoch nicht mit dem Träger verbunden ist, ist teilweise augenscheinlich nicht als gefährdet zu erkennen. Mit der THz-Strahlung ist es jedoch möglich, solche Problembereiche zu detektieren. Bei der Festigung gilt dabei das gleiche wie für Punkt 1.

Gerade bei sehr flexiblen und dünnen Schollen wie bei Bild 4 (VZ) kommt es vor, dass nicht direkt die Schollenränder aufstehen, sondern sich lediglich in der Mitte ein Hohlraum bildet. Wenn die Wölbung zu minimal ist, besteht auch hier die Gefahr, dass sie ohne Hilfsmittel nicht wahrgenommen werden kann. Die unebene Oberfläche in den B-Scans kann daher auch ein Indikator für lose Schollen sein und wird mittels THz-Strahlung deutlich. Der Unterschied zur gefestigten Bildschicht wird durch die nivellierte und gleichmäßig plane Oberfläche sichtbar und kann auch einen Hinweis darauf geben, dass eine erfolgreiche Festigung vorliegt.

Anhand von schwächerer Reflexion kann mit Hilfe des B-Scans (Bild 5, VZ) als auch mit der Peak-to-Peak Amplitude (Bild 6, VZ) ein Festigungsbedarf bestimmt werden. Im B-Scan hängt die mangelnde Reflexion von einzelnen Bereichen vermutlich mit dem Neigungswinkel ab, mit dem die Scholle absteht. Ab einem gewissen Grad (bspw. bei Probe 1Ö6, gefestigt $x=0\text{mm}$, $y=0-100\text{mm}$ ein Winkel von 6°) scheint es so zu sein, dass die Strahlung nicht mehr in die Richtung des Detektors reflektiert wird, weshalb ein kleineres oder gar kein Signal zum Detektor gelangen kann und es für diesen Bereich keine Informationen gibt. In der P2P Amplitude wird dieses Phänomen ebenfalls deutlich und äußert sich durch blaue Bereiche, welche auf eine schlechte Reflektivität bzw. durch suboptimalen Einfallswinkel reflektierte Strahlung, die schlecht empfangen wird, zurückzuführen ist. Durch eine Niederlegung der Schollen wird die Orthogonalität verbessert und die Strahlung von der Scholle dadurch besser zum Detektor reflektiert. Dies gibt jedoch nur wieder, dass die Bildschicht einen besseren Winkel erreicht hat, es sagt aber nichts über die Haftung zwischen Bildschicht und Träger aus.

Der Überblick zeigt, dass es mehr Anhaltspunkte gibt, um den Festigungsbedarf zu erkennen als solche, die darauf hinweisen, dass die Festigung erfolgreich durchgeführt worden ist.

Nach den zuvor erwähnten Einschränkungen bei der Beurteilung des Festigungsergebnisses zeigt sich, dass viele Unterschiede struktureller Natur sind. Ob eine tatsächliche Festigung vorliegt oder die Bildschicht lediglich niedergelegt worden ist, lässt sich am zuverlässigsten durch die Reflexion des Trägers beurteilen. Auch dabei gibt es Einschränkungen, die bisher noch nicht gänzlich geklärt werden konnten, weshalb alle bisher diskutierten Fakten als Indizien für den Festigungserfolg zu betrachten sind. Es ist zu betonen, dass mehrere Faktoren zutreffen sollten, um sicherer sagen zu können, dass die Festigung erfolgreich gewesen ist. Wenn die Bildschicht, die zuvor vom Träger abstand, zwar niedergelegt ist, aber dennoch Reflexionen vom Bildträger zu erkennen sind, dann kann man schlußfolgern, dass die Festigung nicht erfolgreich gewesen ist. Ebenso verhält es sich, wenn keine Reflexionen vom Träger mehr erkennbar sind, aber die Bildschicht selbst noch deutlich uneben erscheint.

Eine eindeutige Interpretation der B-Scan wird auch verhindert, wenn die Proben während der Messung nicht waagrecht lagen oder verzogen sind (Abb. 69). Durch die entstandene Schräglage sind die B-Scans schwieriger zu interpretieren, da Abhebungen nicht mehr deutlich erkennbar sind. Daher ist eine orthogonale Ausrichtung des zu messenden Objektes zum THz-Strahl von größter Wichtigkeit. Dies hätte mit dem verwendeten Robotersystem gewährleistet werden können. Dabei hätten die Form und Ausrichtung jeder Probe einzeln mit dem 3D-Scanner erfasst und die Bewegung des Robotersystems simuliert werden müssen. Dies hätte jedoch die Untersuchung der 36 Proben vor und nach der Festigung aufwendiger gemacht. Da die meisten Proben, jedoch planparallel waren, wurde diese aufwendige Vorgehensweise verworfen und trotzdem Scans mit guter Qualität aber mit weniger Zeitaufwand gemacht werden. Darüber hinaus würde die Vermessung der Proben mit dem Roboter-System alle Phänomene auf eine Ebene ziehen und somit die Effekte von aufstehenden Schollen egalisieren. Das würde zu einem Informationsverlust der Oberflächenstruktur führen.

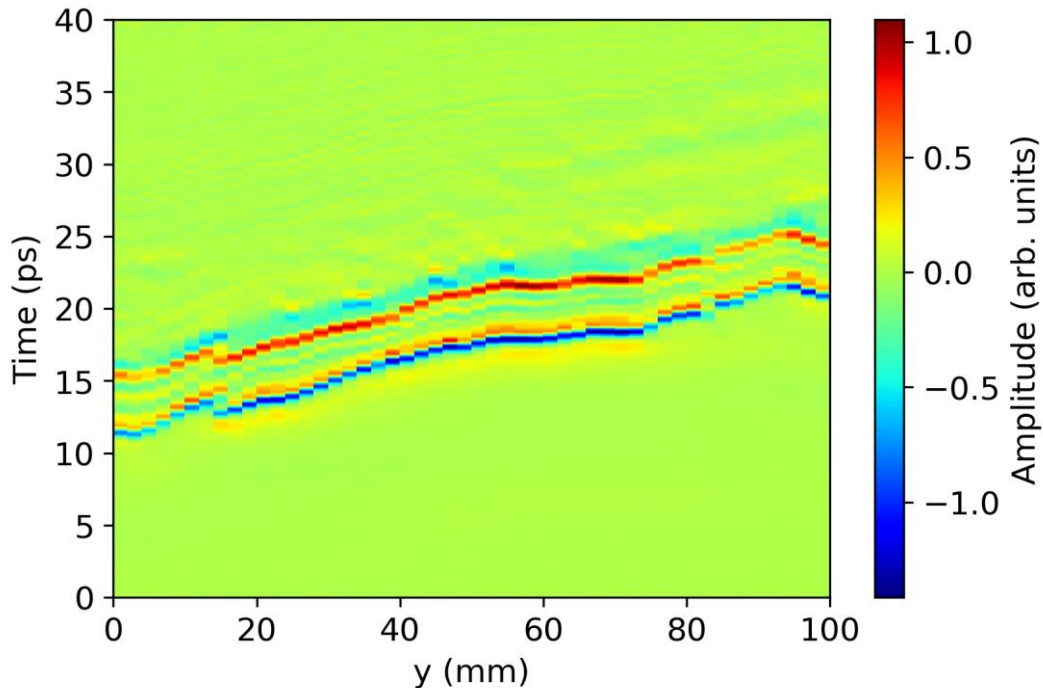


Abb. 69 Probe ist sehr schräg, Probe ZÖ2, $x=4\text{mm}$, ungefestigt

Durch die Testreihe sollte nicht nur der Festigungserfolg selbst ermittelt werden, sondern es wurden zusätzlich verschiedene Variablen angewendet, um deren Einfluss auf den Festigungserfolg selbst als auch auf die THz-Strahlung zu beobachten. Im weiteren Verlauf sollen nun die Auswirkungen der Variablen genauer betrachtet werden. Es wurde Kiefernholz und Leinen als Bildträger verwendet. Die Farbschicht besteht aus dem Pigment Ultramarin mit den Bindemitteln Acryl, Öl oder Tempera. Zur Festigung wurde Störleim mit und ohne Vernetzen als auch das Medium für Konsolidierung verwendet. Die Festigungsmittel wurden mit Pinsel oder Spritze appliziert. Die Auswertung erfolgt mittels B-Scans, Cosine Distance oder den P2P Amplituden Plots.

2. Auswirkungen des Bildträgers

Die Art des Bildträgers spielt bei der Auswertung eine wichtige Rolle. Er kann unterstützende Hinweise über den Festigungsbedarf und den Erfolg der Festigung geben. Im Nachfolgenden wird genauer beschrieben, wie sich der hölzerne und der textile Bildträger auf die Auswertung auswirken.

2.1. Hölzerner Bildträger

Das in diesem Fall vorgeleimte Kiefernholzbrett bietet eine ebene Oberfläche, die die Terahertzstrahlung gut reflektiert. Das hat zur Folge, dass, wie oben bereits beschrieben, sehr gut Rückschlüsse auf den Festigungsbedarf als auch auf die Festigungsergebnisse gezogen werden können. Somit können

wichtige Hinweise zur Interpretation der Ergebnisse eröffnet werden. Hölzerne Strukturen zeichnen sich nicht ab und irritieren daher auch nicht.

2.2. Textiler Bildträger

Das aufgespannte und vorgeleimte Textil, in diesem Fall ein Leinengewebe in Leinwandbindung, verhält sich nicht so eindeutig. Durch bindungsbedingte Unebenheiten der Oberfläche wird die Strahlung gestreut und weniger gerichtet reflektiert. Das führt dazu, dass man lediglich in vereinzelt Fällen Informationen vom Bildträger erhält und daraus Schlüsse bezüglich des Festigungsbedarfs bzw. des Festigungserfolges ziehen kann. Somit bietet unter diesen Bedingungen der textile Bildträger weniger Orientierung und Hinweise und macht eine sichere Interpretation schwieriger. Ein zusätzlicher Nachteil zeigt sich darin, dass diese Proben durch den leicht verzogenen Spanrahmen nicht orthogonal zum Emitter liegen konnten. Das führte dazu, dass die Schichten in den B-Scans abfallen und somit Schichtentrennungen nicht so eindeutig zu identifizieren sind. Neben der erschwerten Interpretation der Ergebnisse ist der Festigungserfolg als solches problematisch zu sehen, da durch die Gewebestruktur besonders in Verbindung mit Pinsel ohne Vornetzen wenig Festigungsmittel eingebracht werden konnte.

3. Auswirkungen der unterschiedlichen Malschichtbindemittel

Um die Frage zu klären, ob das Bindemittel, welches für die Malschicht verwendet wurde, Einfluss auf die Reflexion der Strahlung hat, wurde das Pigment Ultramarin mit den drei Bindemitteln Acryl, Öl und Tempera verwendet (siehe Tabelle in Kapitel 2.1 Methodik und Vorgehen). Dabei lassen sich die drei Bindemittel eindeutig im Brechungsindex als auch im Absorptionskoeffizienten unterscheiden. Alle drei Bindemittel sind im THz-Frequenzbereich transparent, wodurch der Schichtenaufbau mit den Fehlstellen nachvollziehbar wird. Alle drei Bindemittel haben Einfluss auf die Malschichteigenschaften und dadurch auch auf das Festigungsergebnis, was nachfolgend näher erläutert wird:

3.1. Acryl

Es ist auffällig, dass die Bildschicht mit Acryl als Bindemittel in der Malschicht flexibel und weich ist. Dadurch wölbt sie sich leicht nach oben bzw. bildet Unebenheiten aus. Durch die fehlende Starrheit hebt sich seltener eine ganze Scholle in einem festen Winkel hoch, sondern es stehen eher kleine Ecken ab. Dadurch ist die Festigung auch schwieriger, da sich schneller Hohlstellen bilden, wenn man nicht sorgfältig die ganze Scholle festigt, sondern diese nur in einem Bereich runter drückt. Dieses Phänomen

ist auch bei dieser Testreihe zu beobachten und fällt vor allem in den THz-B-Scans auf. Nach der Festigung haben sich kleine Unebenheiten gebildet. Es ist anzunehmen, dass dies Hohlräume sind, die sich durch die Maßnahmen gebildet haben.

Bei manchen Prüfkörpern mit diesem Bindemittel ist das Verhalten der ersten Reflexion (Schichtgrenze Luft/ Bildschicht) etwas anders. Der Farbverlauf nach der ersten Schicht ist anders. Der genaue Grund ist unklar, es scheint sich jedoch nicht um eine Schichtentrennung zwischen der Malschicht und der Grundierung zu handeln, da dieser Effekt über den ganzen Querschnitt auftritt. Es handelt sich dabei eher um Echos bzw. Artefakte.

3.2. Öl

Wie beim Acryl beschrieben ist auch die Bildschicht mit Öl in der Farbschicht flexibler. Die B-Scans des ungefestigten Zustandes erscheinen unruhiger als die der Temperaprobe: Die einzelnen Linien, die durch die Reflexion an den Schichtgrenzen entstehen, sind häufig nicht deutlich zu sehen. Zudem weisen die Bildschichten klare Unebenheiten auf und besitzen stark aufstehende Schollen, was auf einen großen Festigungsbedarf hindeutet. Möglicherweise ist das Öl in die Grundierung gezogen und bleibt daher nicht so gut an den Fischleim-Rasterpunkten kleben.

Im gefestigten Zustand sind die auf eine erfolgreiche Festigungsmaßnahme hindeutenden zwei „Linien“ erkennbar, jedoch auch viele Bereiche, die nicht gefestigt scheinen. Denn nach der Festigung sind Blasen erkennbar, welche sich im Streiflicht als auch in den B-Scans durch eine unruhige Oberfläche äußern. Wie auch bei dem Acryl stellen sich hier die Fragen, wann die Blasen entstanden sind, da sie unmittelbar nach der Festigung nicht vorhanden gewesen sind und warum? Sind sie durch den Transport oder durch Klimaschwankungen entstanden? Haben die Festigungsmittel nicht gehalten?

Es ist zu beobachten, dass sich die Farbschicht beim Flüssigkeitseintrag zunächst nach oben biegt, bis sie gefestigt wird.

Eine andere Auffälligkeit macht sich bei den Plots der Cosine Distance und Peak-to-Peak Amplitude bei den „Öl-Proben“ auf Holz bemerkbar: Dort wechseln sich Bereiche mit guter Reflexion mit Bereichen mit schlechter Reflexion in vertikaler Richtung (entlang y-Richtung in Z-Scans) streifenförmig ab. Dabei gibt es Bereiche, die bei einem Teil der Proben gleich sind, wie bspw. in der linken Probenhälfte. Woher dieser Effekt stammt, ist unklar und lässt sich auch nicht auf die Holzstruktur, die viel feiner ist, zurückführen. Es ist jedoch folgerichtig, dass sich dieses Bild in den verschiedenen Plots wiederholt, da die Proben gleich aufgebaut sind.

3.3. *Tempera*

Bei der Bildschicht mit Tempera als Bindemittel sind keine Besonderheiten zu beobachten. Die Strahlung wird gut von der Schichtgrenze reflektiert bzw. kann ebenso durch die Schicht transmittieren, sodass Informationen von den darunterliegenden Schichten detektiert werden können. Die einzelnen Schollen sind starrer, weshalb sich dort augenscheinlich keine Blasen bilden konnten. Dennoch gibt es auch dort Bereiche, die zwar niedergelegt sind, wo jedoch keine erfolgreiche Festigung vorliegt. Insgesamt gibt es aber nicht diese unruhigen Oberflächen, wie sie bei den anderen Bindemitteln zu beobachten sind.

4. Auswirkungen der unterschiedlichen Festigungsmittel

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Festigungsmittel ausgesucht, um einerseits zu untersuchen, ob es Unterschiede in ihrer Detektierbarkeit im THz-Bereich gibt und andererseits, ob Unterschiede im Festigungsergebnis auszumachen sind. Hierfür wurde 7%iger Störleim in demineralisiertem Wasser und das Medium für Konsolidierung verwendet.

Beide Festigungsmittel sind in den B-Scans nicht als separate Schicht erkennbar, da diese Schichten zu dünn sind, um in B-Scans direkt beobachtet zu werden. Auch die Unterschiede der Brechungsindices dieser Schicht und der angrenzenden sind kleiner im Vergleich zu dem Fall, wenn ein Hohlraum (Luft) vorhanden ist. Das bedeutet auch, dass auch weniger THz-Strahlung reflektiert wird. Somit können auch keine Unterschiede in der Detektierbarkeit des Festigungsmittels festgestellt werden. Aussagen über die Verteilung der Festigungsmittel als auch über das Festigungsergebnis ist aus diesem Grund nur indirekt über die Veränderungen der Bildschicht bzw. über die Reflexionen des Bildträgers auszumachen. Ein Beispiel ist, dass bei den meisten Proben sehr gut der ungefestigte Referenzbereich im Nachzustand konstant geblieben ist und dort keine Festigung erfolgt ist. Ob dennoch dort kein Festigungsmittel vorliegt oder nur keine Festigung erfolgte, weil die Scholle nicht niedergelegt wurde, während das Festigungsmittel noch feucht war, ist nicht zu sagen.

Darüber hinaus sind die Festigungsmittel weder in den THz-Images noch in den μ CT-Aufnahmen voneinander zu unterscheiden.

5. Auswirkungen der Unterschiedlichen Applikationsmethoden

Die Unterscheidung der Applikationsmethoden ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Testreihe. Hierfür sind besonders die Cosine Distance Plots als auch die Peak-to-Peak Amplituden Plots relevant, da sie einen Überblick über die gesamte Probe geben und sich die verschiedenen Applikationsmethoden

vergleichen lassen. Dabei muss hier die Verbindung zu den Bildträgern gezogen werden, da die Applikation in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Träger steht und der Erfolg davon abhängig ist. Welches Festigungsmittel appliziert worden ist, spielt in diesem Zusammenhang eine untergeordnete Rolle, da sich die Mittel in diesen THz-Messungen wenig unterscheiden.

Generell kann bereits gesagt werden, dass teilweise auch Festigungsmittel in den Referenzbereich geflossen ist, der eigentlich ungefestigt bleiben sollte. Eine Niederlegung der Bildschicht in diesem Bereich fand nicht statt. Es zeigen sich aber an den entsprechenden Stellen in den beiden Plots Veränderungen, weshalb der Referenzbereich nicht als solcher erkennbar ist. Wenn man die B-Scans betrachtet, zeigt sich, dass keine Niederlegung erfolgt ist. In der Regel sind Reflexionen vom Träger zu erkennen, was nach den zuvor erwähnten Kriterien für eine nicht erfolgte Festigung spricht. Das bedeutet zum einen, dass der Referenzbereich zu erkennen ist und zum anderen könnte es darauf schließen lassen, dass trotzdem Festigungsmittel vorliegt, da sich ja die Reflexion verbessert hat, welches aber keine Verbindung zum Träger aufweist. Diese Hypothese kann mit μ CT-Messungen kontrolliert werden.

5.1. *Spritze*

Wie erwartet ermöglicht die Festigung mit Spritze eine gute Verteilung des Festigungsmittels unter der Bildschicht. Insbesondere bei großen Schollen wie sie hier bei den Prüfkörpern vorliegen, bietet sie eine gute Möglichkeit, da das Festigungsmittel mit Druck eingebracht wird und somit auch Bereiche erreicht werden können, die weiter vom Eindringungspunkt entfernt liegen. Somit kann auch sehr gut der Reibungswiderstand, den die raue Gewebeoberfläche bietet, überwunden werden. Es lassen sich auch beide Festigungsmittel auf diese Weise applizieren. Jedoch ist das Applizieren dadurch nicht mehr ganz so gezielt möglich und man bringt teilweise zu viel Material ein.

Bei den Datenauftragungen ist zu beobachten, dass sich unabhängig von der Art des Festigungsmittels das Festigungsmittel mit der Spritze insgesamt sehr gut unter der Bildschicht verteilt hat. Insbesondere beim Vergleich der Vor- und Nachzustände in den Peak-to-Peak Amplituden Plots wird sichtbar, dass die Reflexion der Probe auf der ganzen Fläche in der Regel sehr gleichmäßig geworden ist. Dabei spielt der Träger eine untergeordnete Rolle. Besonders auffällig sind die Proben Öl auf Holz, bei denen eine hohe Gleichmäßigkeit erreicht wurde.

5.2. *Pinsel*

Bei der Verwendung des Pinsels zeigt sich, dass es schwieriger ist, das Festigungsmittel unter die Schollen zu bekommen. Nicht nur die Applikation ist schwieriger, sondern auch die Verteilung erfolgt nicht

gleichmäßig bzw. das Festigungsmittel dringt nicht an den entsprechenden Punkt. Beim Medium für Konsolidierung funktioniert es aufgrund der niedrigeren Oberflächenspannung etwas besser als beim Störleim. In den Plots ist dieses Phänomen zu beobachten. Die Reflexionen sind nicht so gleichmäßig wie mit der Spritze und die Festigungsmittel haben sich allgemein nicht so gut ausbreiten können. Beim textilen Bildträger ist dies besonders auffällig.

5.3. Mit und ohne Vornetzen

Das Vornetzen spielt nur in Verbindung mit dem Störleim eine Rolle. Es soll durch ein voriges Benetzen die Oberflächenspannung herabsetzen. Dadurch wird auch der Reibungswiderstand gesenkt. Somit kann das Festigungsmittel leichter eindringen und sich verteilen. Das Vornetzen erfolgte mit Ethanol, welches mit einer Spritze appliziert wurde.

Die Proben, die vorgenetzt worden sind, zeigen eine gleichmäßigere Festigung über die gesamte Fläche als die ohne Vornetzen, was die Effektivität dieser Maßnahme verdeutlicht.

6. Auswertungsmethoden

6.1. B-Scan

Der B-Scan bietet als Auswertungsmethode die besten Voraussetzungen. Es können B-Scans in x- und y- Richtung erstellt werden. Die Bilder sind mit einem Querschliff vergleichbar, wobei ein B-Scan Schwierigkeiten in der Interpretation birgt. Es können jedoch eine Vielzahl von Informationen generiert werden:

- Anzahl der Schichten
- Verhältnis der Schichten zueinander (Brechungsindex)
- Berechnung der Schichtdicke (bei bekanntem Brechungsindex)
- Ermittlung des Festigungsbedarfes bzw. des Festigungserfolges
- Reflektivität der einzelnen Schichten

In der Regel sind die Anzahl der Schichten durch die Reflexionen der Schichtgrenzen gut zu identifizieren. Mit Hilfe des Phasensprungs wird ersichtlich, ob die darauffolgende Schicht einen höheren Brechungsindex hat. Dafür ist jedoch eine genaue Beobachtung nötig. Da die Schichten häufig auch zusammenlaufen, ist es schwieriger zu sagen, welcher Peak zu welcher Schicht gehört und ob ein Phasensprung vorliegt oder nicht. Dazu kommt, dass die Teilbereiche eines Peaks (Maxima oder Minima) unterschiedliche Amplituden aufweisen und somit unterschiedlich in Erscheinung treten, was die Interpretation erschwert. Insbesondere bei den Bildschichten mit Öl fällt dieser Umstand auf. Nach der

Festigung zeigt sich dann häufig das gewohnte Schichtenbild mit eindeutigen Amplituden, was den Rückschluss zulässt, dass die Niederlegung und das Festigungsmittel die Reflexion verbessern.

Wie bei den Scans oben beschrieben gibt es bei dieser Auswertungsmethode viele Möglichkeiten, den Festigungsbedarf erkennen bzw. den Festigungserfolg kontrollieren zu können. Dabei sollten stets beide Schnittrichtungen berücksichtigt werden, da sich der Informationsgehalt ergänzt und die Abhebungen sowie Fehlstellen besser erkannt und ihr Festigungserfolg bewertet werden kann. Die B-Scans sind relativ einfach zu erzeugen und bieten die Möglichkeit den Verlauf der der THz-Signale, die Tiefeninformation liefern, entlang x- oder y- Achse direkt zu vergleichen. Aufgrund von Farbkodierungen des Messsignals und gewisser Breite der detektierten THz-Pulse, können dünne Schichten besonders schlecht detektiert werden. Fortgeschrittene Algorithmen wie z.B. Sparse-Dekonvolution oder das Modellieren der Strahlungspropagation durch entsprechendes Mehrschichtsystem könnten eventuell genaueren Einblick ermöglichen, wobei allerdings auch Artefakte entstehen können, die wieder zu fehlerhafter Interpretation führen können.

Die Auswertung der B-scans ist für den Restaurator mit am einfachsten auszuwerten und zu interpretieren, da sie der Stratigraphie in Querschliffen von entnommenen Proben am ähnlichsten sind.

6.2. Cosine Distance (Kosinus- Distanz) Plot

Die Cosine Distance gibt die Veränderungen von Vor- und Nachzustand in einem Zahlenwert wieder, der wiederum mit einem Farbcode versehen anschaulich wird. Je größer die Veränderung, desto rötlicher sind die Bereiche. Dabei sind nicht nur positive Veränderungen durch eine erfolgreiche Festigung inbegriffen (Hohlraum wurde geschlossen), sondern auch, dass sich durch die Festigung erst Hohlräume gebildet haben, wo zuvor keine gewesen sind, also durch eine negative Differenz.

Wichtig ist es ebenfalls zu beachten, dass in blauen Bereichen keine Veränderung stattgefunden hat. Das beinhaltet einerseits, dass dort auch im Vorzustand nie ein Hohlraum vorhanden gewesen ist und deshalb auch kein Festigungserfolg da sein oder andererseits, dass zwar im Vorzustand ein Hohlraum vorhanden war, aber keine Festigung erfolgt ist. Das kann damit zusammenhängen, dass das Festigungsmittel nicht bis zu dieser Stelle vorgedrungen ist oder die Bildschicht nicht sorgfältig niedergelegt wurde.

Dennoch gibt diese Darstellungsart Anhaltspunkte zu Bereichen, die man sich mittels eines B-Scans oder Darstellung einzelner Punktmessungen genauer anschauen sollte, um besser feststellen zu können, was sich verändert hat.

6.3. Peak-to-Peak Amplitude Plot

Bei den P2P-Amplituden Plots werden die Maxima und Minima des gesamten THz-Signals pro Messpunkt genommen und ebenfalls farblich kodiert. Dies geschieht für den Vor- als auch Nachzustand. Beide Plots lassen sich dann miteinander vergleichen. In diesem Zusammenhang können Aussagen darüber getroffen werden, wo eine Festigung erfolgt ist, da sich in diesem Bereich die Reflektivität im Vergleich zu vorher verbessert hat. In der Regel decken sich die verbesserten Reflexionen mit den Veränderungen der Cosine Distance Plots, jedoch ergänzen sich die Informationen auch, wenn wie oben beschrieben diese Veränderung in den Cosine Distance Plots nicht auffällt. Rote Bereiche, wo zuvor keine gewesen sind, stellen Veränderungen in Form einer verbesserten Reflektivität dar. Dort ist das Festigungsmittel gut eingedrungen. Eindrücklich wird das bspw. bei den Proben 2A1 (Abb. 70, Abb. 71) oder 1T2 (Abb. 72, Abb. 73) sichtbar. Blau sind hingegen die Bereiche mit einer schlechten Reflexion und häufig auch Hohlräumen.

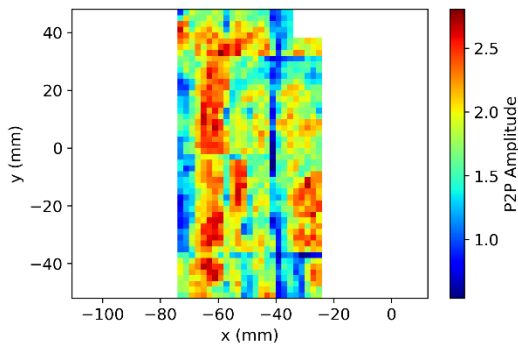


Abb. 70 Prüfkörper 2A1 vor der Festigung. Es gibt Bereiche mit einer guten Haftung zum Untergrund (rot) und welche mit Hohlräumen (blau).

