

Abb. 1. Übersicht über die geographische Verteilung und die Numerierung der Expositionsorte

Bruno Stöckle, Andreas Krätschmer

Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze

Ergebnisse aus dem UN/ECE-Bewitterungsprogramm

Abstract

Within the UN/ECE International Material Exposure Programme, structural metals, paint coatings on steel and wood, electric contact materials, eurocard connectors, polymers and glass with mediaeval composition were exposed at 39 test sites in 14 countries for periods of 1, 2, 4 and 8 years. Environmental and climate data were continuously measured at all test sites and are available as yearly average values and as average of the total exposure periods. The Bavarian State Conservation Office is responsible for the German contribution which is financed by the Federal Environmental Protection Agency (Umweltbundesamt Berlin) and consists of providing copper and bronze specimens for all test sites and analysing the samples after the exposure. Several methods were applied for measuring the extent of the corrosion: determination of the weight change and the mass loss, patina thickness measurement, XRD-analyses of the patina

components, colour measurement and 3d-roughness measurement. The results from the statistical treatment of the corrosion rates as well as the environmental data show the important role of sulphur dioxide and humidity for the corrosion of both metals. The effect of chloride is more important for the corrosion of bronze than it is for copper. There is also statistical evidence that ozone affects the oxidation of copper.

Einleitung

Im Rahmen des internationalen Expositionsprogramms „UN/ECE International Co-operative Programme on Effects on Materials, Including Historic and Cultural Monuments“ ist es die Aufgabe des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für

Denkmalpflege, die Umwelteinflüsse auf das Korrosionsverhalten von Kupfer und Bronze zu untersuchen.¹ Die Teilnahme am Projekt wird vom Umweltbundesamt Berlin gefördert.

Folgende Institutionen waren an der ersten Expositionsphase von 1987 bis 1995 beteiligt: National Research Institute for Protection of Materials (SVUOM), Tschechische Republik; Technical Research Centre of Finland (VTT); Agency for Energy Sources (ENEA), Italien; Institute of Environmental Sciences (TNO-MEP), Niederlande; Norwegian Institute for Air Research (NILU); Swedish Corrosion Institute (SCI); Building Research Establishment (BRE), Department of Environment, United Kingdom; Ministerio de Fomento, Spanien; Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Rußland; Processing Centre, Ministry of Environment, Estland; Institute of Technology, Laboratory of Mineralogy and Petrology, Portugal; National Research Council of Canada and the Ministries of the Environment of Canada and of Ontario; United States Environmental Protection Agency; Akademie der schönen Künste, Österreich; Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Deutschland.

In den 14 Teilnehmerländern gibt es insgesamt 39 Expositionsorte (Abb. 1), an denen jeweils in der Nähe einer Umweltmeßstelle auf identischen Gestellen (Abb. 2) neben Kupfer und Bronze auch Materialproben aus Stahl, Zink, Aluminium, zwei Gesteinsarten (Portland Stone und Mansfield Stone), Glas mit mittelalterlicher Zusammensetzung, elektrische Kontaktmaterialien und Proben von Schutzanstrichen auf Metall und Holz exponiert wurden. Ein Satz der Proben war offen der Witterung ausgesetzt, während ein zweiter Probensatz in einem Kasten untergebracht war, der einen vertikalen Luftaustausch erlaubt, aber den Zutritt von Niederschlägen verhindert. Die Exposition begann nach einer mehrjährigen Vorbereitungsphase im September 1987. Die Proben wurden nach einem Jahr, nach zwei, vier und acht Jahren zurückgeholt und in den Laboratorien der jeweils zuständigen Institutionen analysiert.

Umweltdaten

Während der achtfährigen Expositionszeit wurden an allen Expositionsorten die meteorologischen Daten Temperatur, Luftfeuchtigkeit, und Niederschlagsmenge registriert. Ferner wurden die Konzentrationen der Schadgase Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ozon (O_3) laufend gemessen und die

Abb. 2. Expositionsgestell bei Garmisch. Der Kasten ist unten offen und besitzt unter dem Vordach breite Lüftungsschlitze