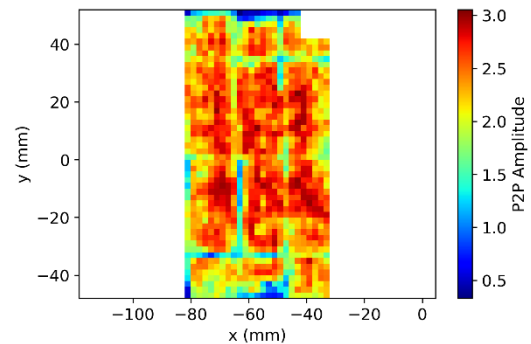


Abb. 71 Prüfkörper 2A1 nach der Festigung. Es ist über die ganze Fläche eine verbesserte Reflexion und somit eine erfolgreiche Festigung zu beobachten.

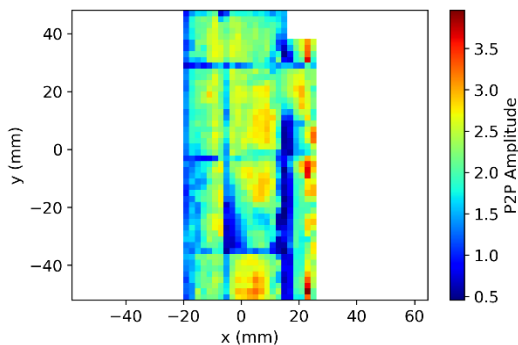


Abb. 72 Prüfkörper 1T2 vor der Festigung. Die blauen Bereiche zeigen partielle Delaminierungen.

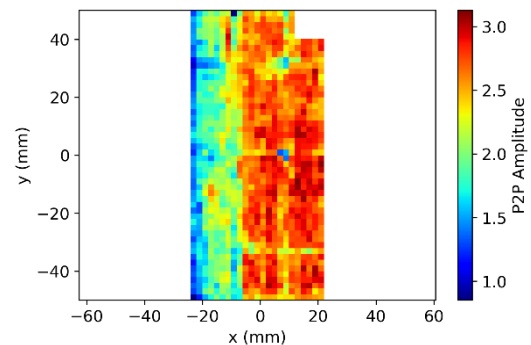


Abb. 73 Prüfkörper 1T2 nach der Festigung. Die roten Bereiche zeigen eine sehr gute Reflexion und somit eine erfolgreiche Festigung.

6.4. Zeitbereichssignal

Das Zeitbereichssignal gibt die THz-Pulse in Abhängigkeit der Zeit für einen Messpunkt wieder. Auf diese Weise lassen sich die Amplituden der Pulse, ihre Anzahl und Verläufe besser beurteilen. Es ist hilfreich, um Fragen für einzelne Bereiche klären zu können. Insbesondere das bei den B-Scans zu beobachtende Zusammenlaufen der Schichten kann auf diese Weise geklärt werden.

7. Auffälligkeiten

Durch alle Auswertungsmethoden hinweg lassen sich verschiedene Auffälligkeiten beobachten, deren Ursprung nicht immer klar ist:

Bei den Proben mit textilem Bildträger zeichnen sich in den Cosine Distance Plots deutlich die Bildschichtbrüche ab, unabhängig vom Bindemittel. Beim hölzernen Bildträger ist das nicht der Fall. Warum sich die Sprünge nur bei diesem Bildträger so abzeichnen, ist unklar.

Ferner liegen die Proben mit textilem Bildträger, wie oben bereits beschrieben, häufig schief, was unter anderem mit den leicht verzogenen Rahmen zusammenhängt. Wenige Millimeter reichen dafür schon aus. Das erschwert die Interpretation. Es ist daher darauf zu achten, dass der zu messende Gegenstand orthogonal zur einfallenden Strahlung liegt.

Generell ist zu beobachten, dass die Bildschicht als auch die einzelnen Pulse im Nachzustand etwas komprimierter erscheinen. An diesem Punkt ist Vorsicht geboten: Einerseits wird tatsächlich die Bildschicht niedergelegt, weshalb die Reflexionen von den Schichtgrenzen dichter und die Bildschicht somit komprimierter erscheint. Jedoch variiert auch die Skala der y-Achse, weshalb dieser Effekt nur so erscheint. Grundsätzlich sind aber die Bildschichten des Nachzustands ebener und die Reflexionen der Schichtgrenzen stärker als im Vorzustand.

8. Unklarheiten/ Offene Fragen

Durch diese umfangreiche Testreihe bleiben einige offene Fragen zurück:

Die Interpretation der Ergebnisse wird insbesondere durch die unklaren Pulsverläufe erschwert. Unklar ist, wann ein Puls vollständig ist oder was es über die Schichtgrenze aussagt, wenn er nur einen positiven bzw. negativen Peak zu haben scheint.

Ein weiteres Problem ist, wie man das Festigungsmittel im Schichtsystem erfassen kann. Im Moment scheint es, dass die Schichtdicke des eingebrachten und getrockneten Materials zu gering ist. So fällt es auch schwer zu sagen, ob nur Luft, Festigungsmittel und Luft oder nur das Festigungsmittel vorliegt. Eine weitere Frage ist auch, warum die separate Reflexion vom hölzernen Bildträger im ungefestigten Zustand nicht immer zu sehen ist. Hängt es mit dem Winkel der Bildschicht zusammen, weshalb nicht

genügend Strahlung transmittieren kann? Sind an den Stellen die Klebepunkte, die die Bildschicht mit dem Träger verbinden oder liegt die Bildschicht ohnehin direkt am Träger an?

9. Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen lassen sich viele Schlussfolgerungen ziehen:

Für die Festigung als solches lässt sich sagen, dass die Ergebnisse nicht so eindeutig sind, wie erhofft. Auf der einen Seite lässt sich anhand vieler Hinweise sehr gut feststellen, wann ein Festigungsbedarf vorliegt, auf der anderen Seite jedoch sind die Hinweise für einen Festigungserfolg nicht so eindeutig. Dabei ist auch zu betonen, dass aufgrund der Neuartigkeit dieses Verfahrens nicht genügend Seherfahrung vorliegt, was sich mit weiteren Messungen klären wird.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass es einfacher ist, die Festigungsproblematik anhand eines hölzernen Bildträgers zu bearbeiten. Die Reflexion des Bildträgers ist maßgeblich relevant, um den Festigungsbedarf als auch Erfolg zu bestimmen. Diese Reflexionen sind beim textilen Bildträger seltener zu sehen. Der Einfluss des Bindemittels der Malschicht hat eine eher untergeordnete Rolle für die Lesbarkeit der Messergebnisse. Zwar wirken sie individuell gesehen auf die Ergebnisse ein, indem sie die Eigenschaften verändern und eine Festigung erschweren oder vereinfachen, was sich aber nicht direkt auf die Reflektivität auswirkt. Man kann auch nicht von einem bevorzugten Bindemittel sprechen, welches sich besser für die Terahertz-Analyse eignet, wie es beim Träger der Fall ist.

Es hat sich jedenfalls gezeigt, dass die Probenpräparation, die mit Tempera als Bindemittel entwickelt wurde, auf Öl nicht so gut übertragbar ist. Die Bildschicht ist zu flexibel, die Trocknungszeiten sind erheblich länger und die Bildschicht ist nicht so gut in einzelne Schollen zerlegbar, weshalb hier bei weiteren Versuchen ein anderes Verfahren entwickelt werden sollte.

Die Unterscheidung der Festigungsmittel Störleim und Medium für Konsolidierung ist grundsätzlich möglich, im Gefüge jedoch schwierig. Beide Festigungsmittel zeigen jedoch keine nennenswerten Unterschiede im THz-Bereich, in Bezug auf die Verteilung. Man kann auch mit Hinblick auf den Festigungserfolg keine isoliert zu betrachtende Aussagen zu den Festigungsmitteln machen, da es in diesem Fall ein Zusammenspiel von unterschiedlichen Faktoren (Träger, Bildschicht, Applikationsmethode) gibt. Bei der Applikationsmethode zeigt sich, dass in diesem Fall die Methode Spritze und ggf. mit Vornetzen die bessere zu sein scheint. Das Festigungsmittel hat sich gleichmäßiger verteilt und durch den Druck der Spritze gelangt das Festigungsmittel eher an schlecht zugängliche Bereiche.

Für die Auswertung sollten nach wie vor alle Auswertungsmethoden herangezogen und miteinander verglichen werden. So zeigte sich öfters, dass manche Ablösungen oder Festigungen im B-Scan extremer erscheinen, als die Cosine Distance Plots es vermuten lassen und andersherum.

Die Kontrolle mit dem ungefestigten Referenzbereich (Mitte der Probe) erwies sich als erfolgreich. Beispielsweise die Probe 1A5 weist im Nachzustand im Referenzbereich durchgängig keine Festigung auf, was durch die zusätzliche Reflektion erkennbar ist.

Ein großes Problem sind jedoch weiterhin die Reflexionsverhältnisse der Schichten untereinander. Wenn die Peaks zu klein sind, könnten sie bei einer großen Skala nicht in Erscheinung treten, weshalb Schichtgrenzen nicht sichtbar werden. Dieses Phänomen liegt jedoch bei allen Strahlenuntersuchungen vor. So können z. B. bei Röntgenaufnahmen Informationen aufgrund eines zu geringen Materialkontrastes untergehen.

10. Ausblick

Die Testreihe hat viele Erkenntnisse gebracht, im selben Zuge aber auch viele Fragen aufgeworfen. Was den Bildträger betrifft, wäre es interessant zu erfahren, welchen Einfluss unterschiedliche Holzarten auf die Ergebnisse hätten. Ebenso verhält es sich mit den Textilien: Textile Bildträger aus verschiedenen Fasern und in unterschiedlichen Bindungssystemen könnten sich auf die Reflektivität auswirken. Es kann beim Erstellen der verschiedenen Bildmaterialien auf die Skalen geachtet werden (Zeitbereich und Farbkodierung), was den Vergleich der Proben zueinander vereinfacht. Jedoch kann es dabei passieren, dass Informationen weggeschnitten werden oder Einzelheiten verloren gehen können. Um diesen Informationsverlust zu begegnen, wurde das in diesem Fall nicht getan. Während der Auswertung müssen jedoch die Unterschiedlichkeiten beachtet und berücksichtigt werden.

Um die Ergebnisse der THz-Messungen auch visuell besser einordnen zu können, sollten zukünftig auch Streiflichtaufnahmen vor und nach der Festigung von den Proben in einem festgelegten Winkel erstellt werden. Des Weiteren sollten Vergleichsmessungen (z. B. mit μ CT) möglichst unmittelbar nach den THz-Aufnahmen gemacht werden.

Wenn man mittels THz-Strahlung das Verhalten der Festigungsmittel beobachten möchte, dann wäre es sinnvoll, gesonderte Testreihen zu erstellen, um statistisch erfassbare Daten zu erhalten, da in diesem Rahmen mehrere Prüfkörper gleichen Aufbaus von Nöten sind.

Eine Verbindung von einer Datenbank zur Messreihe ist insofern sinnvoll, als das auf diese Weise die zuvor gemessenen Materialeigenschaften wie Brechungsindex oder Absorptionskoeffizient auf die Daten übertragen werden können, um auf diese Weise Rückschlüsse auf die Schichtdicken ziehen zu können. Die Eigenschaften aus der Datenbank werden bereits bei Beurteilung der Form eines reflektierten Pulses bezüglich des Phasensprungs bei Reflektion an einem optisch dichteren Medium berücksichtigt.

c. Cosine Distance plots der ersten Prüfkörper Testreihe

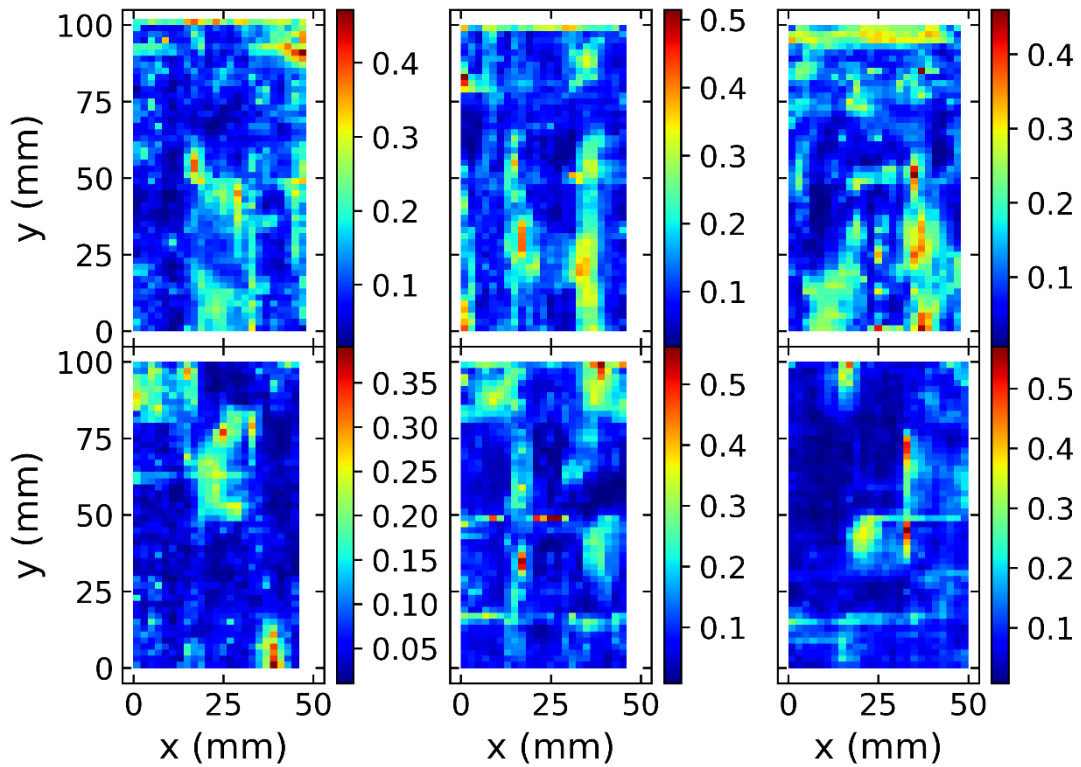


Abb. 70 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Tempera Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 1T1-1T3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 1T4-1T6 unten von links nach rechts.

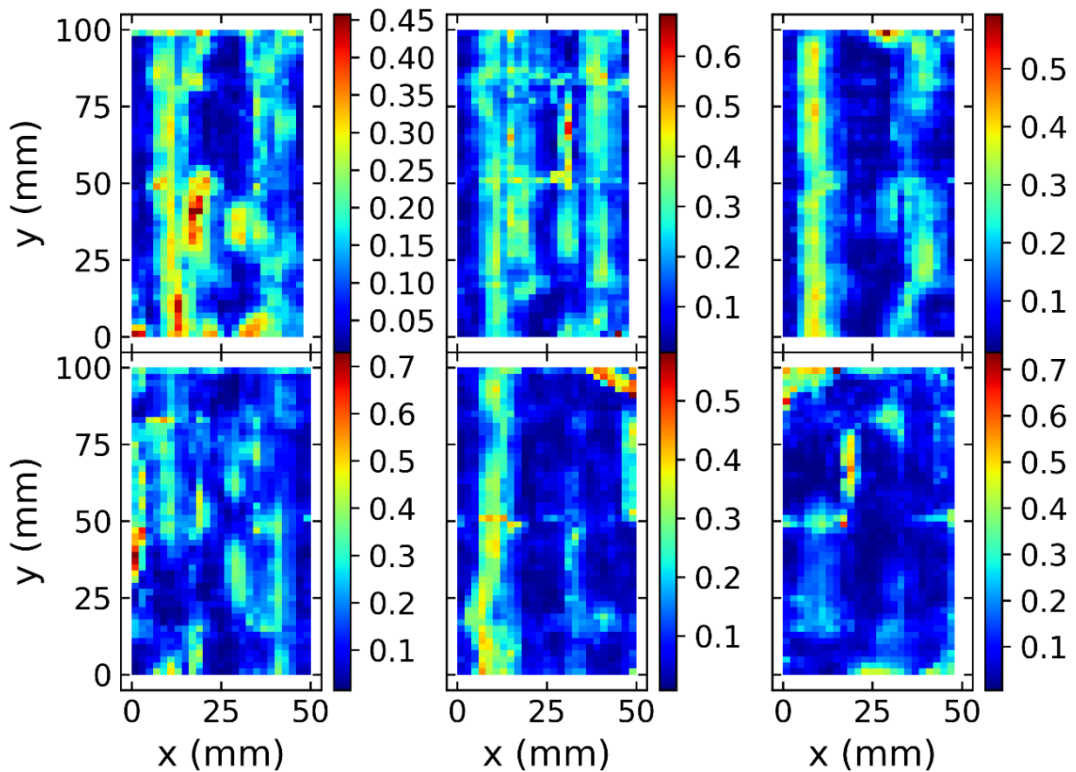


Abb. 71 Holz Öl THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Öl Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 101-103 oben von links nach rechts und Prüfkörper 104-106 unten von links nach rechts.

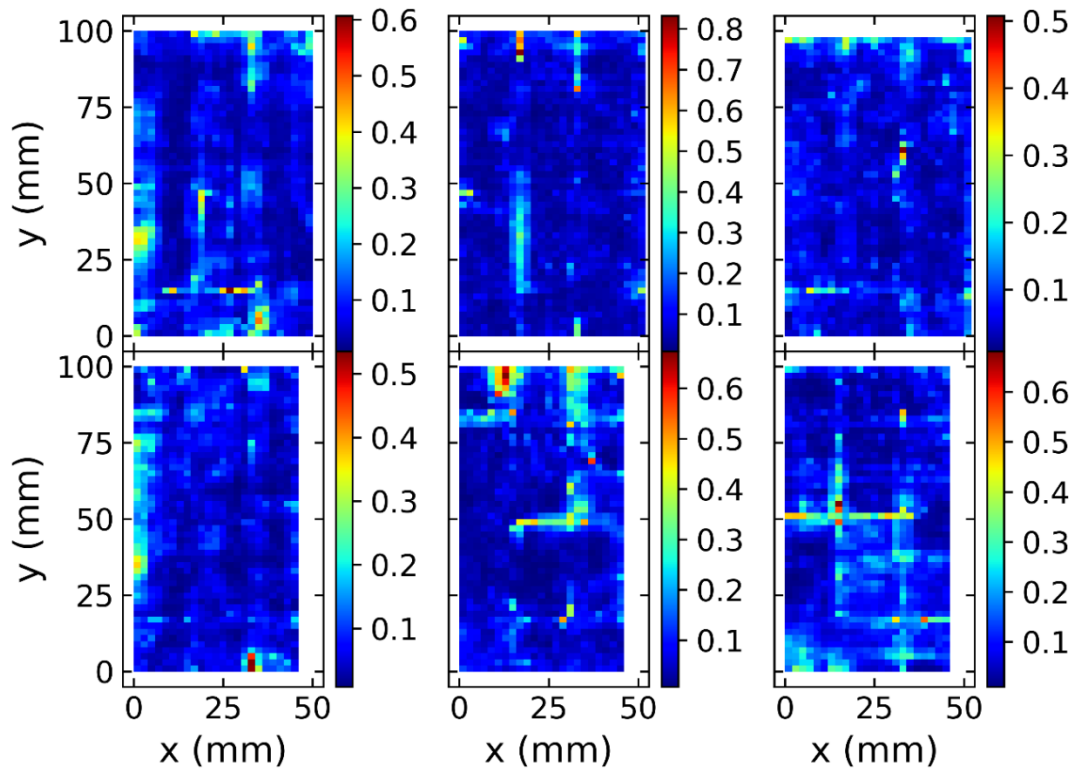


Abb. 72 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Acryl Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2A1-2A3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2A4-2A6 unten von links nach rechts.

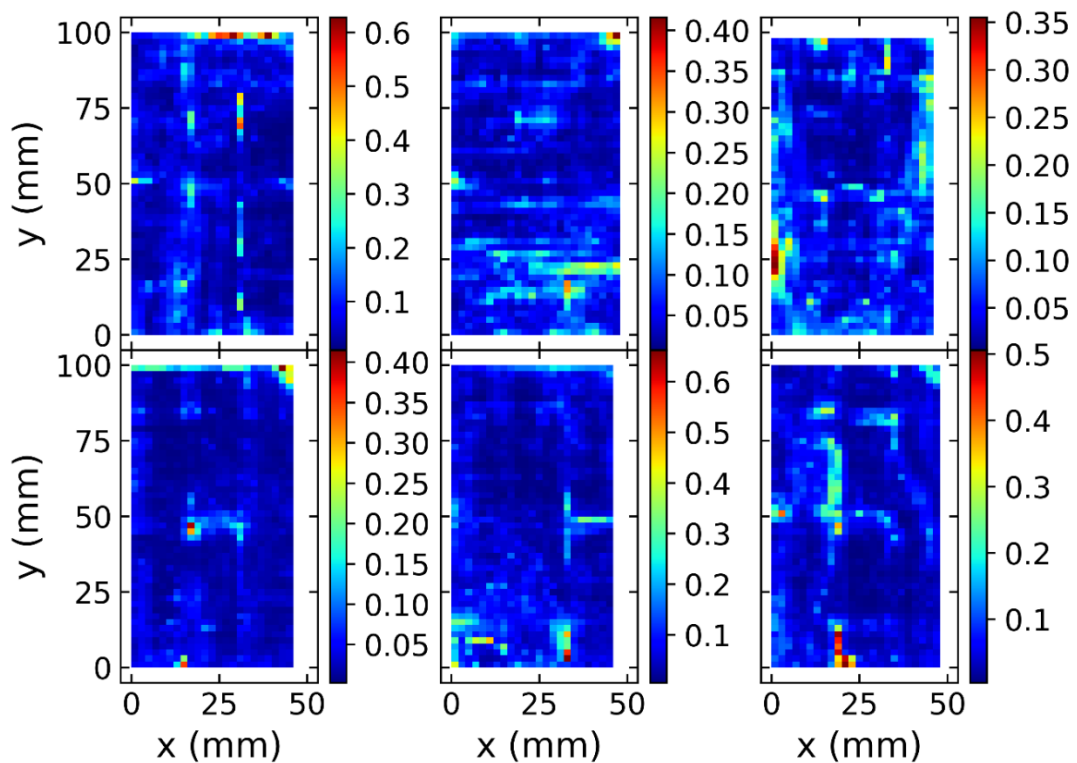


Abb. 73. THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Tempera Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2T1-2T3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2T4-2T6 unten von links nach rechts.

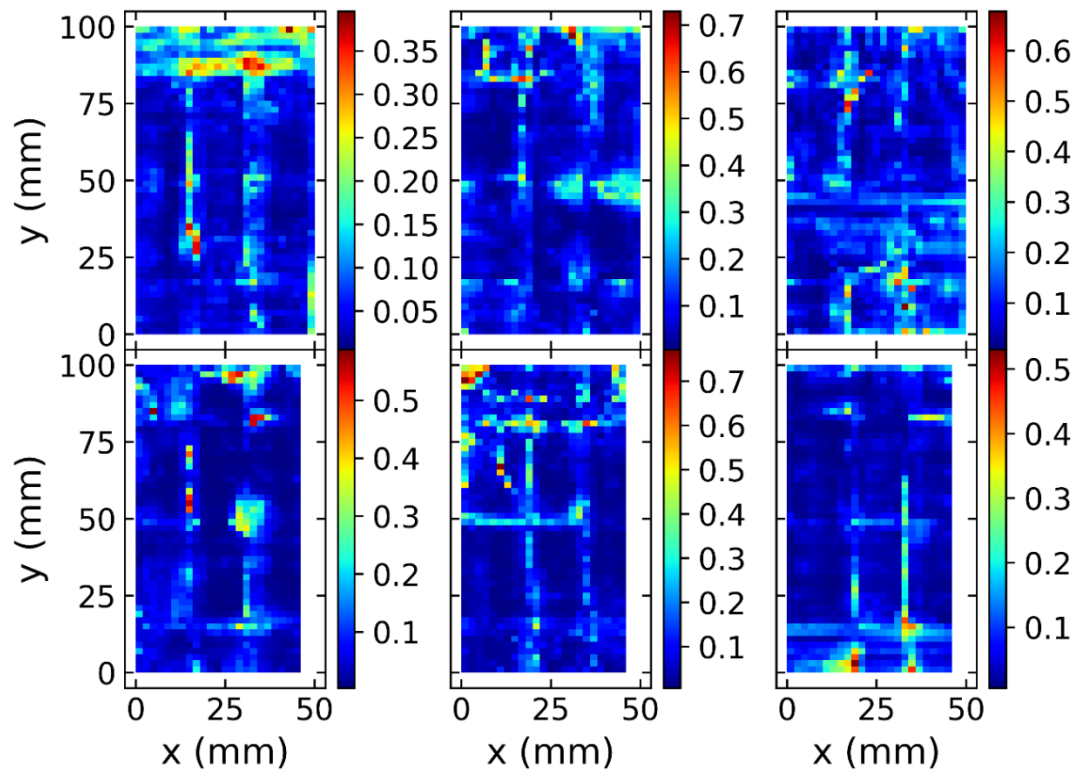
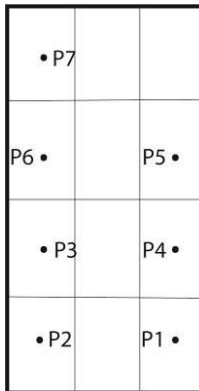


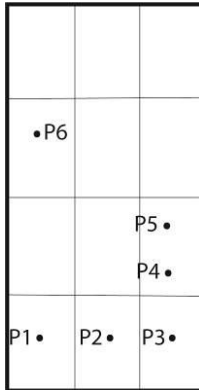
Abb. 74 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Öl Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2Ö1-2Ö3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2Ö4-2Ö6 unten von links nach rechts.

d. Übersichtstabelle Transparente Prüfkörper



1. Probe Träger Holz (Abmessungen Koordinatensystem $y = -55 - 55$; $x = -29 - 29$)

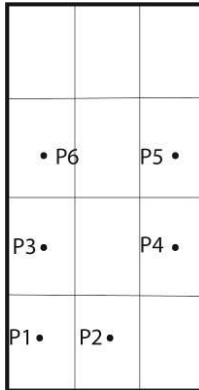
Messpunkt	Koordinate	Festigungsmittel	Applikation	Beobachtungen
P1	$x=15; y=-39$	Medium für Konsolidierung	Spritze	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P2	$x=-17; y=-39$	Medium für Konsolidierung	Spritze + mehr Farbstoff	Kein Unterschied in der Sichtbarkeit zu P1
P3	$x=-16; y=-19$	Medium für Konsolidierung	Pinsel	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P4	$x=15; y=-19$	Störleim	Spritze ohne Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P5	$x=16; y=11$	Störleim	Pinsel ohne Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P6	$x=-16; y=11$	Störleim	Spritze mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P7	$x=-16; y=40$	Störleim	Pinsel mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen



2. Probe Träger Gewebe (Abmessungen Koordinatensystem $y = -28 - 26$; $x = -50 - 55$)

Messpunkt	Koordinate	Festigungsmittel	Applikation	Beobachtungen
P1	$x = -16$; $y = -41$	Medium für Konsolidierung	Spritze	Während der Festigung wurde die Scholle mit der Spritze kurz angehoben
P2	$x = 6$; $y = -41$	Medium für Konsolidierung	Pinsel	Das Festigungsmittel ist nicht bis zum Messpunkt gekommen
P3	$x = 18$; $y = -41$	Störleim	Spritze ohne Vornetzen	Die zu festigende Scholle ist durch die Spritze während der Maßnahme abgegangen
P4	$x = 18$; $y = -21$	Störleim	Pinsel ohne Vornetzen	Das Festigungsmittel hat den Messpunkt nicht erreicht
P5	$x = 18$; $y = -11$	Störleim	Spritze mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P6	$x = -16$; $y = 9$	Störleim	Pinsel mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen

Die Probe ist für die Messungen in einen Schraubstock eingespannt worden. Dabei wurde sie etwas beschädigt, sodass die Messpunkte für den Vorher-Nachher-Vergleich evtl. nicht mehr übereinstimmen.



3. Probe Träger Holz + Gewebe (Abmessungen Koordinatensystem $y = -52 - 55$; $x = -29 - 25$)

Messpunkt	Koordinate	Festigungsmittel	Applikation	Beobachtungen
P1	$x = -17$; $y = -44$	Medium für Konsolidierung	Spritze	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P2	$x = 4$; $y = -44$	Medium für Konsolidierung	Pinsel	Das Festigungsmittel hat den Messpunkt nicht erreicht
P3	$x = -16$; $y = -23$	Störleim	Spritze ohne Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P4	$x = 16$; $y = -23$	Störleim	Pinsel ohne Vornetzen	Das Festigungsmittel hat den Messpunkt nicht erreicht
P5	$x = 16$; $y = 7$	Störleim	Spritze mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen
P6	$x = -16$; $y = 7$	Störleim	Pinsel mit Vornetzen	Das Festigungsmittel ist bis zum Messpunkt gedrungen

e. Auswertungstabellen Gemälde

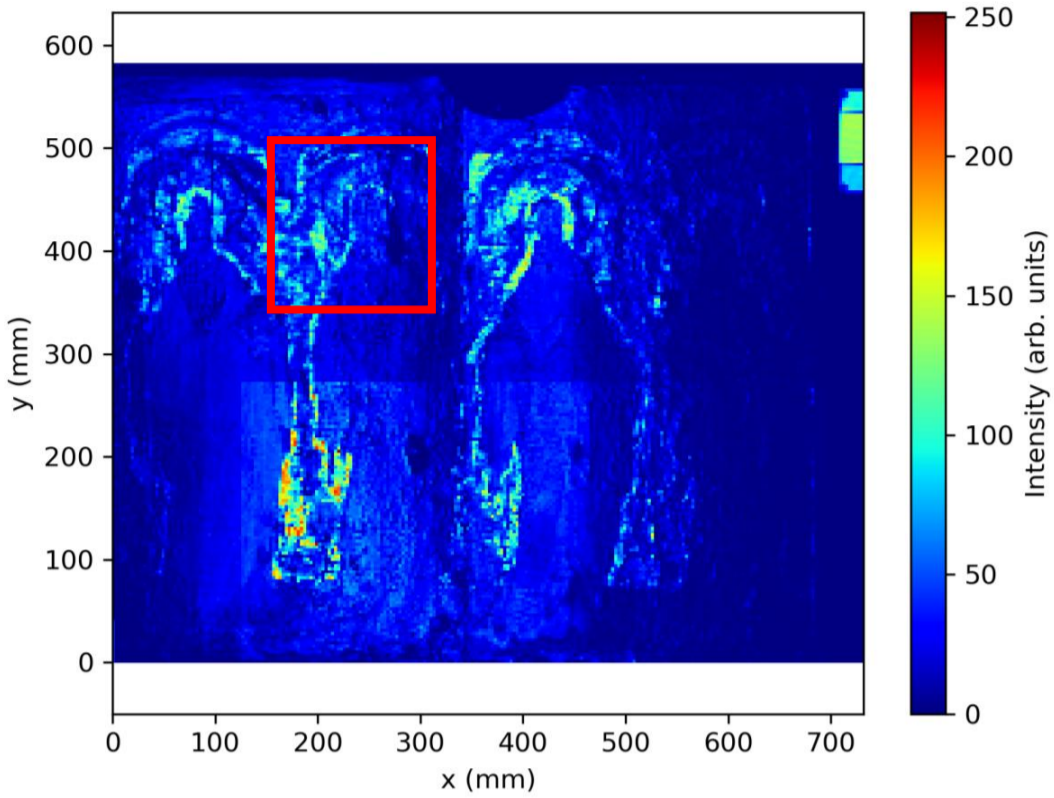
Tabelle II Beispiel für Bereiche mit wenig Reflexionen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.

X1,X2,Y1,Y2=150.0,300.0,300.0,500.0

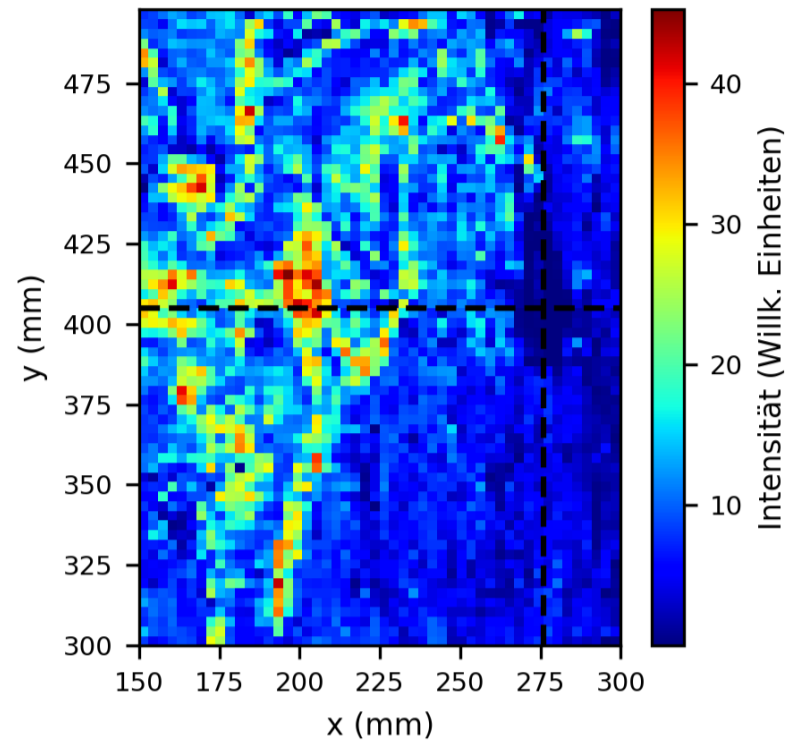
X-cut=276; Y-cut=405

BG+Filtered

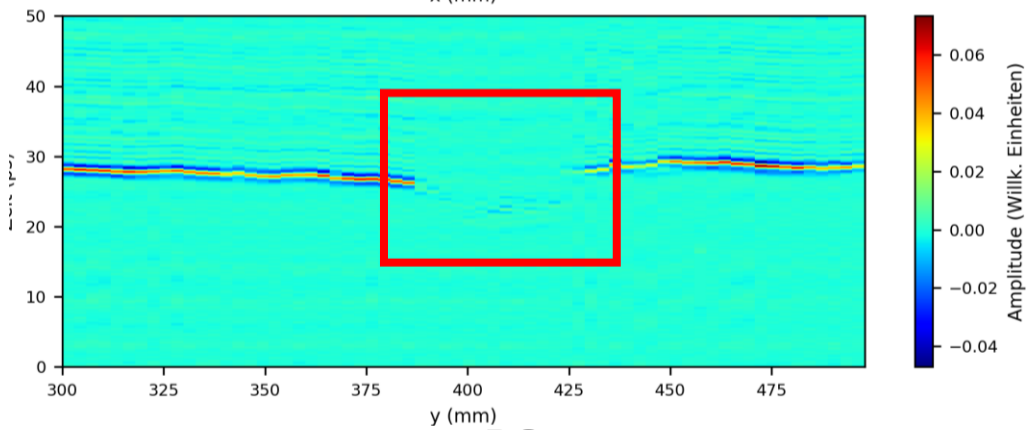
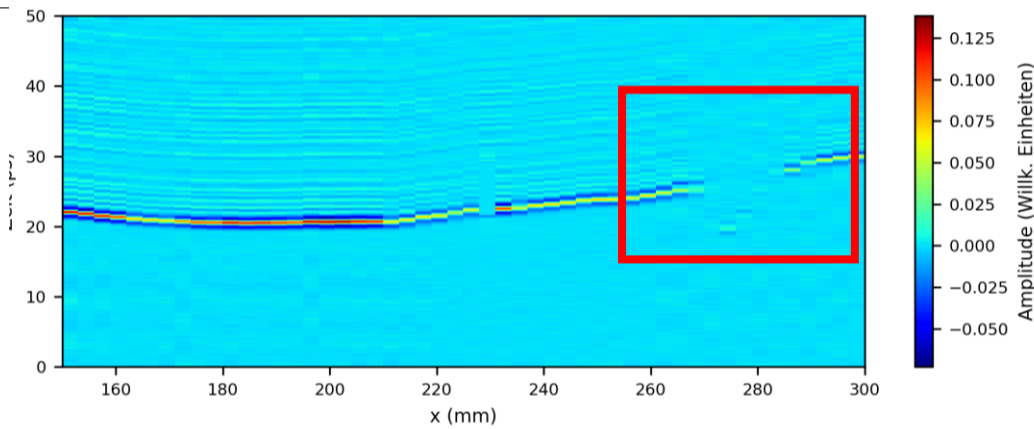
High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-2.0 THz -5



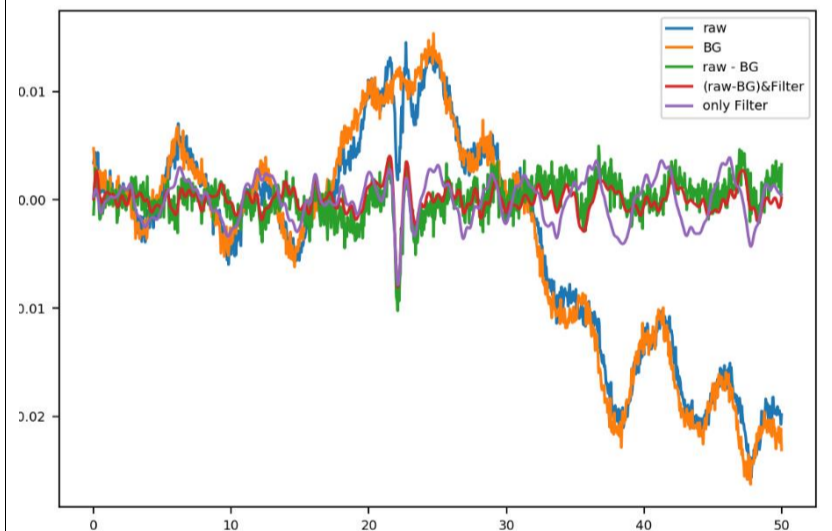
Z-Scan



Z-Scan Detail



BScans



Time Domain Data für den Schnittpunkt

Tabelle III Beispiel für Bereich mit starken Reflexionen und Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=100,300,6,250

X-cut=216; Y-cut=99

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

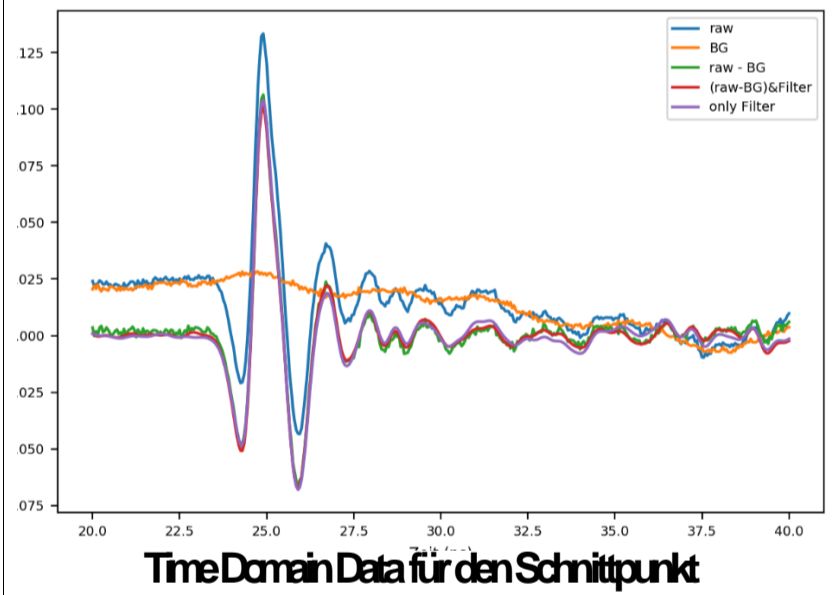
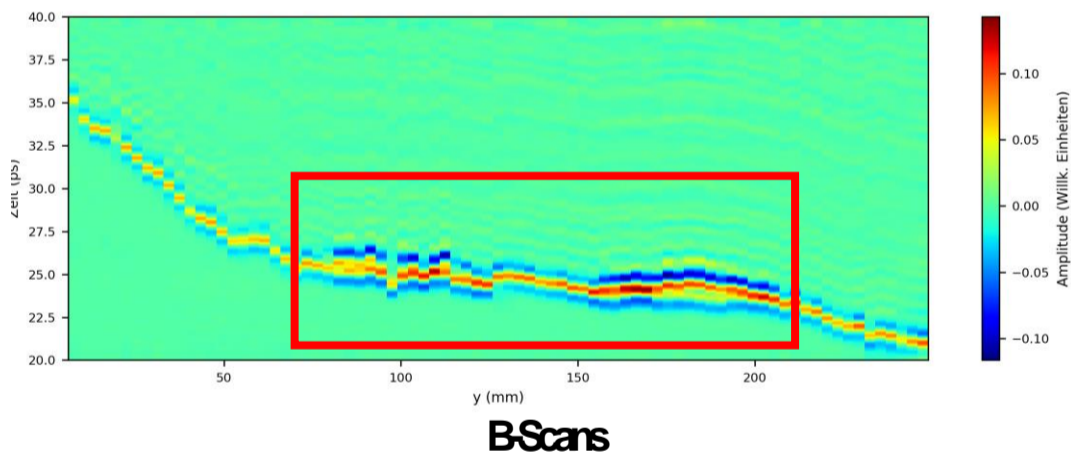
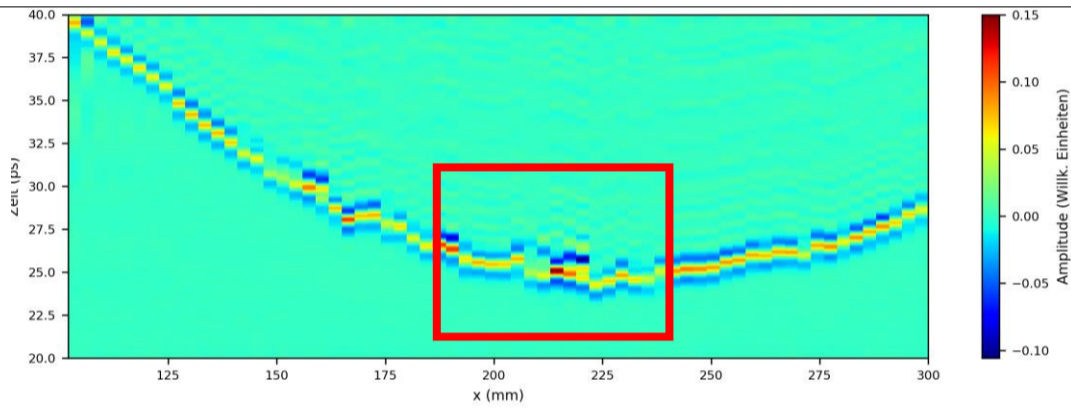
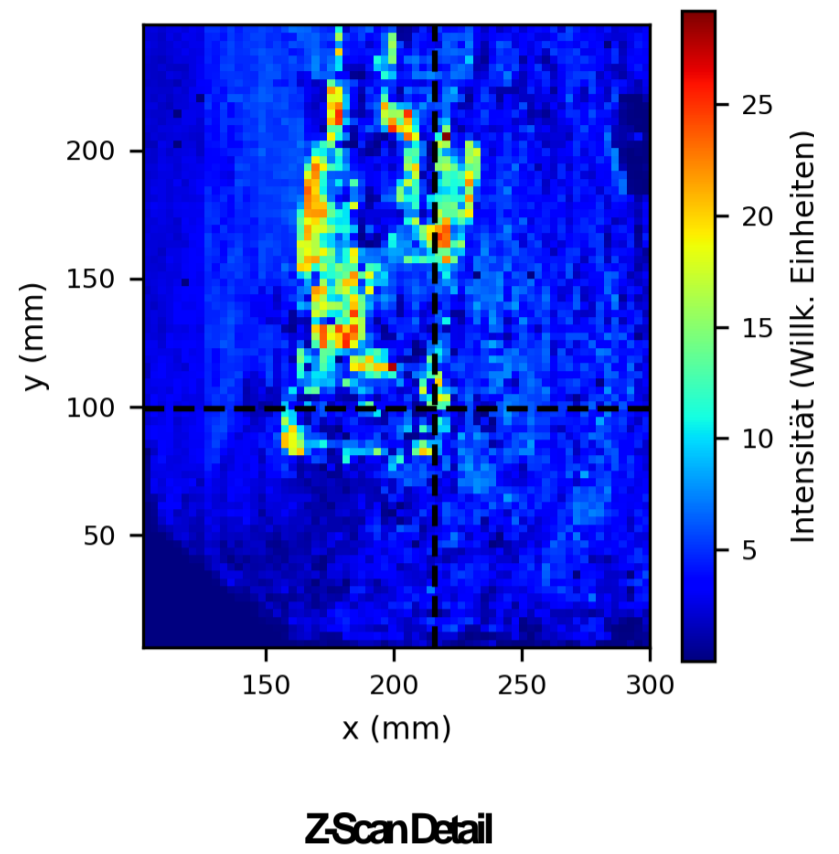
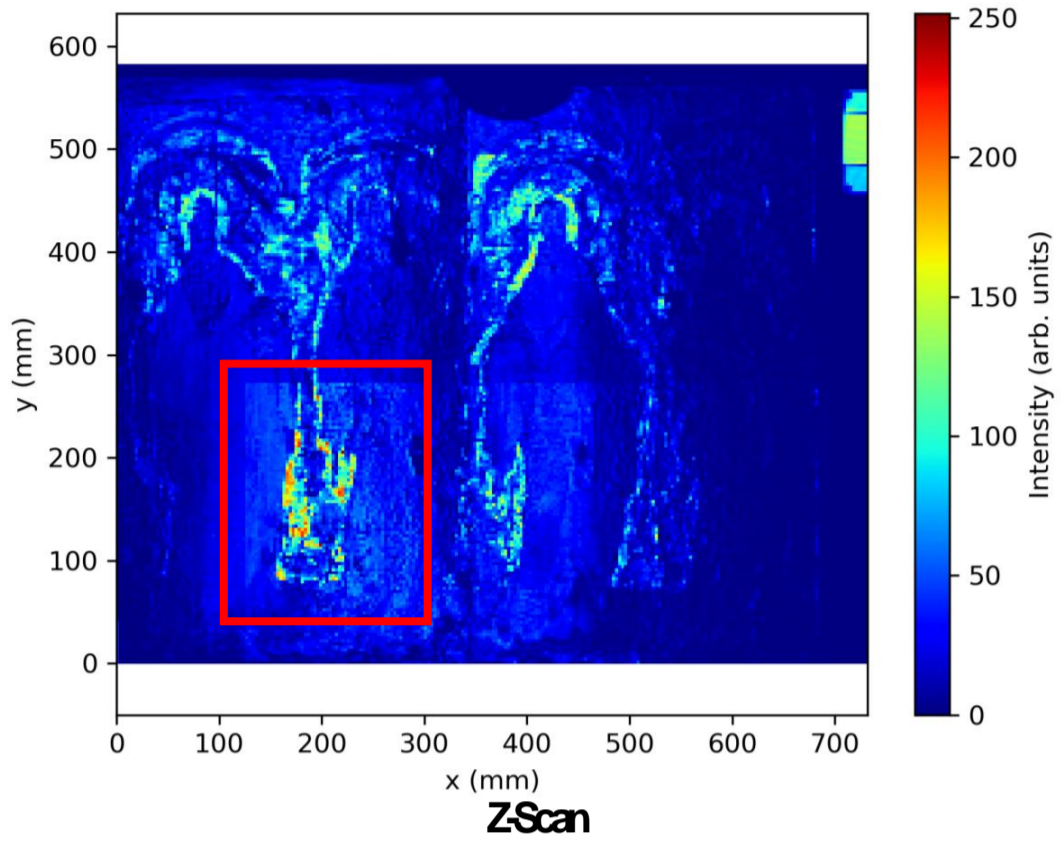


Tabelle IV Beispiel für Bereich mit Ablösungen anhand von B- und Z-Scan sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=6,200,189,378

X-cut=192; Y-cut=240

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

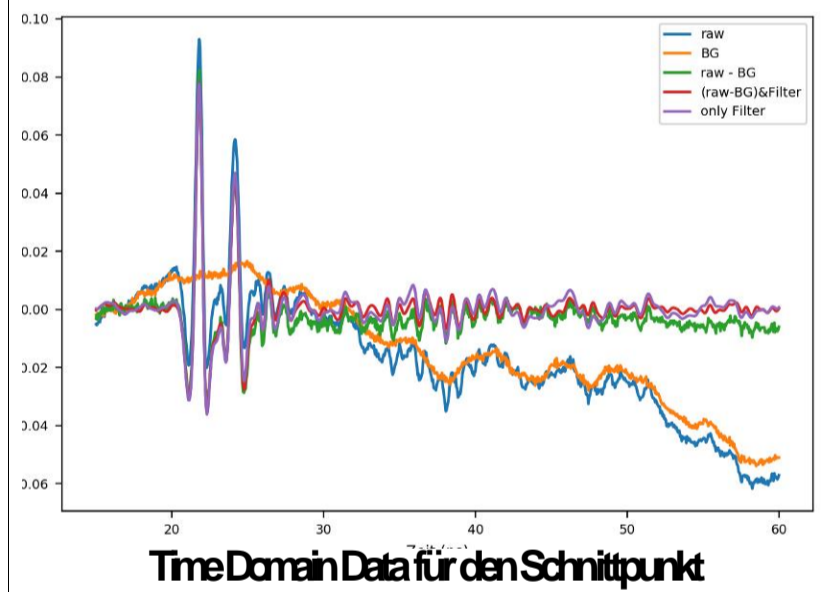
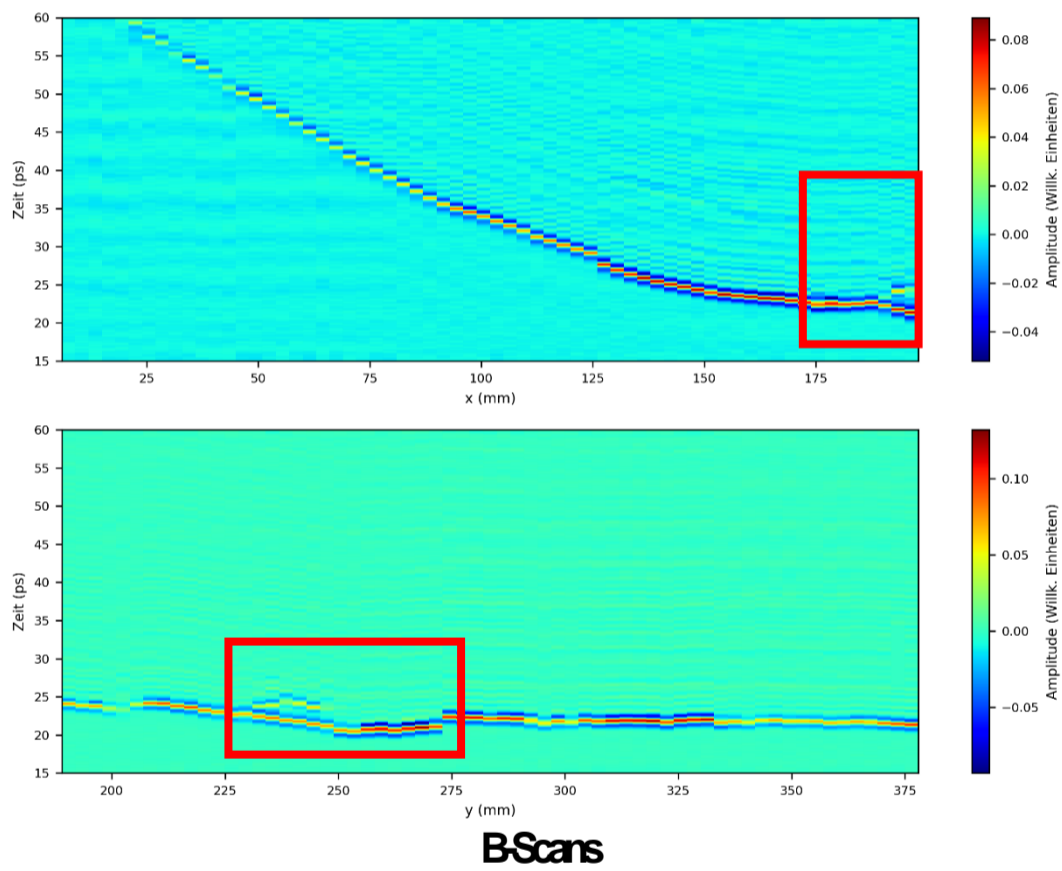
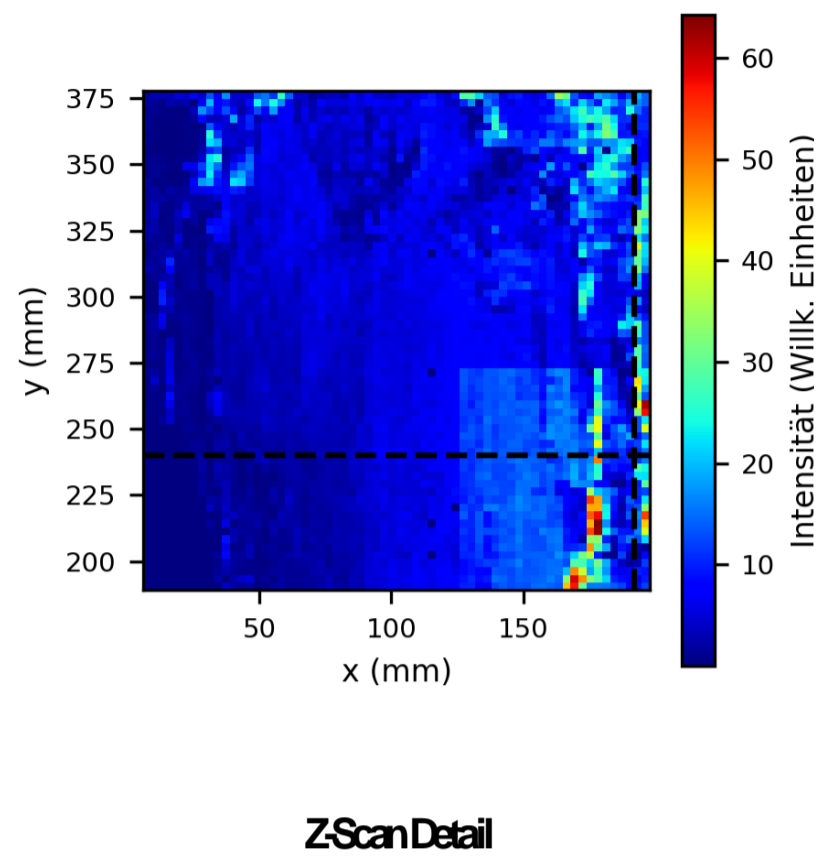
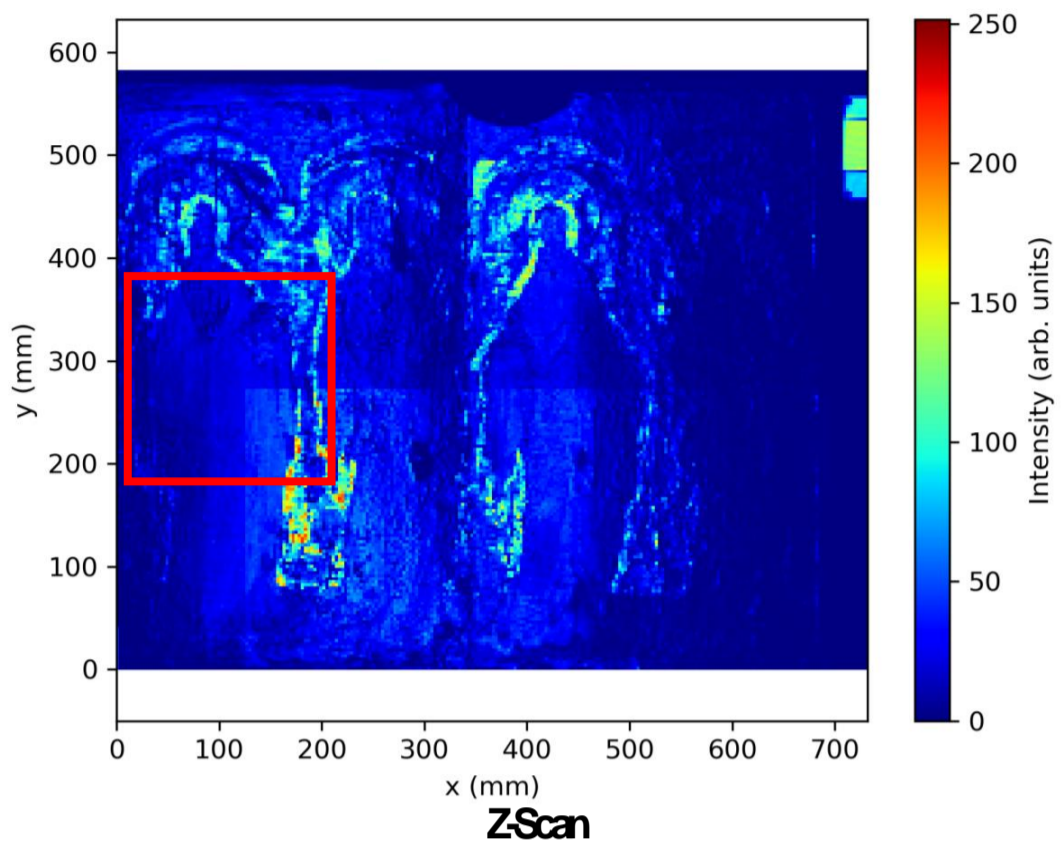