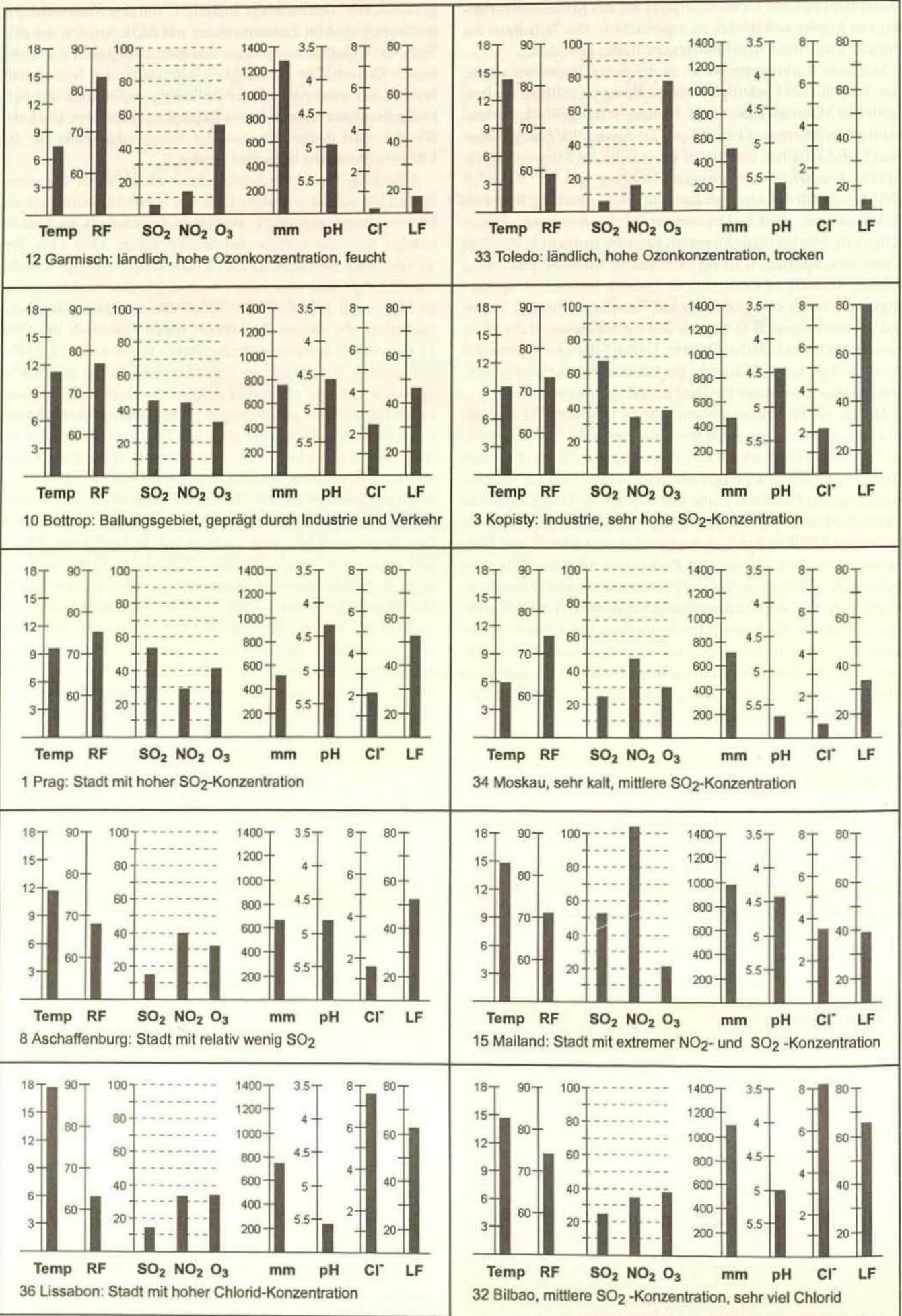
gesammelten Niederschläge analysiert. Von den Niederschlagsmeßwerten sind im Zusammenhang mit der Korrosion der pH-Wert, die Chloridkonzentration und die Leitfähigkeit die wichtigsten Größen. Die Leitfähigkeit wird durch den Ionengehalt bedingt, der wiederum von der Auflösung gasförmiger und partikelgebundener Substanzen im Regenwasser herrührt. Die Leitfähigkeit darf deshalb als eine Art Summenparameter für die Luftverschmutzung betrachtet werden.