Tabelle V Beispiel für Bereich mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=350,500,400,567

X-cut=405; Y-cut=420

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

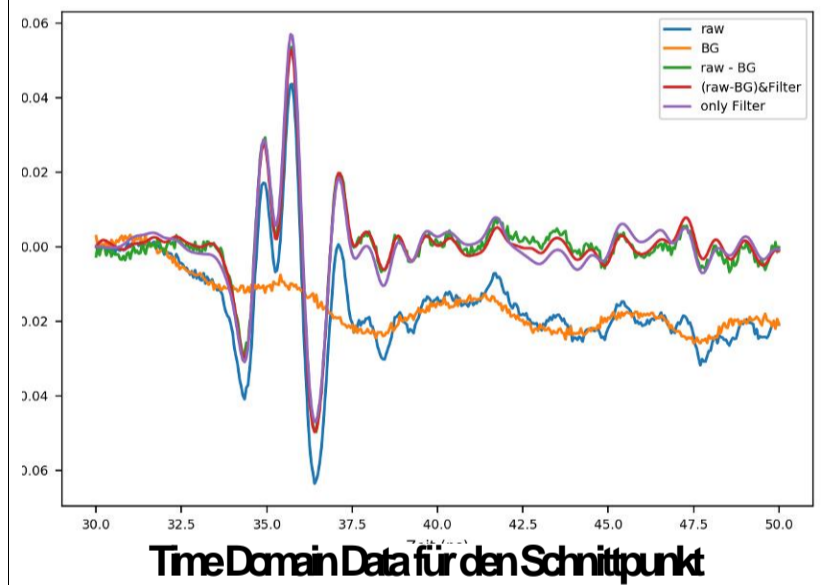
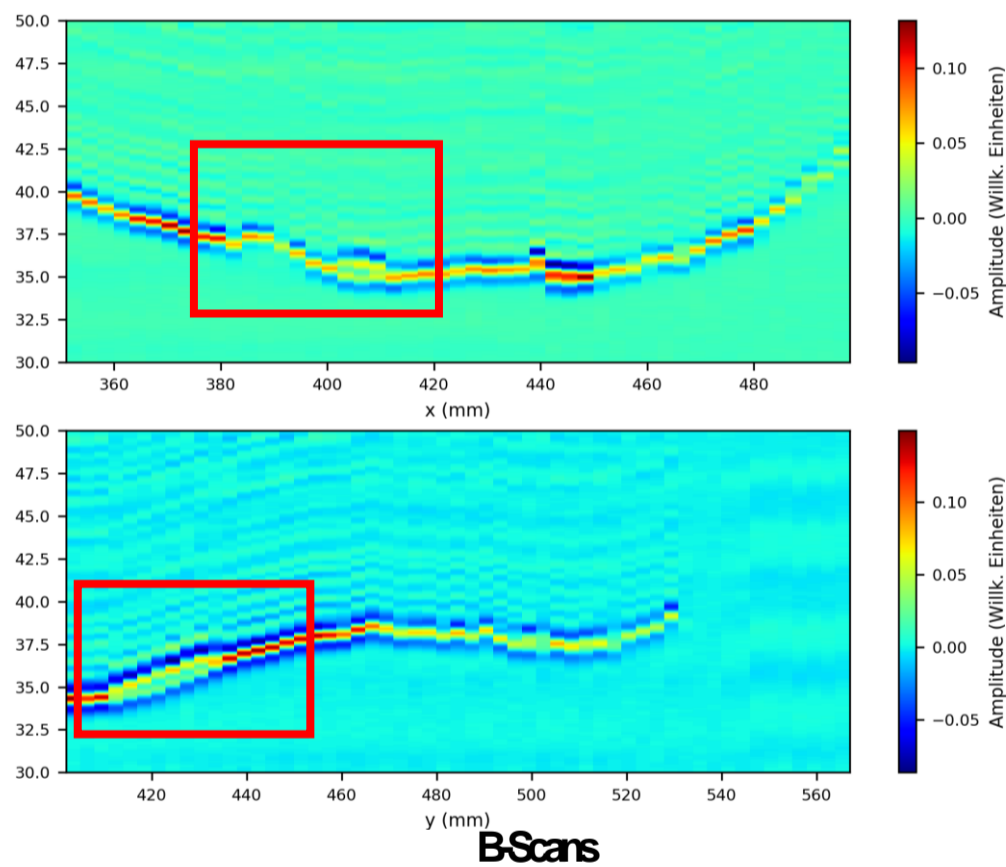
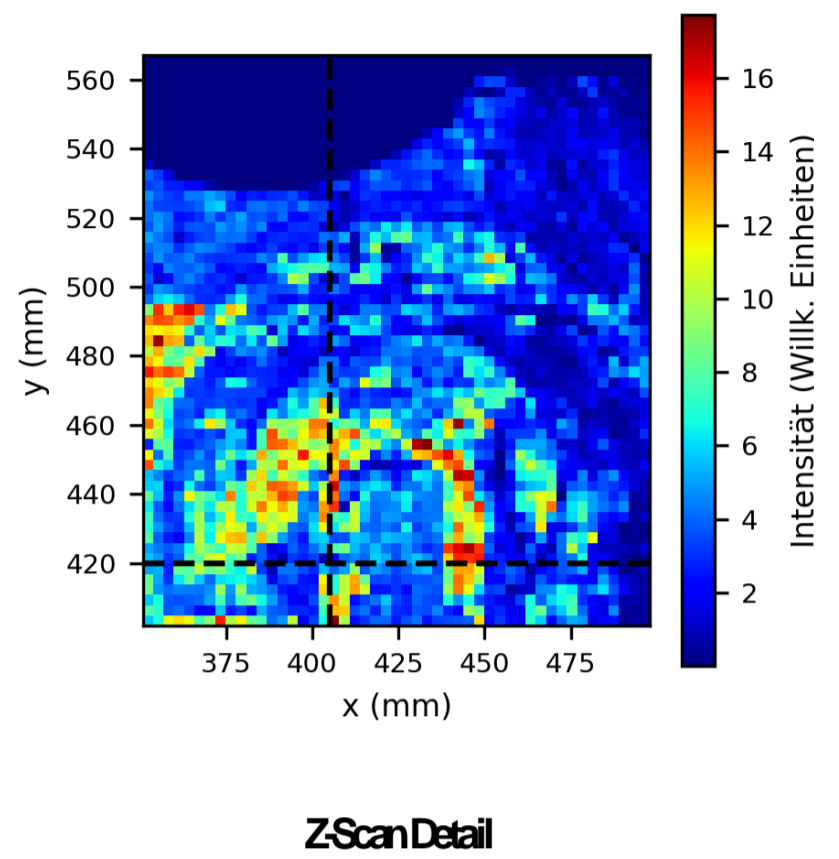
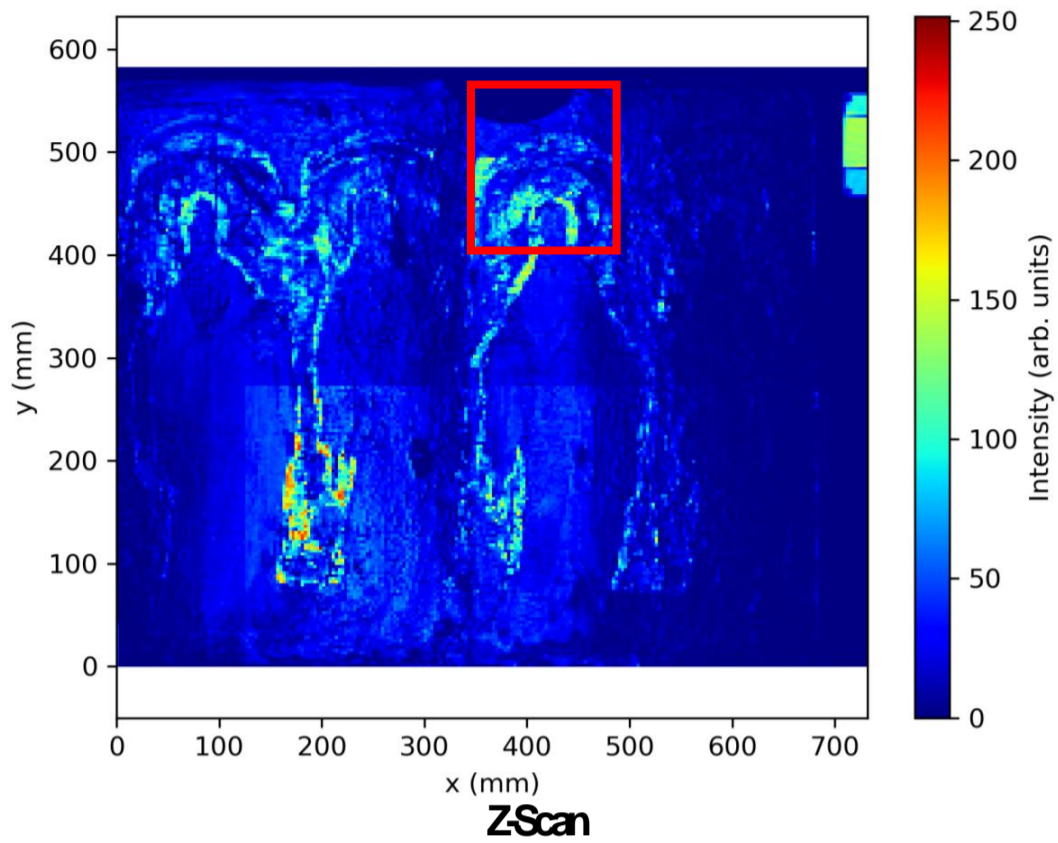


Tabelle VI Beispiel für Bereich mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scans sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=400,600,100,250

X-cut=549; Y-cut=225

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

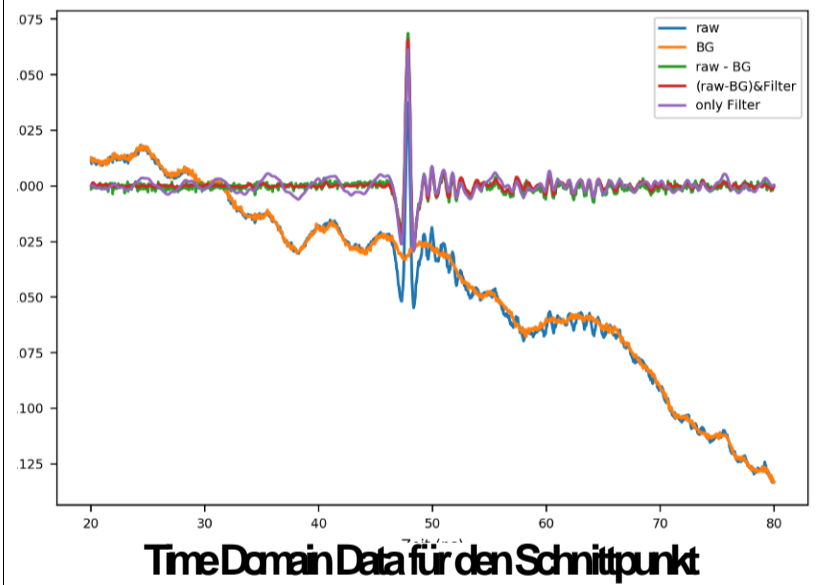
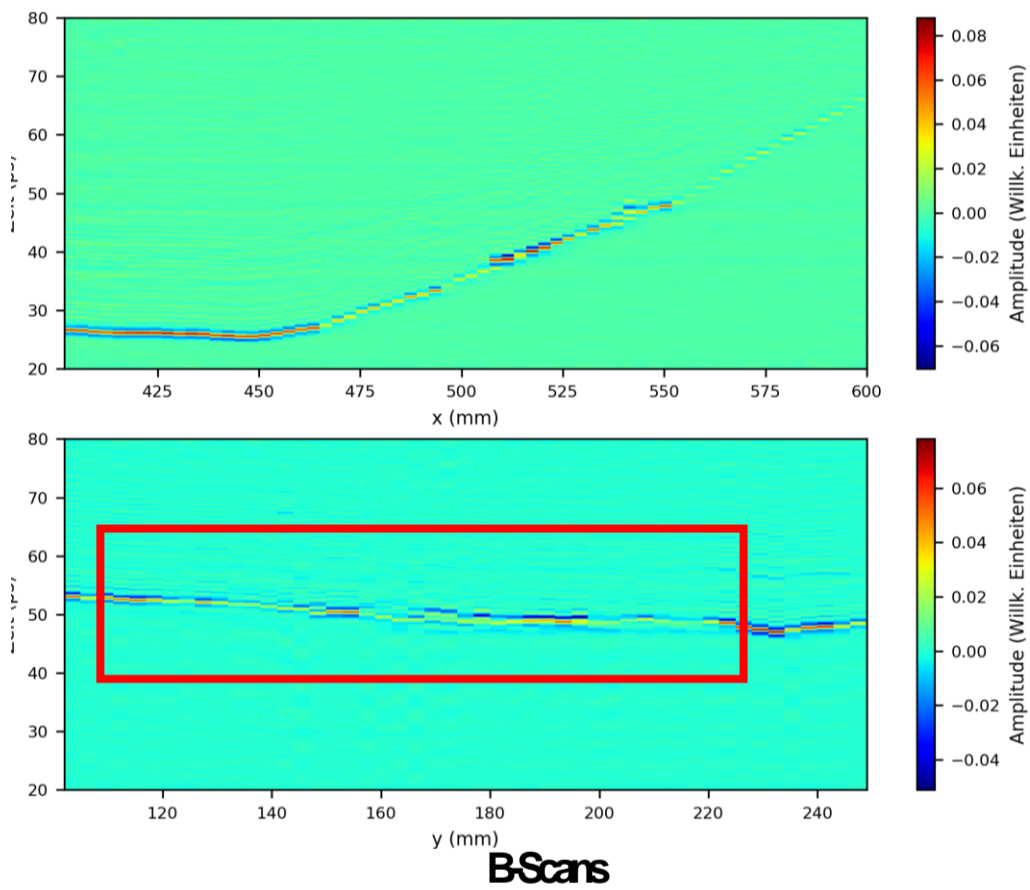
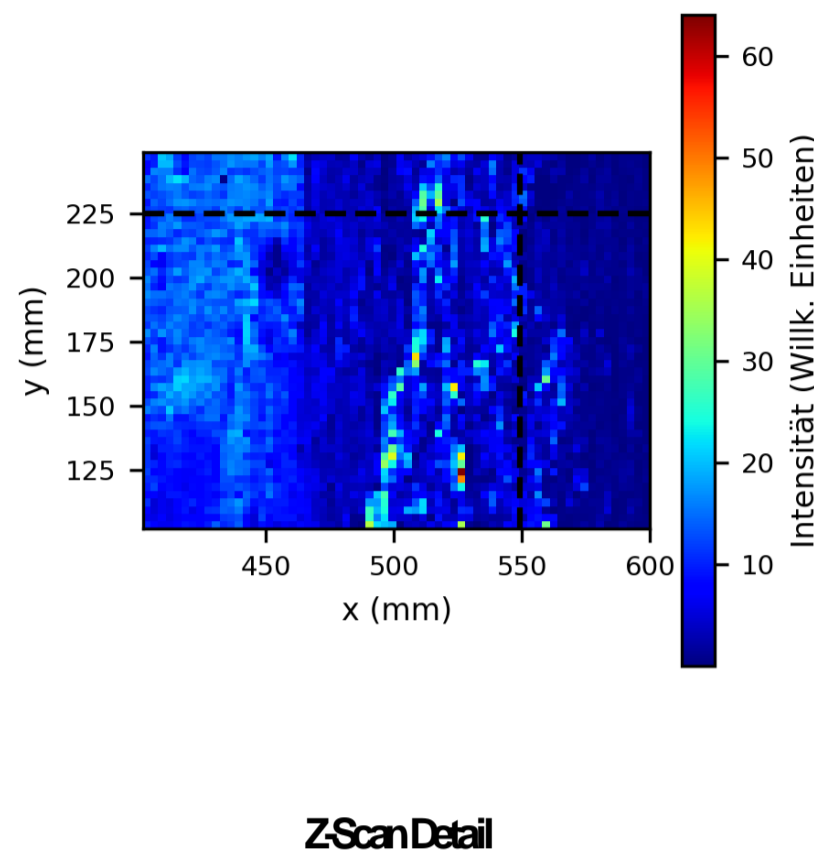
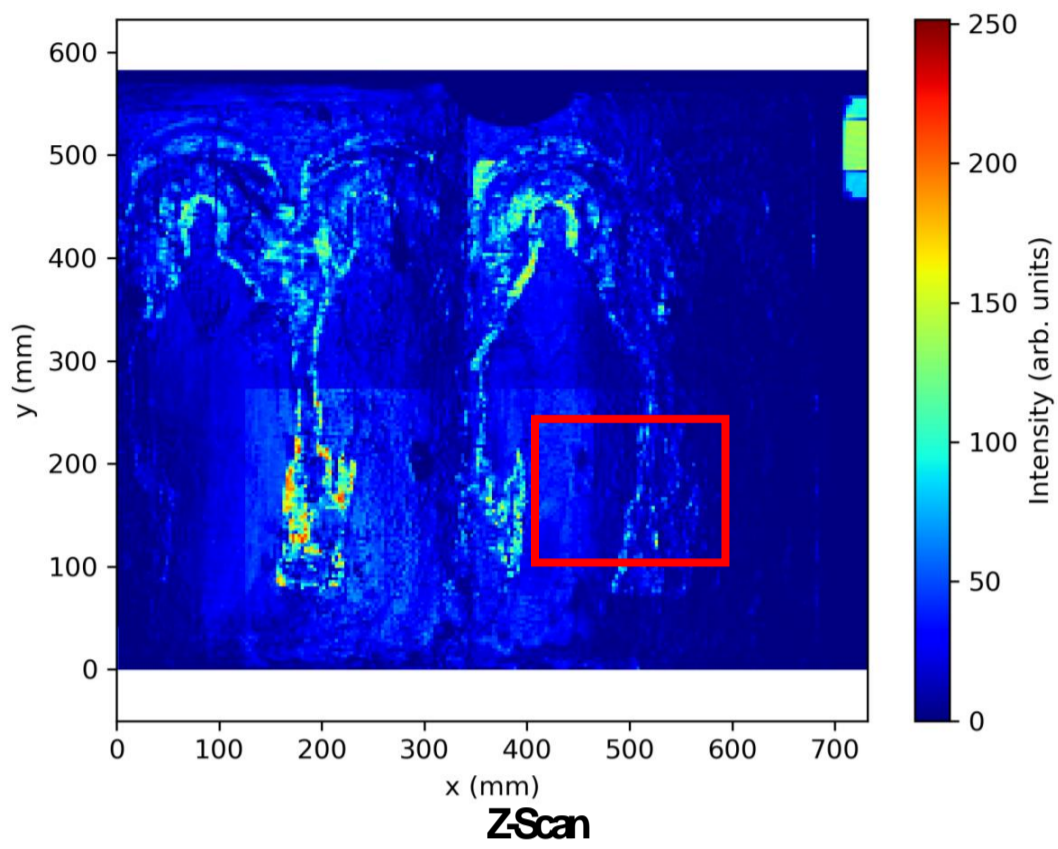


Tabelle VII Beispiel für Bereiche mit starken Reflexionen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.

X1,X2,Y1,Y2=300,500,6,150

X-cut=290; Y-cut=120

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

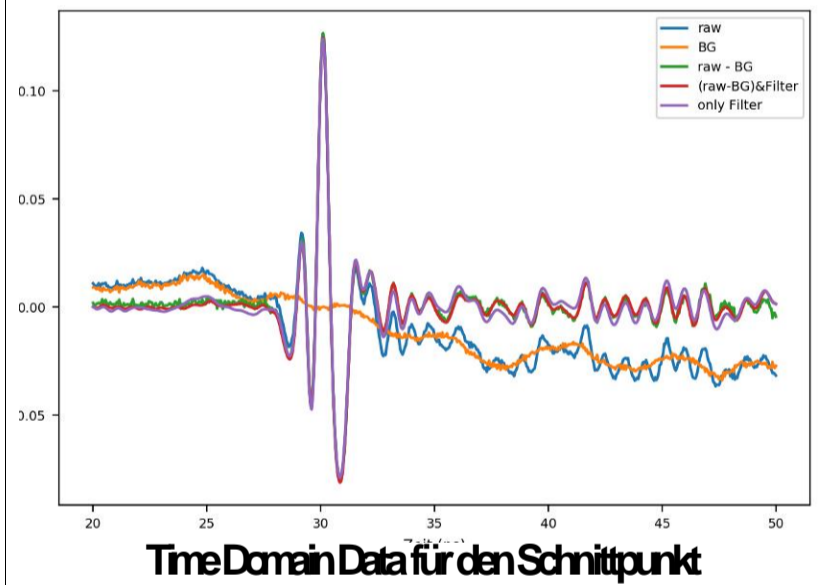
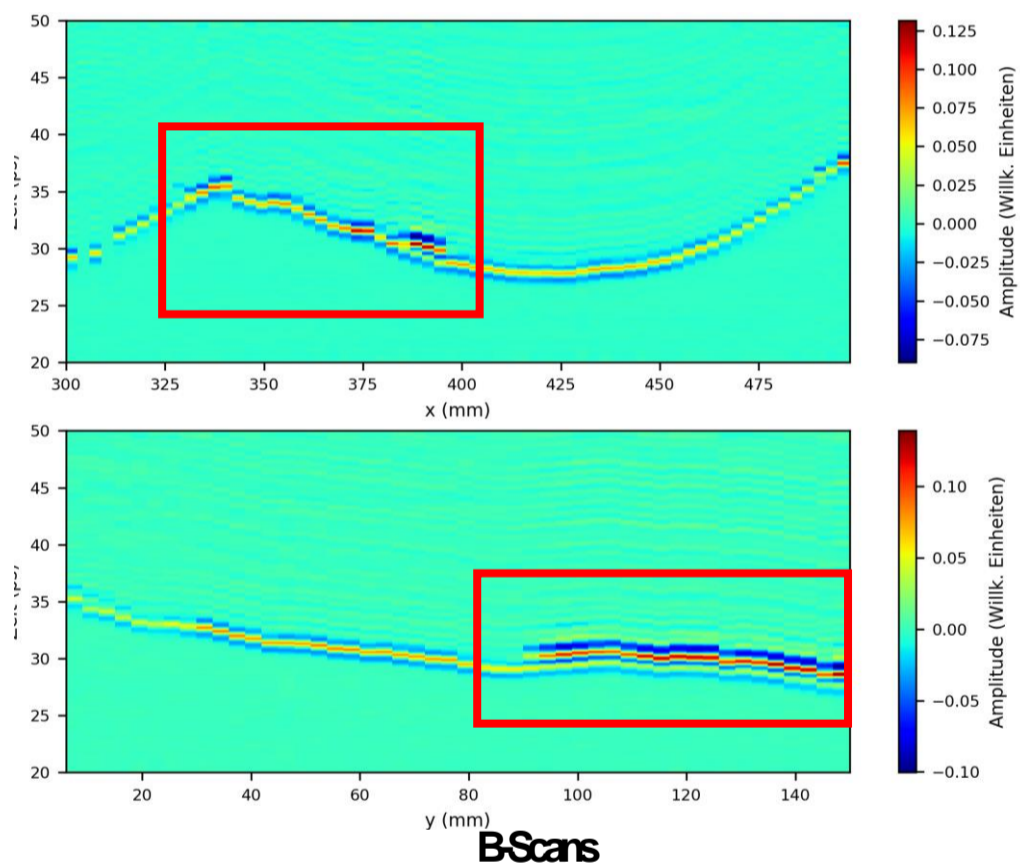
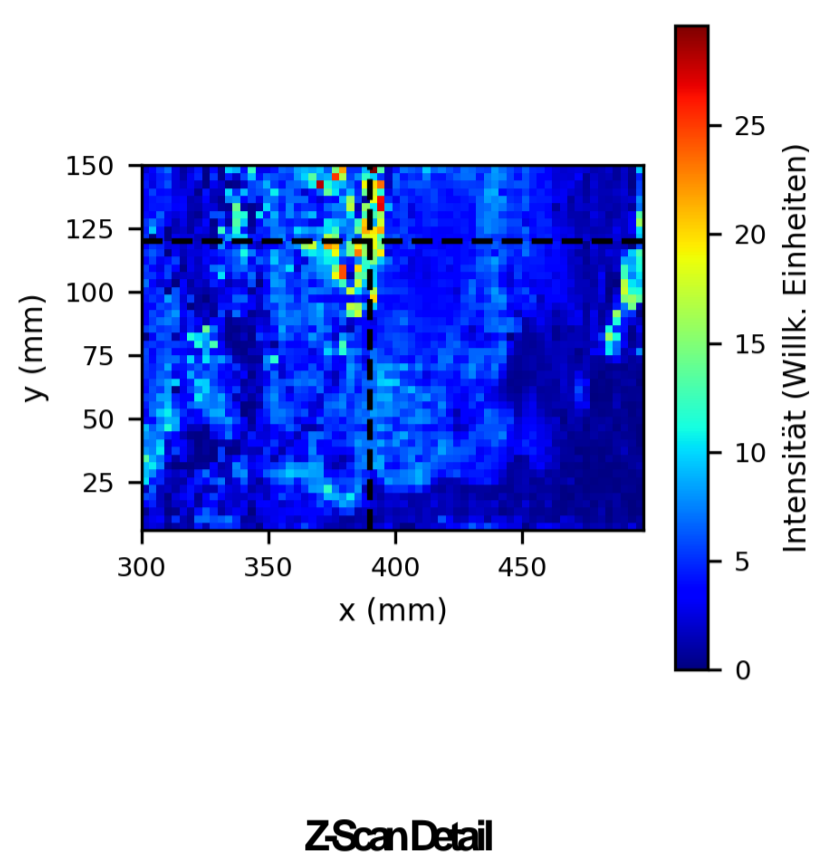
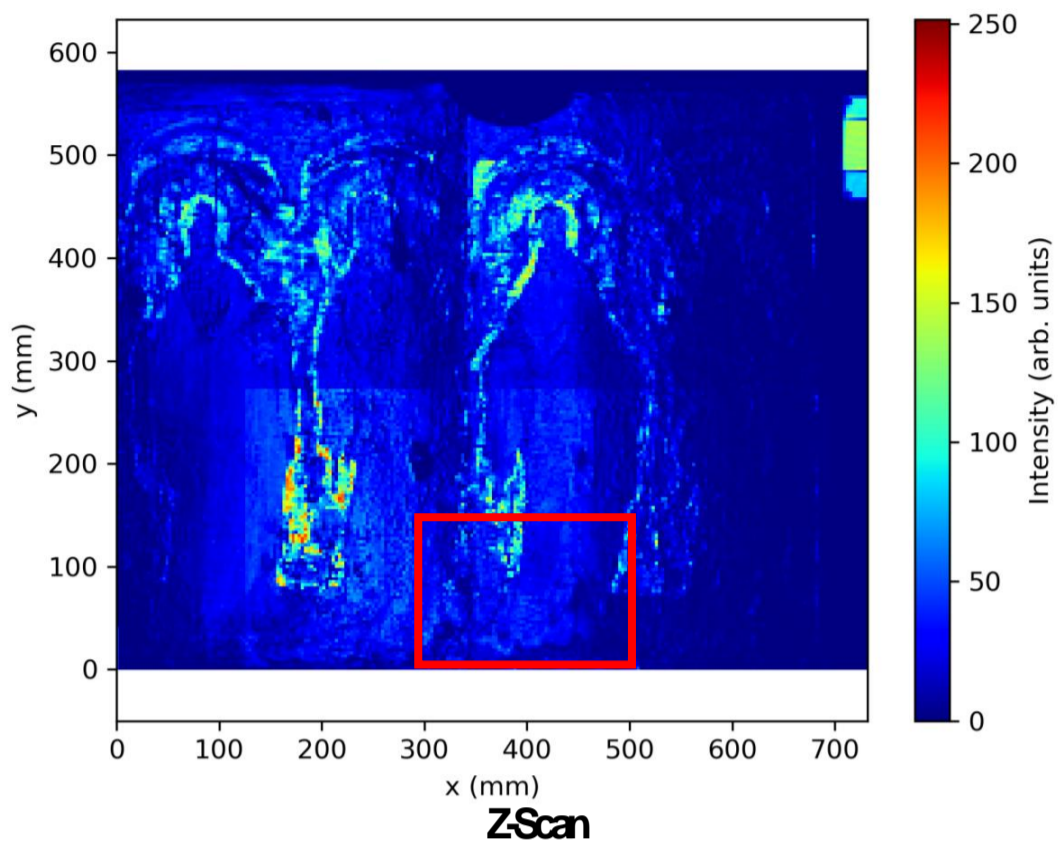


Tabelle VIII Beispiel für Bereich mit starken Reflexionen anhand von B- und Z-Scans sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=6,200,378,567

X-cut=30; Y-cut=495

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5

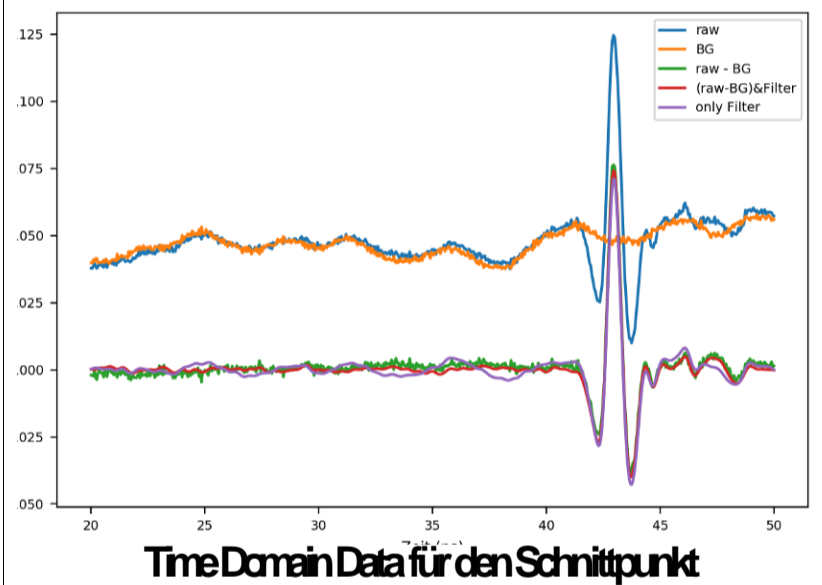
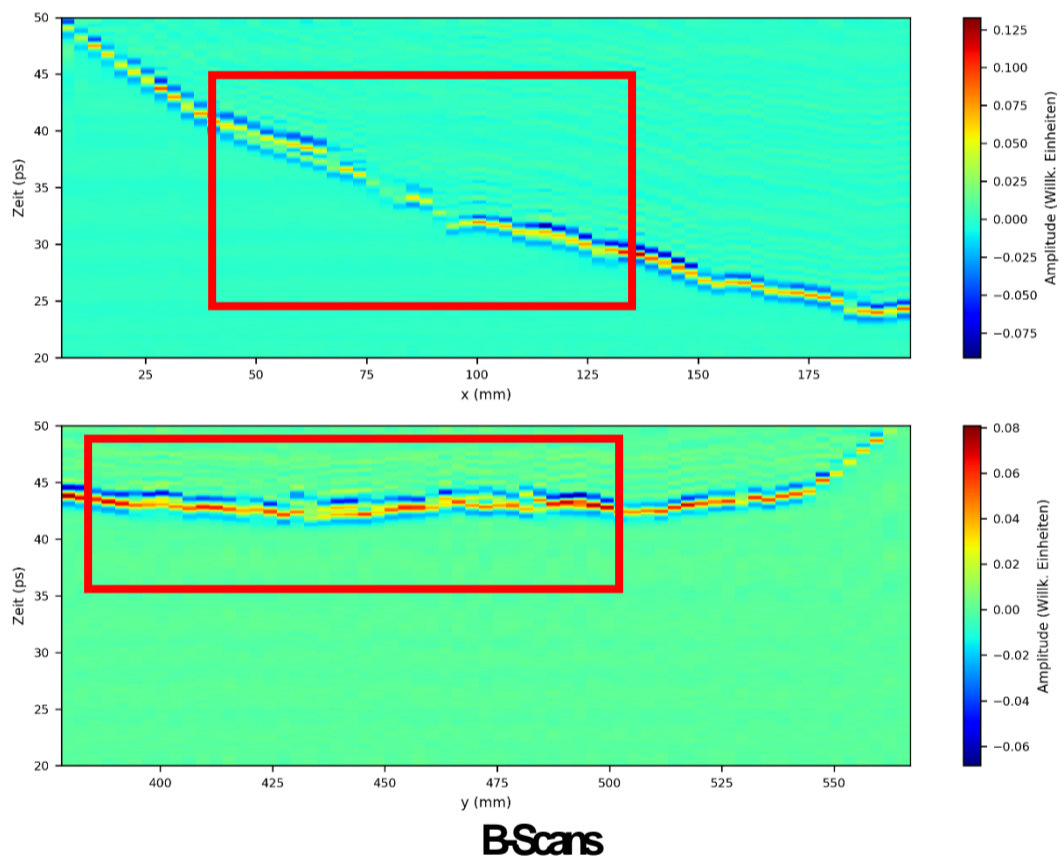
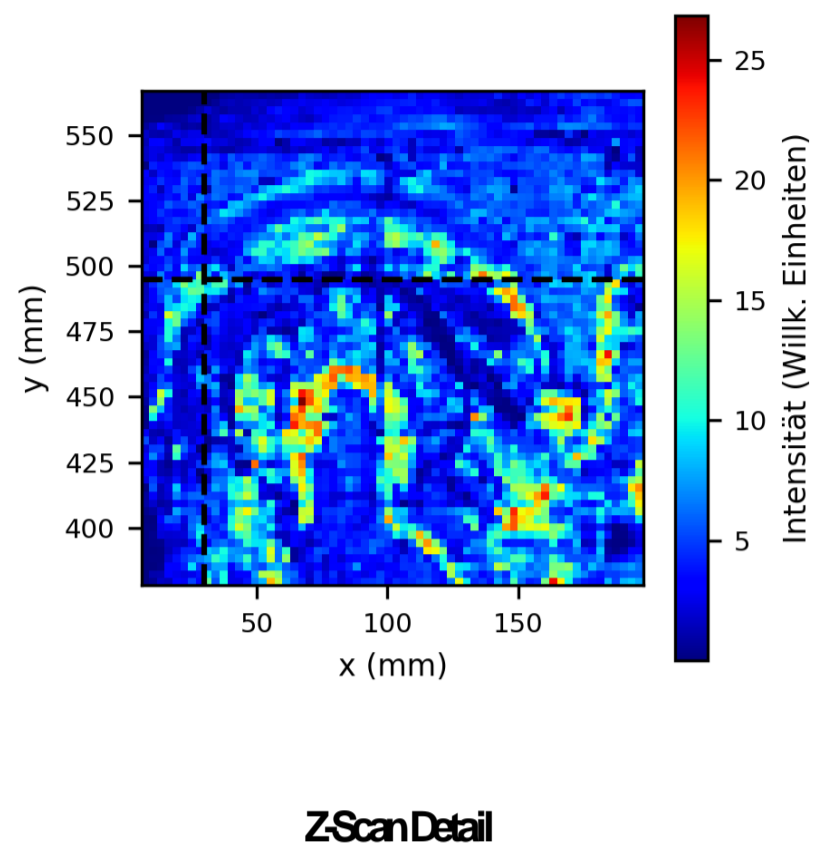
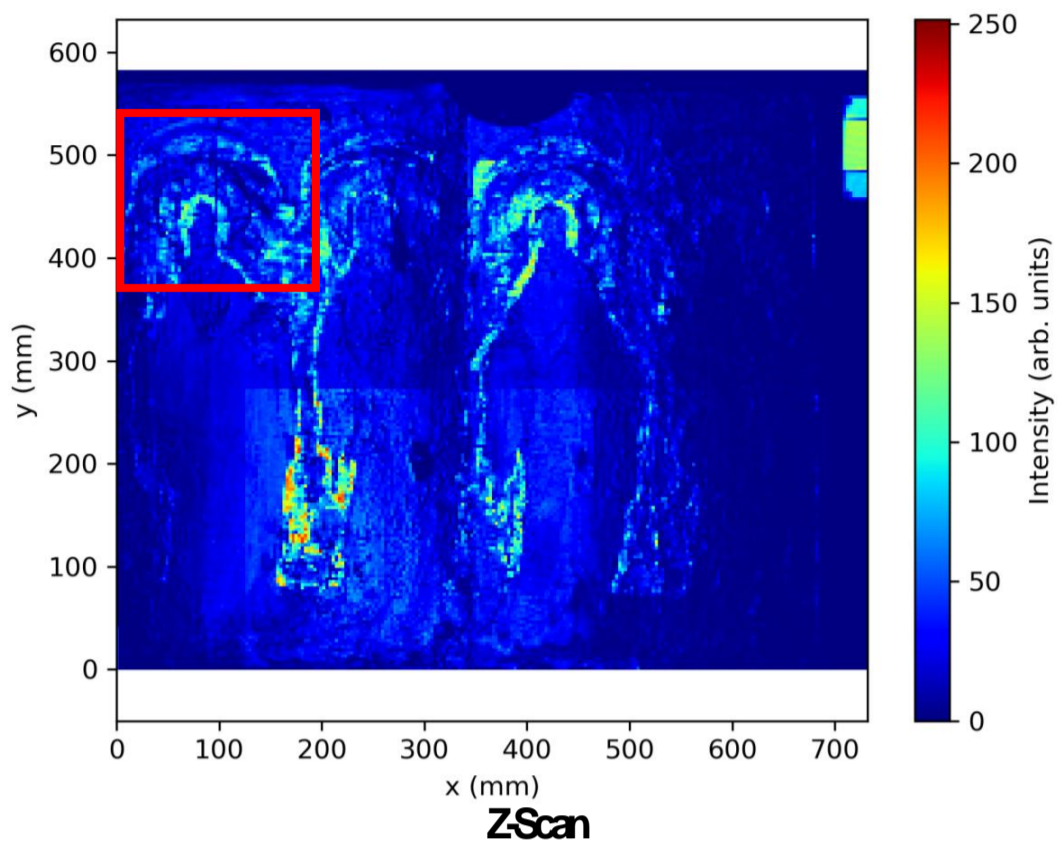


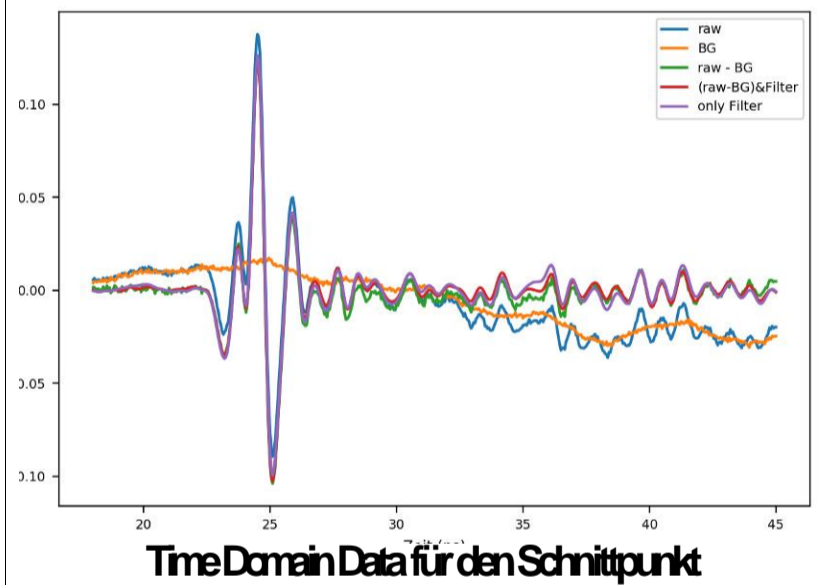
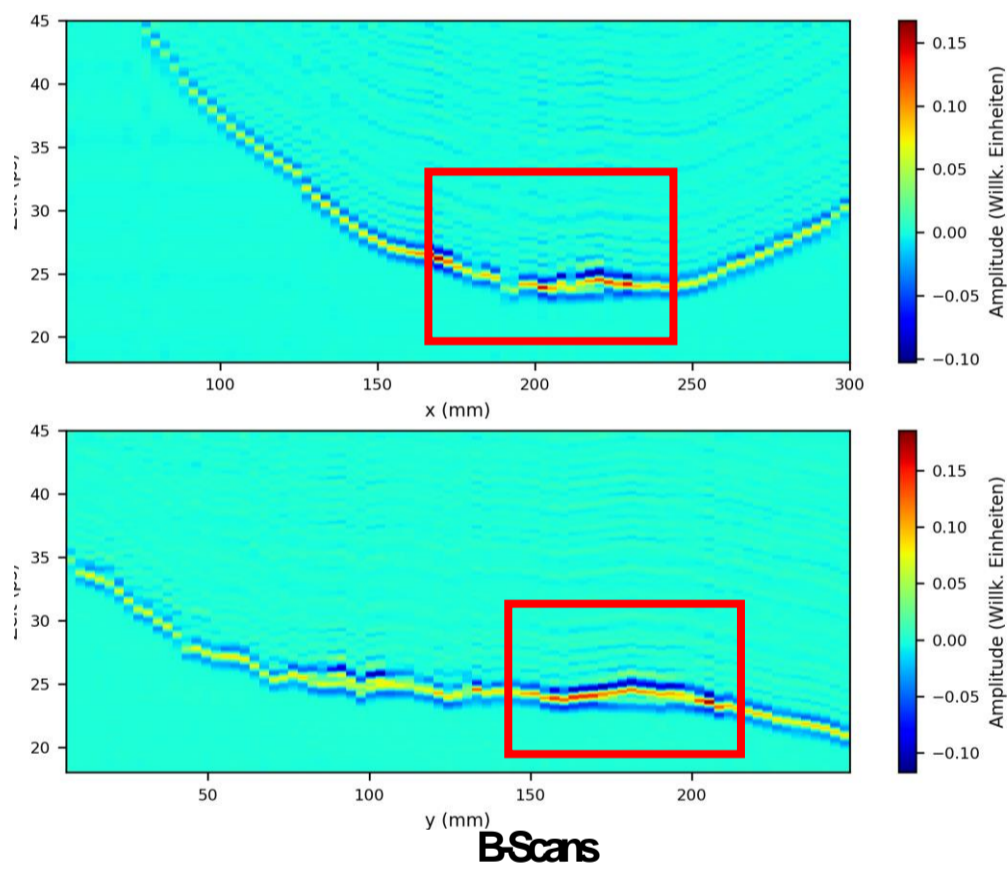
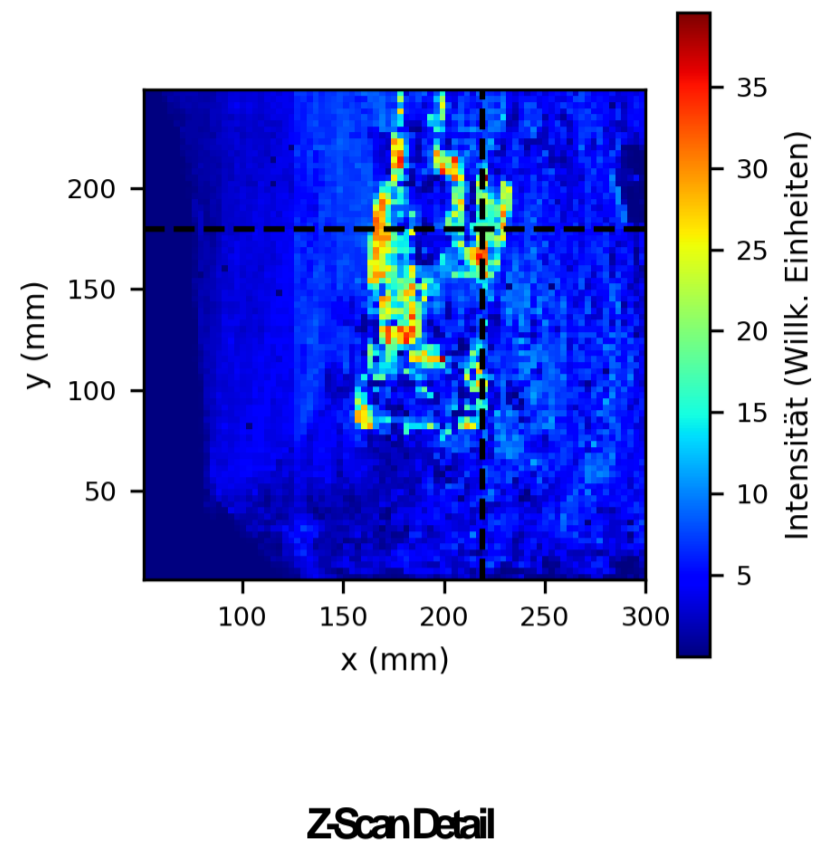
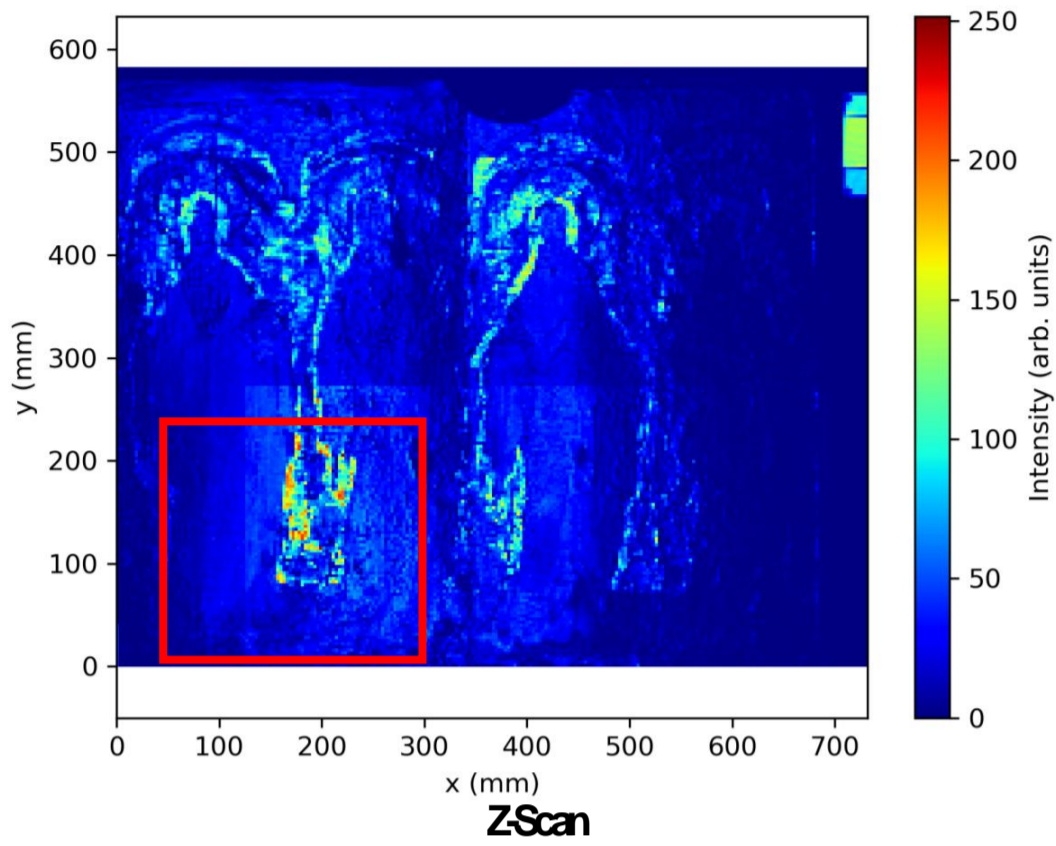
Tabelle IX Beispiel für Bereich mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TDPlot.

X1,X2,Y1,Y2=50,300,6,250

X-cut=219; Y-cut=180

BG+Filtered

High-pass-0.15 THz -5; Low-pass-20 THz -5



f. Datenblätter

Plextol® D 498

Basis:

Wässrige Dispersion eines Copolymeren auf der Basis von Butyllacrylat und Methylmethacrylat. Thermoplastisch, hohe Transparenz, hohe Lichtbeständigkeit. Gute Verseifungs- und Witterungsstabilität, nicht vergilbend. Gute Wasserglasverträglichkeit.

Anwendung:

Zur Herstellung von Farben und Putzen. Verdünnbar mit Wasser.

- Feststoffgehalt: 50%,
- pH-Wert: $9,0 \pm 1,0$
- Viskosität (Brookfield, 6 UpM): 3000 - 10000 mPas,
- Mindestfilmbildungstemperatur: 5 °C.
- Erscheinungsbild des Films: klar, klebfrei.
- Glasübergangstemperatur: 13 °C.

Lascaux® Medium für Konsolidierung

Das Medium für Konsolidierung ist in Zusammenarbeit mit dem schwedischen Zentralamt für Denkmalpflege für die Konservierung von mittelalterlichen Fassungen auf Holz entwickelt worden.

Zusammensetzung:

Feindisperse, wässrige Acrylcopolymerisat-Dispersion

Eigenschaften:

- trocknet zu einem elastischen und klaren Film auf
- lichtecht und alterungsbeständig
- sehr gute Penetrationsfähigkeit
- MFT (Mindestfilmbildetemperatur): ca. 4° C
- pH ca. 8.5
- löslich in Estern, Aromaten, Aceton, MEK

Das Medium für Konsolidierung hat auf Grund der niedrigen Viskosität ein besonders gutes Eindringungsvermögen, wodurch jede Art von losen und pulverisierenden Farbschichten schnell und sicher gefestigt werden kann. Es können auch stark wasserempfindliche Oberflächen, wie Glanzvergoldungen oder dünne Leimfarbschichten konsolidiert werden. Sie lassen sich, ohne Quellung oder Bildung von Wasserflecken, auf hölzernen wie auch auf textilen Bildträgern festigen.

Die Konzentration des Festigungsmittels kann durch Zusatz von destilliertem Wasser beliebig reguliert werden. Als Vornetzmittel kann Testbenzin eingesetzt werden. Überschüsse des Festigungsmittels können nach ca. 24 Stunden Trockenzeit mit Aceton oder mit Xylol völlig entfernt werden. Das Medium für Konsolidierung ist bereits durch mehrere Restaurierungswerkstätten in Schweden an verschiedenen Objekten erfolgreich eingesetzt worden.

Lascaux® Acrylkleber 498

Dispersion eines thermoplastischen Acrylpolymeres auf der Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat. Die Typen 360 HV und 498 HV sind mit Acrylsäureester verdickt, der Typ 498 20-X mit 20 % Xylol. Alle Typen sind bei pH 8 - 9 stabilisiert und mit Konservierungsmitteln ausgerüstet. Acrylkleber 498 20-X ist speziell für Anränderungen (strip-lining) geeignet sowie für Textilverklebungen und Montagearbeiten; zum Aufziehen von Leinwand und anderen Geweben auf Karton, Holz, Gips, Putz und Beton.



10200 - 10280 Azurit

Chemische Zusammensetzung: $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
 Color Index: Pigment Blue 30

Azurit bildet hochtransparente, tiefblaue Kristalle. Je reiner und größer die Kristalle sind, desto tiefer und dunkler erscheint die Farbe. Müht man die beste Qualität Azurit ganz fein, erhält man trotzdem ein ganz helles himmelblaues Pulver. Bei der Herstellung von Azurpigment aus dem Mineral fallen produktionsbedingt viele verschiedene Kongloben an. In einem sehr aufwendigen Verfahren werden diese Kongloben von uns sortiert. Dadurch erhalten wir sehr feine Abstufungen von tief dunkelblau, über ein tief blaues mittelblau, helles blau bis hin zu hellst himmelblauen Pigment.

aus: Bergwerkslexikon

Armenit Stein

Armenit lapis, ist ein Stein, so zwar dem Namen nach erst aus Armenien gekommen, nun mehr aber sich gar häufig in Teutschen Berwerken befindet, und mehrtels in Silber-Gruben, neben dem Berg-Grün, siehet grün-blau aus; dahero das Berg-Blau vor die Malher, daraus gemacht wird, davon eine Sorte immer feiner als die andere ist, nachdem nemlich der Stein wohl gerieben, gewaschen und von Sand gesäubert worden.