Abbildung 3 zeigt die 8-Jahresdurchschnittswerte² der wichtigsten Umweltdaten einiger Orte, die entweder stellvertretend für eine Gruppe mit jeweils ähnlicher Charakteristik ausgesucht wurden bzw. als extreme Sonderfälle gelten. Orte vom Typ 12 Garmisch sind geprägt durch eine relativ niedrige Durchschnittstemperatur, eine hohe Durchschnittsfeuchtigkeit, geringe SO_2 – und NO_2 -Konzentrationen und eine hohe Ozonkonzentration. Zu diesem Typ zählen neben Garmisch die Orte 23 Birkenes in Norwegen, 26 Aspöreten in Schweden, 5 Ähtäri in Finnland, 35 Lahemaa in Estland und 37 Dorset in Kanada. 33 Toledo ist von den Schadgaskonzentrationen mit 12 Garmisch vergleichbar, ist aber wegen der sehr hohen Durchschnittstemperatur und der extrem geringen Durchschnittsfeuchte als Sonderfall anzusehen. Von den drei Orten 10 Bottrop, 11 Essen und 9 Langenfeld in Nordrhein-Westfalen hat 10 Bottrop mit $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ den höchsten SO_2 -Wert und 9 Langenfeld mit $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ den geringsten, während die übrigen Werte sehr ähnlich sind. Den höchsten 8-Jahresdurchschnitt der Schwefeldioxid-Konzentration von $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ besitzt 3 Kopisty in Tschechien, wo auch die Leitfähigkeit der Niederschläge extrem hoch ist. Der SO_2 -Durchschnitt von 1 Prag ist immer noch sehr hoch – ein Zeichen daß hier die Rauchgasentschwefelung und der Ersatz von Kohle durch abgasärmere Energieträger noch nicht sehr weit fortgeschritten sind. 34 Moskau zeichnet sich durch einen hohen NO_2 -Wert, einen mittleren SO_2 -Wert und eine sehr niedrige Durchschnittstemperatur aus. Die Schadgaswerte von 8 Aschaffenburg sind ganz typisch für eine Stadt nach erfolgreichen Bemühungen zur SO_2 -Reduzierung. Allerdings ist wie in allen Städten der fast ausschließlich verkehrsbedingte NO_2 -Gehalt hoch. 15 Mailand hat mit über $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ den höchsten NO_2 -Durchschnittswert und der SO_2 -Wert ist gleich dem von 1 Prag. Die Ursache sind hohes Verkehrsaufkommen, Industrie und – besonders im Winter – austauscharme Wetterlagen. An 36 Lissabon fallen vor allem die hohe Durchschnittstemperatur, ein geringer Säuregrad der Niederschläge und ein starker maritimer Einfluß auf, der sich in einer hohen Chloridkonzentration und – dadurch bedingt – auch in einer hohen Leitfähigkeit des Niederschlagswassers äußert. Noch höher ist die Chloridkonzentration in 32 Bilbao, das mit ca. $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auch eine beachtliche Schwefeldioxidkonzentration aufweist.

Untersuchungsmethoden

Gewichtsveränderung

Kupfer und Kupferlegierungen bilden je nach Umweltbedingungen und Expositionsdauer Korrosionsschichten, die hauptsächlich aus Oxiden, Sulfaten oder Chloriden bestehen. Hierbei wird das ursprüngliche Gewicht durch zwei konkurrierende Prozesse verändert: Die Anionen der Oberflächenbestandteile stammen aus der Umgebung, und ihre Aufnahme bewirkt eine Gewichtszunahme. Von der bereits gebildeten Schicht wird aber beim Kontakt mit Regen oder Schnee ein Teil wieder aufgelöst und



mit dem abfließenden Wasser abgespült. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt von chemischen Umwelteinflüssen, dem Klima und der Expositionszeit ab. In 1 Prag und 10 Bottrop, Standorte mit relativ hohem SO_2 -Gehalt, werden die Kupferproben zunächst schwerer (Abb. 4). Das Maximum wird in 1 Prag nach etwa 3 Jahren erreicht, in 10 Bottrop nach etwa einem Jahr. Danach gewinnt der Gewichtsverlust die Oberhand und die Auflösungsrate erhöht sich mit steigender Expositionszeit. In 15 Mailand ist die Phase der Gewichtserhöhung entweder extrem kurz oder überhaupt nicht vorhanden; die Gewichtsabnahme ist nahezu linear. In 33 Toledo dagegen ist das Gewicht während der ersten 4 Jahre fast konstant und nimmt danach nur ganz leicht ab.

Massenverlust

Neben der Gewichtsveränderung ist der Massenverlust das wichtigste Korrosionskriterium. Er ist definiert als die Gesamtmasse des oxidierten Metalls und wird ermittelt, indem man die Korrosionsprodukte von der Probe durch Abätzen entfernt und dann das Gewicht der Probe vom Ausgangsgewicht subtrahiert. Abbildung 5 zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenverlusts von Kupfer an 4 ausgesuchten Orten: 1 Prag und 10 Bottrop zeigen einen nahezu identischen Verlauf, obwohl in 10 Bottrop der Gewichtsverlust (vgl. Abb. 4) wesentlich rascher fortgeschritten ist als in 1 Prag. Dieser Vergleich läßt den Schluß zu, daß sich in 1 Prag noch mehr oxidiertes Metall in Form einer Korrosionsschicht auf der Kupferoberfläche befindet als in 10 Bottrop. Die gemessene Schichtdicke bestätigt diesen Befund (Abb. 6). Entsprechend gilt für 15 Mailand, daß bei einer stark negativen Gewichtsveränderung (Abb. 4) gepaart mit einem relativ hohen Massenverlust (Abb. 5) die Schichtdicke relativ gering sein muß (Abb. 6).