Azurit, auch Kupferlasur und Bergblau, ist ein basisches Kupfercarbonat. Es entsteht durch Verwitterung von Kupfersulfid. Azurit wurde in der Antike auf der Sinaihalbinsel, im Mittelmeer in Spanien, Italien, Deutschland und England abgebaut. Die berühmtesten Fundorte in Europa waren die Kupferminen bei Athen, Chessy bei Lyon und Schwarz bei Innsbruck. Heute kommen die meisten Azurite entweder aus der Wüste Tsamab in Namibia oder aus Nordwestchina oder den Südstaaten der USA. Im Regelfall treten von anwässerte Ventransformationen von Kupferoxid, Kupfersulfid und anderen basischen Kupfercarbonaten (z.B. Malachit, Ciprit etc.) bei Azurit auf. Ab dem 18. Jahrhundert etwa wurde Azurit auch künstlich hergestellt, und zwar durch Erhitzen von Kupfernitrat und Kreide oder aus Kupferchlorid.

Eine halbe Ceode kann in ihrem Inneren hochreines kristallines Azurit zeigen und in den Randbereichen durch verschiedene andere Schwermetalle, Quarz und weitere Beimischungen verunreinigt sein. Durch die Vielzahl von Vorkommen war immer auch eine Vielzahl verschiedenerer Qualitäten von Azurit im Gebrauch. Azurit wird bevorzugt in wässrigen Leimfarben verwendet, in Öl grünlich es, in Kalk ist es frisch verarbeitbar, soweit der Kalk eisen- und schwefelfrei ist. Auch Chlor sollte nicht in den zu bemalenden Wänden enthalten sein, da sonst Paratacamit, ein basisches Kupferchlorid, entstehen könnte. Azurit ist nicht hitzebeständig und wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt.

Azurit wurde bei den Ägyptern schon 2500 v.Chr. verwendet, auf den Wandmalereien der Mayas in Bonampak wurde ebenfalls Azurit gefunden. In der Renaissancezeit wurde Azurit „Azzuro“ genannt, später nach dem Maler Paolo Veronese auch „Bleu Paul Veronese“. Auch in Ostasien wurde und wird immer noch Azurit häufig verwendet. Als natürliches Mineral kann Azurit recht unterschiedliche Nuancen aufweisen. Es ist in der Natur zwar an zahlreichen Stellen zu finden, tritt aber meist nur in Form kleinerer in Gestein eingebetteter Kristalle auf. Diese können von tief indigofarben bis ultramarinblau, von kobaltblau bis nach türkis spielen. Auch sind fließende Übergänge von blau nach malachitgrün häufig. Betrachten wir uns die chemische Formel $[2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ und vergleichen mit der von Malachit $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$, so stellen wir fest, dass letzteres carbonatärmer ist. Dieser Tatsache liegt ein natürlicher Vorgang zugrunde, bei dem sich ein Teil des Kupfercarbonats durch Feuchtigkeit in Kupferhydroxid umsetzt. Bei den einzelnen farblichen Spielarten handelt es sich also um fließende ebensolche Übergänge! Dabei steht die Frage im Raum, ob es sich bei den tiefdunklen Kristallen um eine carbonatreichere Variante handelt, als bei den kobaltblauen. Nichtsdestoweniger sind die Kristalle mit einer Mohs-Härte von 3,5 - 4 ohne Probleme im Porzellanmörtel zu einem feinen Pulver zermahlen. Dabei findet ein Farbumschlag ins Hellere und in Richtung Cooftinblau statt. Je feiner übrigens das Pigment zermahlen wurde, umso leichter können Partikelchen dieser gesundheitsschädlichen Kupferverbindung vom Körper aufgenommen werden, weshalb man bei der Verarbeitung ein wenig sorgfältig sein sollte. Allerdings ist keine Gesundheitsgefährdung, wie beim häufigeren Arbeiten mit Bleipigmenten gegeben!

Seite 1 von 6

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · D158317 Alsbachten · Tel. 0049 7565 914480 · info@kremer-pigmente.com · www.kremer-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



Normalerweise wird Azurit als Malpigment in unterschiedlich fein ausgemahlten und farblich brillanten Tönen angeboten, wobei die reineren Nuancen die teuren sind.

Im Farbauftrag entsprechen die Nuancen in etwa dem Kobaltpigmentes Blau-Grün-Oxid. Weniger brillante Sorten sind etwas schwerer im Ton und haben einen leichten Geruch.

Doverner raten von einer Verwendung in Öl ab, da hier das kostbare Pigment zum Vergären neigen soll. Nun hat man aber bei Gemäldeuntersuchungen der Gebrüder Van Eyck festgestellt dass hier kein Farbumschlag ins Grüne stattgefunden hatte. Als Erklärung machte man die Tatsache verantwortlich, dass die Pigmentkörnerchen von einer hauchdünnen Proteinschicht ummantelt waren, welche den Vergärungsprozess zu verhindern schienen (siehe Azurit MP). Das deckt sich mit der schon verbreiteten Erkenntnis, dass Azurit (und auch Malachit) in Eitempera sehr gut haltbar ist, was durch die obligate Firnissschicht, welche das Material luftdicht versiegelt, noch verstärkt wird.

Nicht nur aus technologischer Sicht ist es sinnvoll Azurit-Tempera zu fräsen, auch der Farbton gewinnt an Feuer und Aquarell inneren hin sollte man nicht zu sehr mit Gummiarbeits-Bindemittel geizen, da dadurch der Farbton mehr Tiefe gewinnt. Eine Verarbeitung in Dispersionsbindemittel ist ebenso denkbar, wenngleich sicherlich Neuland!

Off ist über die Verwendung im Kalkfresko gestritten worden. Welche lehnt dies ab, weil mitunter auf der Wand ein stellenweises Vergären des Blaupigmentes, welches auf eine Umwandlung in Malachit hindeutet, zu beobachten ist. Dies hat jedoch nichts mit einer Kalkunverträglichkeit zu tun! Vielmehr scheinen Umwelteinflüsse, wie Feuchtigkeit und saure Gase diesen Prozess auszulösen.

Ein gewisser Michael Price hatte sich unlängst mit dem Thema Azurit auseinandergesetzt. Dabei ging es ihm zunächst darum, Azurit in Öltechniken haltbar zu machen. Das Pigment wird einer bestimmten Behandlung unterzogen, wodurch nicht nur Ölbeständiges Azurit gewonnen wird, sondern gleichzeitig eine Trennung des Ausgangspigmentes in verschiedene Farbtöne und Feinheitgrade stattfindet, von ausgesprochen rotstichigen Nuancen bis hin zu grünlichem Blau.

Betrachtet man die Naturvorkommen, so handelt es sich hier um genau die Nuancen, in denen die Kristalle auftreten. Dabei drängt sich die Frage auf, ob hier nicht von vorneherein die natürlichen Sorten separat verwendet wurden, was eine umständliche Trennung der Standardsorte überflüssig gemacht hätte. Der nächste Schritt könnte vergleichsweise einfach sein, indem die unterschiedlichen Pigmentvarianten durch eine entsprechende Schutzschicht „gecoatet“ (=ummantelt) werden.

Neben Lapislazuli war Azurit das bedeutendste beständige Blaupigment von der Antike bis zur Erfindung des Kobaltblaus im späten 18. Jh. Eindeutig verbürgt wird der Einsatz von Azurit erstmals durch Cimmino Cennini im 15. Jh. Es findet sich vor allem in der Tafelmalerei in Casene- oder Eitempera sowie auf Fresken.

Azurit, Kupferlasur

Azurit
 eng. azurite

Cu(OH)(CO)₃

Lapis-Mineralindex: V / C. 1-10

Synonyme:

- * Bergblau, Berglasur (G. Agricola)
- * Lapis armenius (Plinius)
- * azurum circumarrium“ im Gegensatz zum „azurum ultramarinum“ (Lapislazuli)
- * azurro della Magna (C. Cennini)
- * Kupferlasur (A.G. Werner)
- * Chessylite (Brooke und Miller)

Seite 2 von 6

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · D158317 Alsbachten · Tel. 0049 7565 914480 · info@kremer-pigmente.com · www.kremer-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



Physik
Härte: Mohs 3,5 - 4
Dichte: 3,7 - 3,9, rein 3,77 g/cm³
Spaltbarkeit: fast vollkommen nach dem monoklinen Prisma (011), Spaltflächen häufig gestuft, weniger gut nach dem Pinakoid (100), nach (110) in Spuren
Bruch: muschelig, Azurit bricht spröde
Temperaturbeständigkeit: H₂O- und CO₂-Abgabe ab etwa 220°C, zunächst langsam - Farbe bei 250°C graubraun - bei höherer Temperatur beschleunigt. Endstufe ist - bei etwa 500°C - Schwarzer Tenorit (CuO).
Optische Eigenschaften: Azurit ist meist undurchsichtig, in dünner Schicht (Kanten, Ecken) durchscheinend; doppelbrechend, n = 1,73 - 1,84
Glanz: Glasglanz, Diamantglanz
Farbe: Kristalle: tiefblau - sehr charakteristisch, derb: etwas heller
Farbe des Azurpulvers: Größere Farbpartikel tiefblau, mit sinkender Teilchengröße zunehmend blasser.
 Höhere Malachit- und Cuprit (Cu₂O)-, Tenorit (CuO)- Gehalte führen zu Farbverschiebungen nach grün resp. schwarz.

Chromophore:
 Normale und basische Salze von Cu²⁺ mit Sauerstoffsäuren sind meist grün, bzw. hellblau gefärbt, einige sind auch tiefblau. Die hell gefärbten Cu²⁺-Verbindungen zeigen eine planare 4e-K-Koordination mit Ergänzung durch zwei weitere Nachbarn (O²⁻ resp. OH) in etwas größeren Abstand, wodurch verzerrte Oktaeder entstehen. In Strukturen von dunkelblauen Cu²⁺-Salzen ist mindestens einer der genannten Nachbarn weiter entfernt, die „oktaedrische“ Koordination ist kaum mehr erkennbar. Cu²⁺-Ionen Typ II im Azurit (s.u.) (nach G. Gantow und J. Zemann, Acta Cryst. 1958, 11, 866).
Kristallographie
Morphologie:
Kristallklasse: monoklin-prismatisch 2/m
Achsenverhältnis: a:b:c = 0,851:1:1,762
monokliner Winkel: β = 92°24'
 Gut kristallisierendes Mineral mit z.T. flächenreichen Kristallen. Über 100 kristallographische Formen sind bekannt (davon etwa 50 gesichert).
Wichtigste Formeln:
 Pinakoide: a{100}, b{010}, c{001}, d₁{101}, d₂{102}, \bar{d}_2 {102} }
 Prismen: w₁{011}, w₂{012}, k₁{110}, r₁{111}, \bar{r}_2 {112} } und andere
Trache- und Habitusarten:
 * prismatisch nach der c-Achse mit c, b, k₁, ...
 * tafelig nach c
 * prismatisch nach der a-Achse mit a, c, w₁, w₂, ...
 * „dipyramidal“ mit r₁, k₁, ...

Seite 4 von 6
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Hauptstr. 41-47 DE-88317 Aichsteden Tel. 0049 7565 914480 info@kremers-pigmente.com www.kremers-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



Etymologie:
 * azul (arab.); azurro (ital.) = blau
 Die Abgrenzung gegen Lapislazuli war in der Antike sicher unscharf, Verwechslungen wahrscheinlich.
 Bergblau, Bergjasur nach Farbe und Herkunft aus Bergwerken; Lasur von lazur (pers.) = blau
 Kupferlasur nach Kupfergehalt und Farbe
 * Chessylite (1852) nach einem französischen Fundort (s.u.)
Chemie:
Zusammensetzung nach der Formel:
 CuO 69,24 Gew.-%
 CO 25,53 Gew.-%
 H₂O 5,23 Gew.-%

Analysen:
 Es gibt keine modernen Analysen. Bei C. Hintze (1930) veröffentlichte Analysen - überwiegend von Chessy - entsprechen weitgehend obiger Zusammensetzung.
Löslichkeit:
 Azurpulver ist in verdünnten Säuren unter Aufbrausen (CO₂-Entwicklung) löslich, desgl. in Ammoniak, sowie in heißen konzentrierten Lösungen von Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃. Beim Kochen entsteht ein blau-grüner Niederschlag: CuCO₃, Cu(OH)₂.
 Von heißem Wasser wird Azurpulver unter CO₂-Entwicklung langsam zersetzt, nicht von kaltem Wasser.
Nachweise:
 * Löslichkeiten (s.u.)
 * Wasserprobe und Farbänderungen beim Erwärmen (s.u.)
 * Wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt.
 * Vor dem Lötlup wird Azurit schwarz (CuO), schmilzt leicht und wird auf Kohle zu metallischem Kupfer reduziert - Modell der frühen Cu-Metallurgie (Malachit- und Azurit-Verflüchtung).
 * Es gibt mehrere Tests auf Kupfer, z.B.: mit Kaliumferrocyanid K₄Fe(CN)₆ und HCl, wobei rotes Kupferferrocyanid Cu₂Fe(CN)₆ entsteht; daneben Tüpfelreaktionen mit hoher Empfindlichkeit, hierüber bei R.J. Gettens und E.W. Fitzhugh, (1993), Artists' Pigments.
 * Röntgenbeugung (s.u.)
 * Optische und Röntgen-Spektroskopie
 * Evtl. Neutronenaktivierungsanalyse zur Herkunftsbestimmung

Imitationen/Synthese:
 Synthetisches Kupfercarbonat (z.B.: „englisches Bergblau“) hat identische chemische Zusammensetzung. Die Synthese ist auf verschiedene Weise möglich. Zum Beispiel durch Umsetzung von Kupfer-(I)-Nitrat Cu(NO₃)₂·6H₂O mit Kreide (CaCO₃) bei höheren Drücken und Temperaturen.
 Erste Synthesen im 18. Jahrhundert.
 Künstliches Bergblau wird heute kaum mehr hergestellt.
 „Bremer Blau“ ist kein Karbonat, sondern Cu(OH)₂.
Aufbereitung:
 In größeren Bereichen lassen sich Azurit und Malachit - in der Mineralparagenese stets vergesellschaftet - trennen, kleine Malachitverunreinigungen im Azurit sind wegen der physikalischen und chemischen Ähnlichkeit beider Minerale kaum abzutrennen, sie verleihen dem Azurit einen Grünstich und sind Keime bei der Umwandlung von Azurit in Malachit (s.u.).

Seite 3 von 6
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Hauptstr. 41-47 DE-88317 Aichsteden Tel. 0049 7565 914480 info@kremers-pigmente.com www.kremers-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



Schöne Kristalle z.B.: von Chessy, Tameh, Bisbee (s.u.).
Zwillinge: selten, mehrere Zwillingsgesetze.

Struktur:

Raumgruppe: P₂/c

- Die Kristallstruktur des Azurits enthält:
 - Ebene [CO₃]²⁻-Gruppen. Die Schwerpunkte der O²⁻-Ionen bilden ein gleichseitiges Dreieck.
 - Ebene [Cu²⁺O²⁻(OH)₂]-Gruppen. Die Schwerpunkte der Anionen bilden ein Quadrat. Typ I.
 - Ebenfalls ebene [Cu²⁺O²⁻(OH)₂]-Gruppen, welche mit zwei weiteren O²⁻-Ionen extrem verzerrte Oktaeder bilden: Typ II.
 - Die O²⁻-Ionen der CO₃-Gruppen gehören jeweils drei Cu²⁺-Koordinationspolyedern an, einem vom Typ I, zweiten vom Typ II.

Gitterkonstanten:

$$a_0 = 4,97$$

$$b_0 = 5,84$$

$$c_0 = 10,29 \text{ \AA}$$

Achsenverhältnis und β s.o..

Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten.

Röntgenpulverdiagramm:

Azurit-ähnliche Pigmente, z.B.: Brennerblau

Bildungsbedingungen:

Azurit ist ein typisches Mineral der Oxidationszonen („eisernen Hütte“) aus Lagerstätten arsenidischer, selten sulfidischer Kupfererze.

Dort wird Azurit stets von Malachit begleitet, Malachit überwiegt; wie dieser entsteht Azurit durch Wechselwirkung von Cu-Chloriden, -Arseniden (und -Sulfaten) der Verwitterungslösungen mit dem CO₂-Gehalt des Wassers.

Die Empirie zeigt, daß Lagerstätten mit Chalkopyrit, Kupferkies Cu₂FeS₃, im eisernen Hut total (oder ganz überwiegend) Tennantit Cu₃As₂S₄ - erscheinen Malachit und Azurit in wechselnden Mengen. Auch Tennantite scheinen die Bildung von Azurit zu begünstigen.

Physikochemische Untersuchungen im Laboratorium zeigen, daß bei 25°C. Ibar und höheren Sauerstoffpartialdrücken bei steigendem CO₂-Druck zunächst Tenorit CuO, sodann Malachit, schließlich Azurit die stabilen Phasen sind.

Begleitminerale von Azurit und Malachit sind Tenorit Cu₂O, Chrysokoll, häufig Mn-Oxide und -Hydroxide, stets Limonit, je nach Lösungsgehalten auch Cerussit PbCO₃, Anglerit Pb₂[SO₄], Galmei-Erze etc.. Oxidationszonen haben in humiden Klimata Tenitesterkungen von nur wenigen Metern, im ariden Klima, z.B.: in Tameh, erreichen sie 200m Teufensterkungen.

Im Grundwasser kann Kupfer über größere Entfernungen transportiert und neben Malachit auch als Azurit gefällt werden, so im Buntsandstein von Mechemich in der Eifel und im uralischen Kupfersandstein.

Seite 5 von 6

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · D-88317 Achstetten · Tel. 0049 7565 914480 · info@kremerpigmente.com · www.kremerpigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



Erscheinungsbild:

Kristalle, Kristallgruppen, oft nadelig, strahlige Kristallaggregate, niedrig, traubig, dicht, Anfänge, pseudomorph in Malachit umgewandelt.

Fundorte:

Azurit- und Malachit-Vorkommen gibt es weltweit. Von kunsthistorischem Interesse dürften sein:

- * Moldava und Rodobanya/Unghen (bis zu den Türkenkriegen)
- * Bridgeg/Tirol. Auf diesen Cu-Fahlerzagerstätten wurden im 15. Jahrhundert einzelne Erzgänge nur auf Azurit und Malachit abgebaut; die hierbei erzielten Erträge übertrafen jene für die Kupfererze bei weitem.

Zahlreiche kleine Vorkommen sind sicher erforscht; heute als Azuritvorkommen (und „Lieferanten“ prächtiger Kristallstufen) bekannte Orte (Tameh/Namibia, Chessy bei Lyon/Frankreich, Ural, Alai, Bisbee Arizona/USA) haben keine historische Bedeutung.

Die Umwandlung Malachit-Azurit:

Es gibt praktisch kein mittelalterliches Fresko, in welchem die Umwandlung von Azurit in Malachit nicht zu beobachten wäre. Die Umwandlung kann gerade begonnen haben oder bereits abgeschlossen sein.

- * stets vorhandene Malachitreste im Pigment, welche als Kristallkeime dienen
- * Feuchtigkeit

Laboruntersuchungen zeigen, daß bei höheren Sauerstoffpartialdrücken Azurit, unterhalb 10^{-3,5} bar Malachit stabil ist. Noch niedrigere O₂-Partialdrücke führen zu Umwandlung in schwarzen Tenorit CuO.

Verwendung:

Azurit soll nach Lucas (...) in Ägypten (1. - 4. Dynastie) als Blaupigment benutzt worden sein und wurde dann durch das synthetische Blaupigment „Ägyptisch Blau“ ersetzt.

Azurit war das wichtigste Blaupigment der europäischen Malerei im Mittelalter, der Renaissance und auch noch später. Nach der Erfindung von Smalte, Preußisch Blau (1704) und Kobaltblau (1775) verschwand Azurit allmählich von der Palette der Maler.

Als Enddatum wird etwa 1800 angegeben. Azurit diente häufig zur Untermalung für das teure natürliche Ultramarin, welches dann als Lasur aufgebracht wurde.

Azurit war das wichtigste Blaupigment der fernöstlichen Malerei (China, Japan). In Japan wird Azurit noch heute benutzt („Gunjō“).

Die thermodynamisch berechneten Stabilitätsfelder von Kupfer, Cu-Oxiden und -Carbonaten als Funktion der Partialdrücke von Sauerstoff (PO₂) und Kohlendioxid (pCO₂) bei Überschuss von Wasser und 25°C.

Die Umwandlung von Azurit in Malachit erfolgt bei einem CO₂-Druck von 10^{-3,5} bar.

A: Azurit
 M: Malachit
 CuO: Tenorit
 Cu₂O: Cuprit

nach R. Garrels, Mineral Equilibria, New York, 1960.

Seite 6 von 6

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · D-88317 Achstetten · Tel. 0049 7565 914480 · info@kremerpigmente.com · www.kremerpigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertafeln.



45000 - 45080 Ultramarinblau PB 29

Chemische Bezeichnung: Natrium-Aluminium-Sulfo-Silikat
 Pigment Blue 29 : 77007
 57455-37-5
 CAS-Nr.: 101357-30-6

Der charakteristische Ton des Ultramarins ist jedem bekannt. Physikalisch betrachtet handelt es sich um jenes Blau, welches am äußersten kurzwelligen Ende des Farbspektrums vorzufinden ist. Druck- oder Foto-technisch lässt sich Ultramarinblau nicht korrekt wiedergeben.

Rotstichigeres Ultramarinblau (45020) ist nicht rotstichiger, sondern scheint nur so, weil es noch kurzwelliger ist. Es ist logisch, dass die Farbe stets dunkler wird, je mehr sie sich dem Ende des sichtbaren Spektrums nähert. Grünstichigere Ultramarintöne (45030, 45040) werden mitunter zu Kobaltblau-Ersatz verarbeitet. Das grünstichige Ultramarinblau enthält mehr Aluminium und weniger Schwefel als die rotstichige Sorte. Eine Verkollern von Ultramarinpigment mit Zinkweiß bezeichnet man als "Königsblau". Der Unterschied in der Farbwirkung zwischen ungefärbtem, wässrigen Ultramarinblau und gefärbtem Ultramarinblau weist auf eine Verfestigung durch das Bindemittel hin, was eine immense Tiefenwirkung erzielt.

Die Ultramarinpigmente wurden seit 1829 synthetisch durch langwieriges Brennen von Kaolin, Quarz, Soda, Glaubersalz und Schwefel sowie Kohlenstoff als Reduktionsmittel gewonnen. Die chemische Formel wird mit $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{S}_2$ angegeben und ist somit identisch mit der natürlichen Ultramarins. Demnach kann man Ultramarin als das Sulfid eines komplizierten Mischoxidpigments auffassen. Es lässt sich einfach dadurch erkennen, dass Schwefelwasserstoffgas entsteht, wenn man das Pigment mit Salzsäure übergießt. Bedingt durch Dauer und Temperatur des Brennvorganges können unterschiedliche Nuancen erzielt werden. Ein Ultramarinrot wird durch eine geänderte Zusammensetzung der Rohstoffe gewonnen, konnte sich aber nie richtig durchsetzen.

Ultramarinblau zählt zu den beständigsten Pigmenten, die wir kennen. Es ist in Wasser, Ölen und Lösungsmitteln unlöslich. In Kalk-, Zement- und Silikattechniken sind allerdings nur Spezialsorten geeignet und in Säuren ist Ultramarinblau unbeständig, es sei denn, man arbeitet mit säurebeständigen Sorten. Ultramarinblau ist hervorragend leuchtend.

Die künstlich hergestellten Ultramarinpigmente stellen zwar ein sehr feines, weiches Pulver dar, sind aber in Öl äußerst schwer anzureichen. Auf jeden Fall sollte man hier das niedrigviskose, nicht giftige Mohnöl den anderen Ölen vorziehen. Nach dem Unterspachteln einer bestimmten Menge an Öl wird man feststellen, dass während des Durchreibens mit dem Glasläufer das zuvor noch pastöse, ja kittartige feste Blau schlagartig zerläuft wie Honig. Es muss solange Pigment zugesetzt und weiter angerieben werden, bis eine geschmeidige Tubenkonsistenz erreicht ist. Aber auch dann kann es passieren, dass sie erneut zerläuft, wenn man die Farbpaste eine Weile stehen lässt. Daher ist es sinnvoll ein wenig Bienenwachs (1:1 in Terpentinöl) zuzusetzen, um dieser unangenehmen Eigenschaft entgegenzuwirken. Das Zubereiten von Ultramarinblau in wässrigen Techniken ist unvergleichlich einfacher, hier genügt ein Ansprechen mit dem Bindemittel.

Seite 1 von 2
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · DE-88317 Aichteta · Tel. 0049 7565 91480 · info@kremer-pigmente.com · www.kremer-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertönen.



Es bleibt dem Künstler überlassen, ob er Ultramarinblau als reine Lasurfarbe verwenden möchte oder mit deckendem Charakter als Weissmischung. Hierzu sei gesagt, dass derartige Mischungen zwar ihre farbliche Wirkung nicht verlieren, dass diese aber gerne plakativ wirken. Ein Himmel, welcher ausschließlich mit Ultramarinblau und Weiß gemalt wurde, kann nicht natürlich wirken, weil dieses Blau nicht in der Himmelsfarbe enthalten ist.

In Verbindung mit anderen Lasurfarben wie Chromoxydhydratgrün oder Krapplack lassen sich interessante Farbwirkungen erzielen. Auch ein Versetzen von gebranntem Siena mit Ultramarinblau ergibt tiefe, reizvolle Tönungen.

Bis in die Anfänge des 19. Jahrhunderts war Ultramarinblau ein ausgesprochenes Luxusprodukt, da es auf unständlichen Wege nach alten Rezepturen aus dem Färbestein Lapis Lazuli gewonnen wurde. Ein sehr unständliches Verfahren zur Herstellung von Ultramarin wurde schon 1271 von Marco Polo beschrieben. Echtes Ultramarin (Azurium ultramarinum = das Blau von jenseits des Meeres) ist auch heute noch so kostbar wie Gold!

Außer in Künstlerfarben spielt Ultramarinblau auch als sogenannter "Weissmacher" (siehe 45180) in Waschmitteln und Papier und früher bei der Zuckerproduktion als nichtgiftiges Pigment eine Rolle: ein leicht bläulichweißes Weiß erscheint kälter, und damit weicher, als ein gelblichweißes Weiß. Insekten lassen sich von blauen Anstrichen abschrecken, so dass Ultramarinblau auch eine ausgeleitete Verwendung in der Landwirtschaft vor allem für Tierställe fand.

Das Ultramarinblau dunkel, Nr. 45010, ist geocoated (SiO₂-Coating) um die Stabilität zu erhöhen.

Schwermetallgehalte:

Die Ultramarinblaupigmente sind von sehr hoher Reinheit. Sie genügen den in Kraft befindlichen gesetzlichen Anforderungen für den Einsatz in Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff, in Spielzeug und in kosmetischen Produkten.

Die bestehenden Normen sind zahlreich und neue Regelungen werden regelmäßig veröffentlicht.

Schwermetallgehalte:

Element	mg/kg (ppm)
Antimon Sb	<1
Arsen As	<3
Barium Ba	<55
Cadmium Cd	<1
Chrom VI Cr	<13
Blei Pb	<18
Quecksilber Hg	<1
Selen Se	<1
Nickel Ni	<1
Zink Zn	<45

Seite 2 von 2
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · DE-88317 Aichteta · Tel. 0049 7565 91480 · info@kremer-pigmente.com · www.kremer-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertönen.



58100 - 58150 Kreide von Bologna

Unser Produkt **58100 Kreide von Bologna** ist ein natürliches Gemenge aus Calciumsulfat (Gips) und Calciumcarbonat (Kreide).

Das Produkt **58150 Kreide von Bologna**, leicht eine besonders feinteilige und leichte Sorte von abgebandertem Gips und besteht aus Calciumsulfat. Die Bezeichnung Kreide ist in der Künstlerfarbenherstellung in der Regel der Kreide (Calciumcarbonat, CaCO₃) vorbehalten.

Gips ist ein natürlich vorkommendes Sulfatmineral. Man hat Kenntnis von weltweiten Gipsreserven von mehr als 2.400 Millionen Tonnen. Gips wird in der Natur durch Ausfällung beim Verdampfen von Meerwasser gebildet, das von Natur aus 0,13% aufgeschlämmten Gips enthält. Rohgips wird in Form von Gipsstein im Tagebau abgebaut und zum Zweck der industriellen Verarbeitung zu den jeweiligen Produktionsorten verfrachtet.

Die erste Produktionsstufe besteht im Trocknen und Zerkleinern der Gesteinsbrocken und der Verarbeitung zu Pulver. Das so gewonnene Gipspulver wird auf ca. 165°C erhitzt, wodurch ihm 75% des chemisch gebundenen Wassers entzogen wird. Resultat dieses Prozesses ist der sogenannte Snuckgips, der weiter veredelt und als Gipsmasse zwischen zwei Lagen Karton zu Gipsplatten geformt wird. In dem weiteren Verarbeitungsprozess ermöglicht die große Flexibilität und Formbarkeit von Gipsplatten die Anwendung in einer fast unbegrenzten Vielfalt von Produkten.

Heute ist Gips fast überall in der Welt ein unverzichtbarer Bestandteil des modernen Baugewerbes. Aber schon im alten Ägypten, also vor ca. 5000 Jahren, entdeckte man die besonderen Eigenschaften des Naturproduktes Gips. Vermischt mit Mergel diente Gips als Mörtel zum Bau der Pyramiden.

1775 fand der französische Chemiker Lavoisier die chemische Formel für Gips: CaSO₄·2H₂O. Als man entdeckte, dass Gips aus Calciumsulfat und kristallinischem Wasser besteht, stand der industriellen Verarbeitung dieses Materials nichts mehr im Wege. 1888 erfand der Amerikaner Sackett eine Maschine zur Herstellung von Gipsplatten, und 1901 wurde in den USA die erste Gipsplattenfabrik gebaut.

Die urbanistische Geschichte von Bologna zeigt wie eng die Stadt mit dem Gips verbunden ist. Da die Stadt den Gipsaufschlüssen besonders nahe ist, wurde dieser Stein für Gebäude verwendet. Die ersten Mauern, die Bologna umgaben, waren nämlich mit Blocken aus Gips errichtet. Trotzdem ist es seit dem Ende des 19. Jahrhunderts und nach dem Zweiten Weltkrieg, dass sich der Bergbau entwickelt hat und das ganze Karstgebiet gefährdet hat. 1973 wurden die Gipsbrüche aus diesem Grund geschlossen.

Der Cava a Filo war der einzige Bruch, der Schraubendraht statt Sprengstoffe verwendete. Aus diesem Grund wurde er als letzter geschlossen. Der Bruch hat leider einen Karstinnenbruch, der sehr interessant von einem paläontologischen Gesichtspunkt war. Hier wurden Fossilien und Tierknochen gefunden. Diese Karstdepression ist mit eingefülltem Gips bedeckt worden. Die Palestrina entstand aus einem Bruch, der aus der römischen Zeit stammt. Sein Name bezieht sich auf die Tatsache, dass sie seit einigen Jahren als Kletterwand (palestra) verwendet wird. Wenn man den Gipfel der Wand erreicht hat, kann man eine wunderbare Aussicht über Bologna, das Ebnene und die Gipsaufschlüsse der Hochebene von Miserrazano genießen. Die Wand der Palestrina wird von **Mantenglass** gekennzeichnet.

Seite 1 von 2
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG • Hauptstrasse 41-47 • 88317 Aichstetten, Germany • Tel. 0049 7565 914480 • Fax 0049 7565 1006
 • www.kremer-pigmente.de • info@kremer-pigmente.de



Die unten angegebenen Daten sind als typische Werte zu betrachten. Abweichungen sind möglich.

58100 Kreide von Bologna

Chemische Analyse	
Calciumcarbonat, CaCO ₃	48,37 %
Calciumoxid, CaO	16,98 %
Schwefeltrioxid, SO ₃	23,45 %
Siliziumdioxid, SiO ₂	0,86 %
Aluminiumoxid, Al ₂ O ₃	0,34 %
Eisen-III-oxid, Fe ₂ O ₃	0,12 %
Magnesiumoxid, MgO	1,07 %
Bentonit	0,90 %
Wasser	7,91 %
Korngröße	30 – 40 µm

58150 Kreide von Bologna, leicht

Korngröße: 50 – 60 µm

Seite 2 von 2
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG • Hauptstrasse 41-47 • 88317 Aichstetten, Germany • Tel. 0049 7565 914480 • Fax 0049 7565 1006
 • www.kremer-pigmente.de • info@kremer-pigmente.de



58000 Champagner Kreide, natürliches Calciumcarbonat

Die Champagner Kreide ist ein feines, mikrokristallines, weiches Sedimentgestein, das durch Ablagerung der Schalen von fossilen Kleintieren wie Coccolithen und Foraminiferen entstanden ist. Kreiden bilden im Laufe der Jahrmillionen weisse Kalk, die im Gegensatz zum Kalkstein stark abfärben und daher auch als Pigmente verwendet werden.

Grosse Kreidevorkommen werden in Norddeutschland/Rügen (Artikel 58010), in Jütland/Dänemark oder im Pariser Becken, in der Champagne/Frankreich gefunden. Kreide zeigt eine amorphe Struktur und kann aufgrund der natürlichen Formation maximal bis zu 5µm im mittleren Teilchendurchmesser und ca. 30 µm größte Teilchen nach Vermahlung aufweisen.

Die Rohkreide wird von den Gruben "Les Mothes" in das Werk bei Omev befördert. Die Reinheit, Feinheit und der Weisgrad der in Omev abgebauten Kreide ist vorzüglich. Rohkreide ist fast überall in der Champagne zu finden, z.B. direkt an der Autobahn bei Reims.

Verwendung:

- Anstrichmittel
- Innen-Dispersionsfarben, Leimfarben, Spachtelmassen
- Kunststoffe
- Gummi, Klebstoffe, Tapetenbeschichtungen, Kite
- Trägersstoff für Pflanzenschutzmittel
- Verschnittmittel für Düngemittel
- Poliermittel
- Pulverstoffe
- Keramik
- Papier

Die unten angegebenen Daten sind als typische Werte zu betrachten. Abweichungen sind möglich.

Chemische Analyse:

CaCO ₃	98 %
MgCO ₃	0,5 %
Fe ₂ O ₃	0,2 %
HCl unlösliche	1,2 %

Physikalische Eigenschaften:

Dichte	2,7 g/ml
Stammdichte	9
pH - Wert	1,1 g/ml
DOP - Zahl	17 g / 100 g
	24 g / 100 g

Siebrückstand 45 µm	0,15 %
Oberer Schnitt D 98µ	20 µm
Mittlerer Teilchendurchmesser D 50%	2,4 µm
Teilchenanteil < 2 µm	42 %
Weisgrad	84,5 %
Feuchtigkeit ab Werk	0,2 %

Seite 1 von 1
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG • Hauptstrasse 41-47 • 88317 Aichstetten, Germany • Tel. 0049 7565 91480 • Fax 0049 7565 1006
 • www.kremer-pigmente.de • info@kremer-pigmente.de



46000 Kremserweiß, Bleiweiß

Pigment White 1, C.I. 77597

engl.: lead white, fake white
 frz.: blanc de plomb, blanc d'argent
 andere Namen: Kremserweiß, Berlinerweiß, Silberweiß, Zenus

Bleiweiß ist ein schweres, weißes Pulver mit einer Dichte von 6,8. Für künstlerische Zwecke sollte es keinen Gefühls besitzen. Es handelt sich hier chemisch gesehen um basisches Bleicarbonat von der Formel 2PbCO₃·Pb(OH)₂. Die früheste Nachricht über die Herstellung und Verwendung von Bleiweiß verdanken wir Theophrast (372-287 v. Chr.), einem Schüler von Aristoteles. Später erwähnt Gaius Plinius Secundus (23-79 n. Chr.) dieses, erste voll synthetisch hergestellte, anorganische Pigment. In den mittelalterlichen Rezeptsammlungen des Tacu-Manuskriptes, der wenig veränderten Mappae Clavicula, bei Theophilus' und Heracleus' Schriften dienen jeweils metallisches Blei und Essig als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Bleiweiß.

Aus dem antiken Herstellungsverfahren entwickelte sich im Laufe der Zeit das heute bekannte holländische Loogenverfahren. Die Loogen sind Oxidationsräume, in denen bis zu zehn Tonnen Bleiplatten, eingepackt in Steingüßle - eingestellt in Pferdmist und Loh - , der Einwirkung von Wärme, Essigsäure und Luft ausgesetzt worden sind. Nach etwa vier Wochen war die Umsetzung von metallischem Blei in das weisse basische Bleicarbonat beendet. Es wurde aus den Töpfen geschlämmt, getrocknet und gemahlen. Die Güte des Pigmentes war von der Reinheit der verwendeten Bleiplatten abhängig.

In dem Klagenfurter Verfahren treten Weinrester, Bierhefe oder gärungsfähige Obstäfte an die Stelle von Essig. Diese Herstellungsverfahren verläuft langsamer, soll aber zu einem reiner weissen und besonders lockeren Produkt führen. Auf diese Weise ist das erste so genannte Kremserweiß hergestellt worden, das dann unter Zusatz von Bleiacetat oder Pflanzenleimen zu Hütchen oder kleinen Blöcken gepresst, in den Handel gebracht worden ist.

Im Jahr 1839 wurde von Gustav Dietel in Eisenach zum ersten Mal das deutsche Kammerverfahren praktiziert. Dabei werden ca. 1mm dünne lange Bleiplatten in grossen gemauerten Räumen auf Holzgestelle gehängt und einer Atmosphäre von Luft, Kohlendioxid, Wasser- und Essigsäure in bestimmter Desinerung ausgesetzt. Das Blei wird zuerst chemisch in basisch-essigsäures Blei und später dann in basisches Bleicarbonat umgewandelt.

Der Bleiweisschleim wird dann gewaschen, gesteht, getrocknet und gemahlen. Heute sind die diese unrichtigen Verfahren abgelöst durch Fällungsverfahren, bei denen die Gesundheit der Arbeiter weniger gefährdet wird und die zu gleich bleibenden Produkten führen. Blei und Bleioxide werden dazu in Essigsäure gelöst, und aus dieser Bleiacetatlösung wird durch Eindrücken von Kohlendioxid das Pigment ausgefällt. Anschliessend wird auch hier gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Die Beständigkeit dieses Weispigmentes ist nicht in allen Bindemittelsystemen gegeben. In Ölfarben neigt es zum Vergilben. Das gleiche gilt für Öl-Kasem-Emulsionen. Bleiweiß ist ausserdem empfindlich gegen Schwefelverbindungen. In Gegenden mit vielen Industrie- oder Autoabgasen sieht man häufig Schwärzungen, welche die Bildung des schwarzen Bleisulfids hinweisen. Nach Doerner können diese Schwärzungen an der frischen Luft wieder zurückgehen. Ein Abschlussfilm aus Mastix- oder Dammarharz kann diese Reaktionen weitgehend verhindern. Auch schwefelhaltige Pigmente wie die Cadmiumpigmente, Zinnober oder Ultramarinblau können mit dem Blei des Bleiweisses reagieren, jedoch ist dies selten beobachtet worden. Restauratoren wandeln das schwarze Bleisulfid durch Betupfen mit Wasserstoffperoxid in weisses Bleisulfat um (Mithhauser Weiss, schwefelsaures Blei). Bleisulfat ist beständig und verändert sich nicht mehr.

Bleiweiß ist gegen starke Säuren oder Laugen wenig beständig, in Kalk- oder Wasserlöstlichen kann es nicht verwendet werden, da es sich zu Bleibraun umwandelt. In Salpeter- oder Essigsäure ist es ebenso nicht einzusetzen. Dieses neu entstandene Pigment ist das ebenfalls seit alten Zeiten bekannte Bleigelb oder Massicot. Bleiweiß besitzt ausgezeichnete Deckkraft, wodurch es allerdings z.B. für Aquarell ungeeignet wird.

Seite 1 von 5
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG • Hauptstr. 41-47 • DE-88317 Aichstetten • Tel. 0049 7565 91480 • info@kremer-pigmente.com • www.kremer-pigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Verwendung von Musterblöcken.



Über Bleiweiß

Vorkemerkung
 Bleiweiß war über den größten Teil unserer bekannten (Mal-)Vergangenheit das wichtigste Weisspigment für alle Anwendungen im Handwerk oder der Kunst. Gleichzeitig war Bleiweiß genauso in der chinesischen oder japanischen Kultur verbreitet wie in Europa. Heute verkommt das alte Pigment zur Bedeutungslosigkeit.

Herkunft
 Bleiweiß entsteht durch das Umsetzen von Blei mit Essigsäure zu Bleizucker und das ausfälligen mit Kohlenäure. Verschiedentlich tritt basisches Bleicarbonat auch mit anderen 2-wertigen Metallen wie z.B. Zink als weisser Mischkristall auf. Bleiweiß war schon immer ein wichtiges Handelsprodukt. Die in vielen Ländern vorkommenden Bleiagerstätten werden auf Blei ausgebeutet. Ein Teil der Bleiproduktion wird zu Bleiweiß weiterverarbeitet. Bekannt werden dann immer die Bleiweißerzeugnisse, welche besonders reines Blei zur Verfügung haben, wie in Österreich das Kremserweiß und aus England das "Lake white". In Europa waren die wichtigsten Bleivorkommen im 19. Jahrhundert in Cumberland, Shropshire und Cornwall, in Sizilien, Südf frankreich, Spanien, Kärnten in Österreich und im deutschen Rheinland, in Schlessien und im Harz.

Jüngere Geschichte
 Die Weisspigmente haben traditionell die mit Abstand grösste wirtschaftliche Bedeutung von allen Pigmenten - heute genauso wie schon in der Vergangenheit.
 Über die Bedeutung der Bleiweiß - Industrie im Altertum liegen mir keine Unterlagen vor, aber die Wichtigkeit des schweren weissen Pigmentes kommt durch seine häufige Erwähnung in allen Büchern über Maltechnik zum Ausdruck. Besonders Augmenter will ich nun der jüngsten Geschichte des Bleiweiss in Mitteleuropa widmen. Vor der Kontinental Sperre hatte das englische Bleiweiss zwar kein Monopol, war aber doch bestimmend als Hersteller für England, Frankreich, Benelux, Skandinavien und Deutschland. Die erste Bleiweissherstellung war wohl in Osterreich am Harz gegen Ende des 18. Jahrhunderts entstanden, aber der Schwerpunkt der Bleiweisserzeugung lag bald im rheinischen Gebiet. 1810 wurde als Folge der Kontinental Sperre die 1. Bleiweissfabrik in Köln gegründet, weitere folgten in den darauffolgenden Jahren in Düsseldorf, Koblenz, Solingen und Elberfeld.
 Diese frühen Produktionsstätten nach dem holländischen Verfahren benötigten grosse Mengen Pflanzendünger. Die Verunreinigungen im rheinischen Bleierz gaben dem Bleiweiss eine gelbliche Färbung. Erst durch Anwendung des französischen Verfahrens - Reinigung des Bleioxides Bleiglätte und Wiederauflösung mit Essigsäure, darauf folgend Fällung mit Kohlenäure - in der Bleiweissfabrik von Rhodius in Burgbrohl ab 1834, entstanden gute Qualitäten auch im Rheinland. Während die erste köhnische Fabrik 1810 etwa 5000 Zentner Bleiweiss herstellte, stieg die Menge in den Folgejahren stark an, um 1840 wurde Deutschland dann in der Bleiweisserzeugung autark. Ab den 60-iger Jahren führte das industrielle Kammervorfahren zu einer gewaltigen Steigerung der Produktivität. Durch diese Umstellung war jetzt das Massenerzeugung möglich, "... das alte Streckmittel Schweferspat brauchte fortan nicht mehr zur Deckung des Bedarfes an Bleiweiss herzuhalten".
 Seit etwa 1830 wurde in Frankreich blaue fixe, Schweferspat, hergestellt. Dieses preiswerte, ungiftige, blendend weisse Pigment eignete sich als Ersatz für Bleiweiss bei allen Anwendungen in wasserunlöslichen Bindemitteln. Gleichzeitig mit dem Aufschwung der Bleiweisserzeugung in Deutschland entsteht dem Bleiweiss durch das Zinkweiss ein zweiter wichtiger Konkurrent. Ab 1848 wird Zinkweiss in Frankreich hergestellt, der Erfinder J. Leclair erhält einen Preis und durch Erlass vom 24. August 1849 wird die ausschliessliche Anwendung des Zinkweiss für die öffentlichen Bauten und Arbeiten im ganzen Staate Frankreich beschlossen.



Für Ölfarben verzichtet man besser auf Leinöl, da Bleiweiss in diesem Öl, besonders, wenn es im Dunkeln steht, zum Verfließen neigt. Man nimmt statt dessen Mohn- oder Sonnenblumenöl, der Bedarf liegt etwa bei 15%. Diese Öle trocknen etwas langsamer als Leinöl, aber Bleiweiss ist, wie alle bleihaltigen Pigmente, ein guter Trockner. Ein Zusatz von weissem Bienenwachs stabilisiert die Konsistenz und verringert gleichzeitig die Tendenz zu gelben Ausscheidungen kann durch einen Wachstanzsatz verhindert werden, dass die sehr schweren Pigmentteilchen in der Farbe absinken. Die Nachteile dieses Weisspigmentes werden von Künstlern oft einfach dadurch umgangen, dass sie Bleiweiss durch Titanweiss ersetzen. Für Aussenanstriche kann basisches Bleisulfat, sogenanntes Sulfobleiweiss statt des giftigen Bleiweiss benutzt werden, jedoch ist es nicht so rein.
 Zur VERMEIDUNG von VERGIFTUNGEN sollten die richtigen SCHUTZMASSNAHMEN im Sicherheitsdatenblatt nachgelesen und befolgt werden.

Quelle: "Malmaterial und seine Verwendung im Bilde" (19. Auflage, 2001) von Max Doerner

Anwendungsgebiete:

Innerhalb der EU ist die Verwendung als Pigment etc. für Malerfarben durch jeweils nationale Verordnungsbeschränkungen z.B. BRD: "Chem. Verbotverordnung/ Abschnitt 8) geregelt und nur unter bestimmten Voraussetzungen zulässig; z.B. für ersatzlose Maler-/Künstlerfarben zur originalgetreuen Kunstwerk- und/oder Denkmalrestauration (die Einhaltung der nationalen Verordnungen obliegt dem Anwender).
 Verwendungsgebiete außerhalb des Anspruchssektors müssen hiervon nicht betroffen sein, wobei die Gefahrsstoffverordnung immer zu beachten ist!

Technische Daten:

basisches Bleicarbonat (Summe von Bleicarbonat + Bleihydroxid)

- 2PbCO₃ * Pb(OH)₂ ca. 99 %
- Blei als Pb ca. 81 %
- Blei als PbO ca. 87,4 %
- Bleicarbonat PbCO₃ ca. 60-66 %
- Bleihydroxid Pb(OH)₂ ca. 33-39 %
- Kohlendioxid CO₂ ca. 9,9-10,7 %
- Spez. Gewicht ca. 6,8-7,0 %
- Schüttdichte ca. 0,4 - 0,52 g/ml
- Schüttvolumen ca. 1,36-1,45 g/ml
- Ölzahl (ASTM) ca. 0,17 ml/g
- Zersetzungstemperatur < 20
- Siebbrückstand (m4) 44 µ/325 mesh ca. 200°C
- Spurengehalte: ca. 0,1 %
- Ag₂O + Cu₂O ca. 0,0020 %
- As₂O₃ + Sb₂O₃ + SnO₂ ca. 0,0015 %
- Bi₂O₃ ca. 0,0056 %
- Cd ca. 0,0010 %
- Co/Ni/Cr/V Spuren, nicht ermittelbar
- Fe₂O₃ ca. 0,0070 %
- W/Th/Sr/Mn Spuren, nicht ermittelbar

Brüss. Zolltarif-Nr.: 28 36 70 00



Durch die Kombination der guten Eigenschaften von Bleiweiß erhalten Bleiweißmischungen eine Haltbarkeit, welche erstaunlich hoch sein kann. So wäre ein Grossteil der Häuser in den USA ohne Bleiweiß schon längst verfallen. Die weissen Gartenzäune in Europa und USA sind seit dem Verbot von Bleiweiß für diesen Zweck praktisch ausgestorben. Wird ein Leinöl-Bleiweißmisch nach dem Streichen in den ersten 2 - 4 Monaten abgedunkelt, wird der Anstrich vergilben. Je mehr Licht desto heller wird der Bleiweißanstrich sein. Bleiweiß wurde früher in einem langsamen Verfahren in Grieben mit Pflanzmist (dem holländischen Verfahren) erzeugt, bei dem die Bleiweißteilchen langsam in Schichten heranwachsen. Diese Schichtstruktur kommt auch im englischen Namen "blake white" zum Ausdruck. Dieses historische Herstellungsverfahren hatte Einfluss auf die Verstreichbarkeit der Farbe. Manche Kunstmaler schätzten besonders dieses alte Bleiweiß wegen seiner Fähigkeit, auch in dünner Farbe die Pinselstruktur zu behalten und nicht zu verlaufen.

Die Situation heute
Die Zunahme des Autoverkehrs hatte in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts eine Zunahme des Verbrauchs an Benzin hervorgerufen. Kinder in den Innenstädten und auch Strassenpolizisten litten zunehmend an Vergiftungen durch die bleihaltigen Abgase. Nach der Einführung der bleifreien Benzine stellte man in den USA bei Kontrolluntersuchungen fest, dass die Bleibelastung insbesondere von Kindern aus ländlichen Gebieten immer noch sehr hoch war. In Deutschland gab es Prozesse von Müttern gegen die Hauseigentümer wegen der Bleibelastung aus den Bleirohren der Trinkwasserversorgung. In den USA wurde das Wohnen von Kindern in Häusern mit Bleianstrichen praktisch verboten. Eventuell könnte hier auch die Lobbyarbeit der Titanweißindustrie mithelfen haben. Seit 1989 ist die Verwendung von Bleifarben in Bedarfsgeschäften und Farben generell in der EU eingeschränkt. Die Verwendung von Bleiweiß ist fast vollständig untersagt. Nur für die Restaurierung / den Erhalt von Denkmälern können die für den Erhalt der Denkmäler zuständigen Behörden Ausnahmen gestatten. Bei Vorliegen einer entsprechenden Erklärung bleibt das Bleiweiß weiterhin erhaltlich. Wegen der Giftigkeit des Bleiweißes ist es erforderlich, dass bei der Verarbeitung besondere Sorgfalt angewendet wird. So sollen Bleiweißanstriche nur mass geschliffen werden. Staubentwicklung ist immer zu vermeiden. Es ist Schutzkleidung (Handschuhe) zu tragen, um eine Belastung der Haut zu vermeiden.

Auch wenn es keinen Ersatz für echtes Bleiweiß gibt - und vermutlich auch nie geben wird - kann zumindest durch eine Mischung von Titanweiß mit Zinkweiß und blasse fixe eine gewisse Ähnlichkeit im Innenbereich erzielt werden. In der japanischen Kunst wurde das Bleiweiß (Gofun) schon vor mehreren hundert Jahren durch das aus Austernschalen gewonnene Muschelweiß (Gofun Shirayuki) ersetzt.

Dr. Georg Kremer

- H. Kiesel, Pigmente, Stuttgart 1966, Seite 256 - 276
- H. Kiesel, Pigmente, Stuttgart 1966, Seite 256 - 276
- F. Zschack, Elemente der Mineralogie, Leipzig 1877, Seite 411
- Pharus
- C.J. Hunt, The Lead Miners of the Northern Pennines, West Yorkshire, 1984
- F. Brook & M. Allbutt, The Shropshire Lead Mines, Leek, 1973
- D.B. Baron, Penance, 1968
- G.A. Walter, Inc. cit., Seite 95
- G.A. Walter, Inc. cit., Seite 95
- Zink-Isotopenbank in Peterswald, Privatdruck Wien 1883
- Zink-Isotopenbank, Inc. cit., Seite 15
- Zink-Isotopenbank, Inc. cit., Seite 15
- Ohne Autor, Das Bleiweiß, Verein Deutscher Bleifarbenindustrie E.V., Düsseldorf, ca. 1929
- EU - Richtlinie 1989/677

Seite 5 von 5

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG - Hauptstr. 41-47 - DE-88137 Achstetten - Tel. 0697 7565 914480 - info@kremer-pigmente.com - www.kremer-pigmente.com
Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertönen.

Während in dieser Schrift das Zinkweiß in allen farbertechnischen Eigenschaften dem Bleiweiß gleichgestellt wird, ausser dass das Bleiweiß billiger sei, wird besonders hervorgehoben:

" Das Zinkweiß hat auf den menschlichen Körper nach den bereits gemachten Erfahrungen und sicheren Daten beauftragter Kommissionen keinen von den üblen Wirkungen des Bleiweißes und den sonst bleihaltigen Präparaten. Es sind daher bei Verwendung derselben keine Bleikoliken (Paralysen) für die, diese Farbe zubereitenden Arbeiter und Anstreicher, sowie auch für jene zu fürchten, welche in den neu mit dieser Farbe angestrichenen Lokalitäten zu wohnen gezwungen sind."

Die Welt - Zinkproduktion betrug 1845 etwa 450.000 Zentner, davon 100.000 in Belgien und den Rheinlanden, 250.000 in Österreich (Schlesien) und 100.000 in Polen. Nach 1850 kam erstmals aus Belgien die Lithopone nach Deutschland. Lithopone ist das Fällungsprodukt aus Zinkstuf mit Bariumsulfid, eine Art chemische Mischung aus Bariumsulfat (Schwefel) und Zinkoxid. Die Farbe ist ziemlich weiss und leuchtend, nicht jedoch säurestabil. Der grosse Mengen-Erfolg der Lithopone- und der Zinkweiß-Industrie gegen Ende des 19. Jahrhunderts lässt verbunden mit den gewachsenen Ansprüchen an den Schutz der Arbeiter und der Verbraucher die Verwendung von Bleiweiß stark zurückgehen.

Die deutschen Bleiweiß-Fabriken haben zwar durch Export und Kartellbildung weiterhin grossen Erfolg, müssen sich den Markt aber mit den Wettbewerbspigmenten teilen.

Die Konkurrenz zum Bleiweiß wird in den nächsten Jahrzehnten immer stärker, es kommen die verschiedenen Bleiweißverbote. Um 1870 waren in der Bleiweißindustrie 9 - 16% der Arbeiter bleikrank. In manchen Betrieben waren praktisch alle Arbeiter krank. Die erste gesetzliche Regelung im Deutschen Reich vom 12. April 1886 schrieb eine Vielzahl von Regelungen für die Bleizucker- und Bleiweiß-Industrien vor.

Die Arbeitsprozesse hatten staub- und gasfrei zu erfolgen, die Arbeiter mussten monatlich ärztlich untersucht werden, die Beschäftigung von Frauen und Jugendlichen in gefährlichen Räumen wurde untersagt. In den folgenden Jahren wurde der Verbrauch an Bleiweiß immer weiter eingeschränkt. Nach dem Verbot der Verarbeitung von pulverförmigem Bleiweiß im Handwerksbetrieb entwickelte sich etwa ein Gleichstand im Verbrauch der drei Weisspigmente Bleiweiß, Zinkweiß und Lithopone.

Ein neuer Wettbewerber entstand 1916 mit der ersten Titanweißfabrik Titan Co.A.S. in Norwegen, der bald andere Fabriken in USA und Europa folgten.

Da Titanweiß im Verhältnis zu Bleiweiß ungiftig ist und besser deckt, wurde es trotz seines hohen Preises schnell zu einer wichtigen Konkurrenz für alle anderen Weisspigmente. Schon 1929 gibt es eine Schrift des "Vereins der Deutschen Bleifarbenfabriken", in welcher die Vorzüge des Anstriches mit Bleiweiß gegenüber allen anderen Pigmenten hervorgehoben werden und insbesondere das Titanweiß angegriffen wird.

Heute, im Jahre 2000 sind die Verhältnisse geklärt. Bleiweiß spielt keine Rolle mehr. Zinkweiß, Lithopone, blasse fixe und andere weisse Pigmente werden nur noch für Sonderzwecke eingesetzt. Titanweiß nimmt über 80% des gesamten Pigmentmarktes ein.

Eigenschaften von Bleiweiß, Vorteile und Nachteile

Der besondere Vorteil von Bleiweiß liegt in seiner Reaktionsfähigkeit mit Leinöl begründet. Wie auch bei allen anderen Bleifarben erhält besonders Bleiweiß dadurch folgende Eigenschaften:

1. Bleiweiß schützt Metalle wie Eisen, Kupfer, Zink vor Korrosion
2. Bleiweiß schützt die Farbe selbst und darunterliegende Stoffe wie Holz vor Pilzen, Bakterien und Insekten, geschweizt.
3. Wegen seiner Reaktionsfähigkeit kann Bleiweiß mit Schwefelwasserstoff reagieren, es wird dabei

ausgewaschen werden und bei Aufnahme in den menschlichen Körper Vergiftungen hervorrufen.

Seite 4 von 5

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG - Hauptstr. 41-47 - DE-88137 Achstetten - Tel. 0697 7565 914480 - info@kremer-pigmente.com - www.kremer-pigmente.com
Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertönen.



63671 Methocel

Chemische Zusammensetzung : Modifizierte Cellulose

Spezifikation:

Spezifikation	Analysergebnisse	Sollwerte	
		Minimum	Maximum
Natriumchlorid	0,5 %	--	1,5
Fenchigkeit	1,1 %	--	5,0
Viskosität, 2% in Wasser 20°C	4286 cP	3500	5600
Korngröße (durch 40 U.S. Sieb)	100 %	99	--

Halbbarkeit: 3 Jahre haltbar, wenn gut verschlossen und trocken gelagert.

Seite 1 von 1
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstr. 41-47 · DE-8317 Aichstetten · Tel. 0049 7565 914480 · info@kremer-pigmente.com · www.kremerpigmente.com
 Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustertücken.



63110 Salianski-Hausenblase - Störleim in Blättern

14. April 2009

Hausenblase

Die Versorgung mit Hausenblase als Leim für Restaurierung, Boule Ebenisterie, und andere Spezialanwendungen in der Kunstmalerei, im Kunstgewerbe und einigen speziellen Handwerken erfolgte früher fast ausschließlich aus Russland. Zur Zeit der Sowjetunion wurde der Export stark eingeschränkt, Kunden in Westeuropa und USA mussten sich mit minderwertigen Sorten abfinden.

Seit dem Zusammenbruch der Sowjetunion standen bis etwa zum Jahr 2005 grosse Mengen von Hausenblase in zum Teil ganz hervorragender Qualität zur Verfügung. Der Raubbau in Russland zur Gewinnung von Kaviar brachte die verschiedenen Sorten von Stör und Hausen wegen Überfischung in Gefahr.

Die CITES, die „Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora“, auch Washingtoner Artenschutzübereinkommen (WA) genannt, hat den Fang von und den Handel mit Störprodukten eingeschränkt.

Zuerst sah es so aus, als ob Störfarmen ausreichend gezüchteten Stör produzieren könnten, um genügend Kaviar und Hausenblase zu produzieren, jedoch hatten wir seit 2005 Probleme, genügend Hausenblase zu bekommen.

Von der sibirischen Sorte Acipenser baeri scheint die Zucht besser zu gelingen. Von dieser Sorte können wir genügend Hausenblase anbieten. Diese etwas gelbliche Qualität wurde in den vergangenen Jahren vom Louvre mit Erfolg geprüft. Die Klebekraft und Elastizität der Klebung sind hervorragend. Die Klebelösung ist praktisch farblos.

Dr. Georg Kremer

Hinweis

Die Qualität einer Leimverklebung hängt nicht nur von der Qualität des Leims, sondern auch von der Zubereitung und der Art der Verarbeitung ab. Der Leim klebt nur, wenn beide Flächen wärmer als der Gelpunkt des Leims sind. Während des Trocknens des Leims in der Klebefuge darf diese sich nicht bewegen. Längeres Erhitzen und das Nachglessen von Wasser können die Eigenschaften unkontrolliert verändern.

PS von einer Firma in Womms wurde „Salianski Hausenblase“ in Pulver verkauft, welches aus Fischmehl gewonnen ist, das ergab einen sehr brüchigen Leim

Seite 1 von 1
 Kremer Pigmente GmbH & Co. KG · Hauptstrasse 41-47 · 8317 Aichstetten, Germany · Tel. 0049 7565 914480 · Fax 0049 7565 1606
 • www.kremerpigmente.com • info@kremer-pigmente.com



63025 Hasenleim Würfel echt

Hinweis
Die Qualität einer Leimverklebung hängt nicht nur von der Qualität des Leims, sondern auch von der Zubereitung und der Art der Verarbeitung ab. Der Leim klebt nur, wenn beide Flächen wärmer als der Gellertpunkt des Leims sind. Während des Trocknens des Leims in der Klebefuge darf diese sich nicht bewegen. Längeres Erhitzen und das Nachgüssen von Wasser können die Eigenschaften unkontrolliert verändern.



63025 Hasenleim Würfel echt

Hasengelatine besteht aus Technischer Gelatine. Technische Gelatine ist ein seit 4000 Jahren bekanntes reines Naturprodukt. Haut und Knochen enthalten leimgebende Stoffe, so genannte Kollagene, aus denen durch chemische und physikalische Behandlungsverfahren das Glutin, eine hochmolekulare Eiweißsubstanz, herausgelöst wird. Nach durchlaufen von verschiedenen Reinigungs- und Trocknungsprozessen entsteht hieraus Technische Gelatine als Granulat oder Pulver.

Technische Gelatine ist bei trockener und kühler Lagerung ohne Qualitätsverluste fast unbegrenzt haltbar. Sie ist uneingeschränkt umweltfreundlich und wird in biologischen Kläranlagen vollständig abgebaut.

Eigenschaften:

Hasenleim ist in kaltem Wasser stark quellbar, aber nicht löslich. In gequollenem Zustand lässt sie sich erst bei Temperaturen über 30°C schmelzen und ergibt dann die gebräuchlichste Lösung. Die warme Gelatinelösung erstarrt bei Abkühlung selbst in geringer Konzentration zu einer Gallerte. Dieser Übergang von dem Sol- in den Gelzustand ermöglicht eine sehr schnelle Haftung ohne eigentliche Trockenvorgang. Hierbei wird eine meist ausreichende Anfangsfestigkeit erreicht. Die wesentlich höhere Endfestigkeit tritt nach Verflüchtigung des Wassers ein.

Hasenleim ist geeignet für die Verklebung und das Imprägnieren von Stoffen, die eine mechanische Verankerung des Leims und eine Verflüchtigung des Wassers zulassen. Sie ist mit Wasser wieder anlösbar, aber beständig gegen die meisten organischen Lösungsmittel.

Glutin wird bei längerem Erhitzen über 65°C langsam zu Glucose abgebaut, die keine Klebeeigenschaften besitzt. Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer Qualitätsverluste.

Praktische Hinweise:

Die Konzentration der Gelatinelösung ist hauptsächlich von der Qualität der Hasengelatinen und der Art der Anwendung abhängig. Zur Herstellung eines typischen Ansatzes rührt man etwa 25 Gewichtsteile Hasengelatine in 75 Gewichtsteile kaltes Wasser (höchstens Raumtemperatur) ein. Nach einer Quellzeit von zwei Stunden für das Granulat oder einer Stunde für das Pulver wird die Gelatine bei Temperaturen zwischen 50°C und 60°C im Wasserbad unter Rühren aufgeschmolzen und gelöst. Die Verarbeitung der Flotte erfolgt bei Temperaturen zwischen 50°C und 65°C.

Haltbarkeit:

Bei kühler und trockener Lagerung sind Hasengelatinen unbegrenzt haltbar.

Technische Spezifikation

Form:	Granulat
Farbe:	hellgelb bis braun
Geruch:	neutral, leicht artspezifisch
pH-Wert:	5,50 – 6,50
Feuchtigkeit:	11 %
Gallertfestigkeit (12,5 %):	340 - 360 Bloom (10 ³ ·17h)
Viskosität (17,5 %):	4,25 – 5,50 Engler (60°C)
Asche:	max. 2,5 %
Erweichungspunkt:	31 – 32°C (20 %)
Fettgehalt:	1,0 – 2,5 %



42000 Zinnober, synth., Vermilion

Der Farbtön Zinnober ist jedermann als mehr oder weniger orangefichtiges Rot bekannt. Neben der hellen klassischen Variante sind auch dunklere Tönungen, sowie solche, die bedingt durch Verunreinigungen in Richtung auf ein sehr feuriges synth. Eisenoxidrot spielen, im Handel. Der Farbtön von Zinnober wird als Grundlage zur Bezeichnung anderer Farbtönen verwendet (Zinnoberrot).

Chemisch handelt es sich bei Zinnober stets um die rote Modifikation von Quecksilbersulfid (HgS), Quecksilbersulfid ist als elementare Verbindung dermaßen stabil, dass es trotz des hohen Quecksilbergehaltes völlig ungiftig ist. Erst beim Erhitzen oder bei der Reduktion mit anderen Metallen wird elementares Quecksilber frei, dessen Dämpfe äusserst giftig sind. Zinnober ist unlöslich in Alkali und Säure (mit Ausnahme von Königswasser). Auch gegen Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure ist er beständig.

Natürlicher Zinnober ist schon seit der Antike bekannt. Man nimmt an, dass er bereits um 600 v. Chr. von den Hebräern für Wandmalereien verwendet wurde und ebenfalls den Assyrern, den Ägyptern und den Chinesen bekannt war. Es handelt sich um das wichtigste und feinstenrot, welches zur Verfügung stand. Das Wort Zinnober stammt aus dem persischen "singār", woraus das griechische "kinnabār" wurde. Vinus und Pinus bericheten von "cinabaris". Im Monachstext des Mittelalters wird auch häufig die Bezeichnung "minium" verwendet, während man mit "minium falsum" oder "minium secundarium" häufig Mengröte oder besonders leuchtende Sorten von Eisenoxidrot meinte. Da Zinnober häufig zum Ausmalen mittelalterlicher Handschriften diente, wurde der Maler, der diese Arbeit verrichtete, als "miniator" bezeichnet, woraus sich unser Wort "Miniator" gebildet hat! Die englische Bezeichnung "vermillion" leitet sich vom lateinischen Wort vermes ("Kermesinsek") ab, aus dem ein roter Farbstoff gewonnen werden kann. Bei künstlichem Zinnober handelt es sich in der Regel um ein auf fallend schweres (immerhin das schwerste Pigment, welches wir kennen), sehr weiches, schmierig ammutendes Pulver, welches leicht als Farbe anzureichen ist. Bei Ölfarbe sollte man Leinöl verwenden. Will man in Tuben abfüllen, muss unbedingt etwas Bienenwachs in Terpentinöl 1:1 zugesetzt werden, da sich das schwere Pigment ansonsten absetzen würde. Im Gegensatz zum künstlichen Zinnober, bei dem für kleine Mengen ein Ansprache in genügt, sollte bei natürlichem Zinnober stets mit dem Porzellanmörser oder mit dem Glasläufer gearbeitet werden, um eine homogene Farbe zu erhalten.

In nicht gefirnissten, wässrigen Techniken hat man im Laufe der Jahrhunderte bei Zinnober, gleichwohl ob bei künstlichem oder natürlichem, immer wieder Schwärzungen beobachtet. In gefirnissten Techniken, bzw. in Öl traten diese seltener auf. Die alten Meister schienen diese Gefahren zu kennen. So setzte man Zinnober vorzugsweise in Mischtechniken als Untermalettsfarbe ein, die dann gefirnisst und mit Krapplack überlasert wurde. Derartige angelegte Bildarbeiten haben Jahrhunderte ohne Veränderung überdauert! Ob es sich bei den Schwärzungserscheinungen um eine Umwandlung in die schwarze Quecksilbersulfidmodifikation oder um andere chemische Vorgänge handelt, ist bis heute nicht hundertprozentig erwiesen.

Laat Kittel ist eine Mischung von Zinnober mit kupferhaltigen Pigmenten nicht empfehlenswert, die Mischung mit bleihaltigen dagegen unbedenklich.

Künstliche Herstellung
Seit Albertus Magnus im 13. Jahrhundert war man in der Lage, Zinnober künstlich herzustellen.

Trockenprozessverfahren
Die künstliche Herstellung von Zinnober wurde von den Chinesen erfunden. Über die Araber kam die Erfindung wahrscheinlich nach Europa. Die frühesten Quellen in Europa beziehen sich auf arabische Alchemisten und stammen aus dem 8. und 9. Jahrhundert. Sie bezeugen die Herstellung von Zinnober aus Quecksilber und Schwefel. In Venedig wurde es im 16. Jahrhundert hergestellt.

Im 17. Jahrhundert lag das Zentrum der europäischen Zinnoberproduktion in Amsterdam. In einem alten holländischen Rezept wurden 100 Gewichtsteile Quecksilber in einer eisernen Pfanne mit 20 Gewichtsteilen geschmolzenem Schwefel vermischt, um schwarzes, amorphes Zinnober zu erhalten. Dieses bezeichnete man als Aethiops mineralis oder als Quecksilbermörser.

Seite 1 von 2
Kremer Pigmente GmbH & Co. KG | Hauptstr. 41-47 | DE-88177 Aichstetten | Tel. 0697585 91480 | info@kremerpigmente.com | www.kremerpigmente.com
Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustern.



Die schwarze Masse wurde pulverisiert und vorsichtig in tiefe Sublimiergefässe gegeben. Bei etwa 580° C sublimierte das Produkt. Während dieses Prozess wandelte sich die schwarze Zinnobermodifikation in die rote, kristalline Modifikation um.
Zur Beseitigung von Restschwefel gab man noch eine starke Lauge hinzu und wusch danach mit Wasser, so dass sich das schwere Zinnober an Boden absetzte.

Nasprozessverfahren
Im Jahre 1687 entwickelte Gottfried Schulz in Deutschland ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zinnober. Er erhitze Aethiops mineralis, bzw. die schwarze Modifikation in einer wässrigen Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfid. Bei diesem Verfahren entstand helles, gelb-rotes Zinnober, das billiger herzustellen war.

Obwohl Zinnober den Alchemisten bekannt war, wurde es als Pigment erst ab dem 15. Jahrhundert von den europäischen Malern in grossem Umfang eingesetzt. Das leuchtende Rot war vor allem zur Darstellung von Gewändern und Umhängen beliebt.
Bis zum Jahre 1785 jedoch verwendete man weiterhin, neben dem natürlichen, auch den natürlichen Zinnober. Erst ab diesem Zeitpunkt konnte sich fabrikmässig hergestellter Zinnober mehr und mehr durchsetzen. Bis in die ersten Jahrzehnte unseres Jahrhunderts schliesslich, war Zinnober noch völlig unverzichtbar. Erst die haltbareren und farblich noch schoneren Cadmiumrotene konnten den Zinnober verdrängen.

In denselben Farbsortimenten trifft man Zinnober heute nur noch unter "Zinnoberrot" als blosse Farbbestandteil an. In einigen englischen Sortimenten hingegen wird auch noch echter Zinnober unter der Bezeichnung "vermillion" geführt, wödingegen es sich bei "vermillion hue" um Imitationen handelt. Echter Zinnober ist noch teurer als Cadmiumfarben und besonders schöne Sorten sind heute nur noch sehr schwer erhältlich.

Quelle: www.seihaecht.tuttingen.com

Produkt Spezifikation

Allgemeines	Quecksilber-II-Sulfid
Bezeichnung:	Zinnober
Common Name:	HgS (C.I. 77766)
Formel:	
Physikalische Daten	Lebhaftes, rotes, sehr feinteiliges, schweres geruchloses Pulver ohne Kristallinität
Eigenschaften:	232,68
Molmasse:	86,22 % Hg
Theor. Gehalt:	Löslich in Königswasser, unter Abscheidung von Schwefel.
Löslichkeit:	Max. 0,5 %
Feuchtigkeit:	7-12 %
Öl-Absorbierung:	Als Pigment, als Bestandteil von Leuchtstoffen auf Basis Cadmiumsulfid als Katalysator bei organischen Synthesen
Verwendung:	Gut verschlossen, vor Licht geschützt!
Aufbewahrung:	Keine
Gefahrenhinweise:	Keine
Versandvorschriften:	1344-48-5
CAS-Nr.:	

Seite 2 von 2
Kremer Pigmente GmbH & Co. KG | Hauptstr. 41-47 | DE-88177 Aichstetten | Tel. 0697585 91480 | info@kremerpigmente.com | www.kremerpigmente.com
Für die oben angegebenen Hinweise übernehmen wir keine Gewähr. Wir empfehlen in jedem Fall die Herstellung und Bewertung von Mustern.

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle I Übersicht zur Probennummerierung, die verwendeten Bindemittel, Bildträger und Festigungsmittel.	12
Tabelle II Beispiel für Bereiche mit wenig Reflexionen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	74
Tabelle III Beispiel für Bereiche mit starken Reflexionen und Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	75
Tabelle IV Beispiel für Bereiche mit Ablösungen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	76
Tabelle V Beispiel für Bereiche mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	77
Tabelle VI Beispiel für Bereiche mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	78
Tabelle VII Beispiel für Bereiche mit starken Reflexionen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	79
Tabelle VIII Beispiel für Bereiche mit starken Reflexionen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	80
Tabelle IX Beispiel für Bereiche mit Hohlräumen anhand von B- und Z-Scan sowie TD Plot.	81

11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Bildschichtvorderseite mit Ultramarin in Eitempera.	13
Abb. 2 Bildschichtrückseite mit Grundierung.	13
Abb. 3 Bildschicht wurde in verschiedene Segmente gebrochen, um Schäden zu simulieren.	13
Abb. 4 Bildträger mit Klebepunktraster.	13
Abb. 5 Fertiggestellter Prüfkörper.	13
Abb. 6 Foto der Acryl-Prüfkörper auf dem Bildträger aus Holz mit Alufolienstreifen auf der Oberfläche für die THz-Referenz Messung. Die Prüfkörper von links nach rechts entsprechen den Proben 1A1-1A3 in Abb. 7.	14
Abb. 7. THz-P2P-Image der Proben 1A1-1A3, vor Festigung (links) und nach Festigung (rechts).	14
Abb. 8 THz-P2P-Image der Probe 2A2, vor Festigung (links) und nach Festigung (rechts).	15
Abb. 9 THz-Zeitbereich Messungen. Referenz (oben), Messpunkt (x=16, y=30) vor der Festigung (Mitte) und Messpunkt (x=16, y=30) nach der Festigung.	15
Abb. 10 Y-Querschnitt bei x =16 mm. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Oberflächen der zwei Schichten: Grundierung mit Farbe und Holzträger. Bei y etwa 30 mm ist die Schichttrennung vor und nach der Festigung zu erkennen.	16
Abb. 11 X-Querschnitt bei y = 30 mm. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Oberflächen der zwei Schichten: Grundierung mit Farbe und Holzträger. Bei x etwa 16 mm ist die Schichttrennung vor und nach der Festigung zu erkennen.	16
Abb. 12. THz-P2P-Image vor (links), nach (Mitte) der Festigung und die Veränderung des THz-Signals infolge der Festigung(rechts).	17
Abb. 13. THz-Veränderungs-Image auf Grund der Festigung für Acryl Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 1A1-1A3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 1A4-1A6 unten von links nach rechts.	18
Abb. 14 THz B-Scan 1Ö5 vor der Festigung, y= 76 mm.	19
Abb. 15 THz B-Scan 1Ö5 nach der Festigung, y= 76 mm.	19
Abb. 16 μ CT Image 1Ö5 (MK) nach der Festigung, Slice 28.	19
Abb. 17 THz B-Scan 2Ö3 vor der Festigung, y= 80 mm.	20
Abb. 18 THz B-Scan 2Ö3 nach der Festigung, y= 80 mm.	20
Abb. 19 μ CT Image 2Ö3 (MK) nach der Festigung, Slice 306.	20
Abb. 20 THz B-Scan 1T1 vor der Festigung, y= 92 mm.	21
Abb. 21 THz B-Scan 1T1 nach der Festigung, y= 92 mm.	21
Abb. 22 μ CT Image 1T1 (MK) nach der Festigung, Slice 816.	21
Abb. 23 THz B-Scan 2A4 vor der Festigung, y= 92.	22
Abb. 24 THz B-Scan 2A4 nach der Festigung, y= 92 mm.	22
Abb. 25 μ CT Image 2A4 (MK) nach der Festigung, Slice 894.	22
Abb. 26 THz B-Scan 2A6 vor der Festigung, y= 78 mm.	23
Abb. 27 THz B-Scan 2A6 nach der Festigung, y= 78 mm.	23
Abb. 28 μ CT Image 2A6 (MK) nach der Festigung, Slice 248.	23
Abb. 29 Probekörper mit hölzernem Bildträger.	25
Abb. 30 Probekörper mit textilem Bildträger.	25
Abb. 31 Set-up zur Echtzeitmessung.	26
Abb. 32 Aufsicht des Prüfkörpers mit verschiedenen Pigmenten und Blattmetallaufgaben.	28
Abb. 33 Übersicht zu den verwendeten Materialien; alle Pigmente wurden mit einer Ei-Tempera angerührt.	28

Abb. 34 P2P-AmplitudePlot, Vorzustand, ungefestigt.....	29
Abb. 35 P2P-AmplitudePlot, Nachzustand, gefestigt.....	29
Abb. 36 B-Scan objektangepasster Prüfkörper, Vorzustand, x=18 mm, Hohlraum, Bildträger (roter Pfeil) sowie eine starke Reflexion durch die Metallauflage (schwarzer Pfeil) sind erkennbar.....	29
Abb. 37 B-Scan objektangepasster Prüfkörper, Nachzustand, x= 18 mm, die Bildschicht wurde niedergelegt, es sind keine Reflexionen vom Holz erkennbar.....	29
Abb. 38 "Die vier Apostel Philippus, Andreas, Matthias, Thomas", Meister von St. Laurenz, Gesamtansicht. Germanisches Nationalmuseum (Gm 5), Dauerleihgabe der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen/ Wittelsbacher Ausgleichsfonds (WAF 455).....	31
Abb. 39 Der Terahertz-Messkopf bei der Messung am Gemälde.....	32
Abb. 40 THz Z-Scan. Dargestellt ist die Intensität der Reflexion. Dunkelblau ist keine und rot eine starke Reflexion. Der rote Pfeil zeigt einen größeren Bereich mit aufstehender Bildschicht, der zusätzlich im Detail gescannt wurde.	33
Abb. 41 VIS Foto wurde über THz-Image gelegt, um einzelne Bereiche direkt vergleichen zu können.....	34
Abb. 42 GUI zur Unterstützung der Auswertung.....	35
Abb. 43 Vergleichende Zustandskartierungen der Vergangenheit vor den Festigungsmaßnahmen.....	37
Abb. 44 Aktuelle Zustandskartierung.....	38
Abb. 45 Zustandskartierung mit Hilfe der THz Scans.....	39
Abb. 46 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der für den Testkörper geplanten Trägerschichten im THz-Bereich.....	44
Abb. 47 Am textilen Bildträger reflektiertes THz-Signal an verschiedenen räumlichen Messpositionen.....	44
Abb. 48 Am hölzernen Bildträger reflektiertes THz-Signal an verschiedenen räumlichen Messpositionen.....	45
Abb. 49 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der für den Testkörper geplanten Grundierungs- und Malschichten im THz-Bereich.....	45
Abb. 50 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient der an drei Stellen vermessenen Ultramarin (Tempera)-Probe.....	45
Abb. 51 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Bleiweiß gemessen an drei Stellen der Probe.....	46
Abb. 52 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Azurit gemessen an drei Stellen der Probe.....	46
Abb. 53 Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von Zinnober gemessen an drei Stellen der Probe.....	46
Abb. 54 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) der relevanten Festiger im THz-Bereich. Der obere Teil der Grafik zeigt die Eigenschaften im flüssigen Zustand, der untere Teil die Eigenschaften im getrockneten Zustand. MFK steht für Medium für Konsolidierung und wurde auch für Festigung der ersten Prüfkörpertestreihe eingesetzt.....	47
Abb. 55 Brechungsindex (links) und Absorptionskoeffizient (rechts) des für den transparenten Prüfkörper geplanten Trägermaterials im THz-Bereich.....	47
Abb. 56 Referenz und Transmissionsspektrum des Blattgoldes. Mit der gestrichelten Linie ist ungefähre Rauschgrenze gekennzeichnet.....	48
Abb. 57 Abhebung der Bildschicht, Probe 2A6, x=16mm, ungefestigt.....	49
Abb. 58 Reflexion des Trägers ist zu sehen, Probe 1A6, x=10mm, ungefestigt.....	50
Abb. 59 Scholle hat sich parallel zum Träger abgehoben, Probe 1T2, x=38mm, ungefestigt.....	50
Abb. 60 Oberfläche ist uneben, Probe 2A2, x=22mm, ungefestigt.....	50
Abb. 61 Geringe Reflexion der Bildschicht, Probe 1Ö3 x=38mm, ungefestigt.....	51
Abb. 62 Bereich mit schlechter Reflexion, Probe 1Ö5, P2P Amplitude, ungefestigt.....	51
Abb. 63 Phänomene 1,2,4 und 5 sind hier zu sehen, Probe 1Ö5, x=8mm, ungefestigt.....	51
Abb. 64 Niedergelegte Schollen, Probe 1T2, x=38mm, gefestigt.....	52
Abb. 65 Reflexion des Trägers ist nicht mehr zu sehen, Probe 1A6, x=10mm, gefestigt.....	52
Abb. 66 Oberfläche ist ebener, Probe 2A2, x=22mm, gefestigt.....	52
Abb. 67 Reflexion konnte verbessert werden, Probe 1Ö3, x=38mm, gefestigt.....	53
Abb. 68 Reflexion hat sich verbessert, Probe 1Ö5, P2P Amplitude, gefestigt.....	53
Abb. 69 Probe ist sehr schräg, Probe 2Ö2, x=4mm, ungefestigt.....	56
Abb. 70 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Tempera Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 1T1-1T3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 1T4-1T6 unten von links nach rechts.....	68
Abb. 71 Holz Öl THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Öl Prüfkörper auf Holzträger. Prüfkörper 1Ö1-1Ö3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 1Ö4-1Ö6 unten von links nach rechts.....	68
Abb. 72 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Acryl Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2A1-2A3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2A4-2A6 unten von links nach rechts.....	69

Abb. 73. THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Tempera Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2T1-2T3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2T4-2T6 unten von links nach rechts..... 69

Abb. 74 THz-Veränderung Image auf Grund der Festigung für Öl Prüfkörper auf Leinwandträger. Prüfkörper 2Ö1-2Ö3 oben von links nach rechts und Prüfkörper 2Ö4-2Ö6 unten von links nach rechts..... 70