Schichtdickenmessung nach dem Wirbelstromverfahren

Mit Schichtdickenmeßgeräten, die nach dem Wirbelstromprinzip arbeiten, können nichtleitende Schichten auf nicht-ferromagnetischen Metallen bestimmt werden. Beide Voraussetzungen sind bei den Systemen Kupfer/Korrosionsschicht und Kupferlegierungen/Korrosionsschicht erfüllt. Das handliche Gerät erlaubt sogar die Bestimmung von bis zu 1 mm dicken Sinterkrusten auf Bronze.³ Abbildung 6 zeigt den Verlauf der Schichtdicke an vier unterschiedlichen Orten. Die gemessenen Werte ergänzen bzw. bestätigen die Ergebnisse für Gewichtsveränderung und Massenverlust.

△ Abb. 3. 8-Jahresdurchschnittswerte von Umwelt- und Klimadaten an 10 ausgewählten Orten. Temp = Temperatur, °C; RF = relative Luftfeuchtigkeit, %; SO_2 = Schwefeldioxid, NO_2 = Stickstoffdioxid, O_3 = Ozon, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; pH = pH-Wert der Niederschläge; Cl = Chloridkonzentration der Niederschläge, mg/l; LF = Leitfähigkeit der Niederschläge, $\mu\text{S}/\text{cm}$

Abb. 6. Nach dem Wirbelstromprinzip gemessene Schichtdicken auf ungeschützt exponiertem Kupfer, an den Orten 1 Prag, 10 Bottrop, 15 Mailand, 33 Toledo

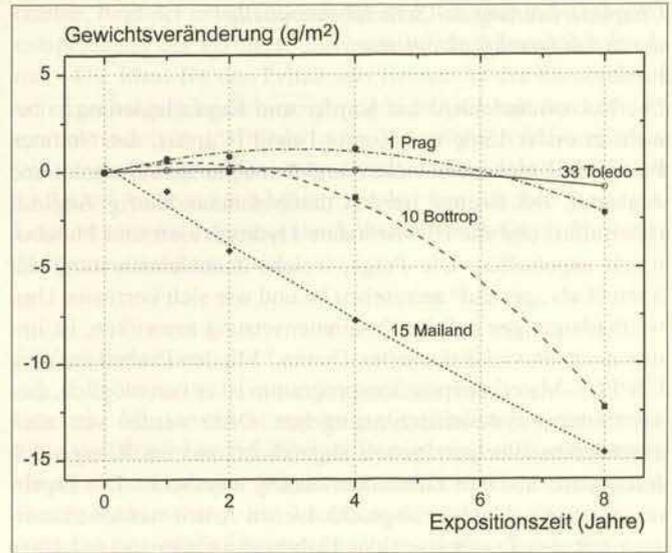


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Gewichtsveränderung von ungeschützt exponiertem Kupfer, an den Orten 1 Prag, 10 Bottrop, 15 Mailand, 33 Toledo

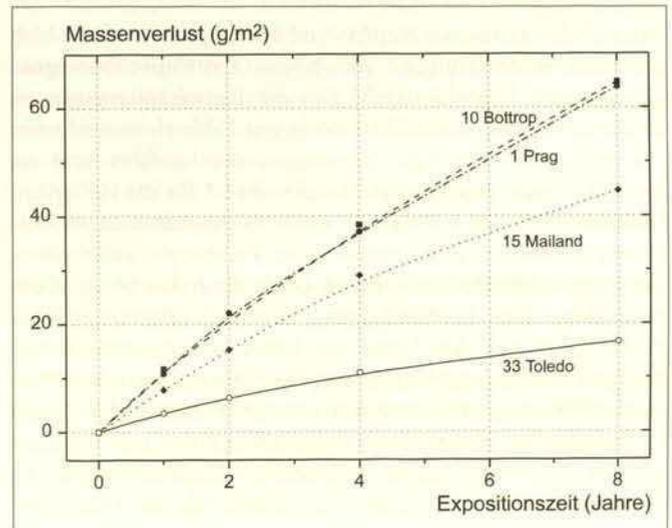
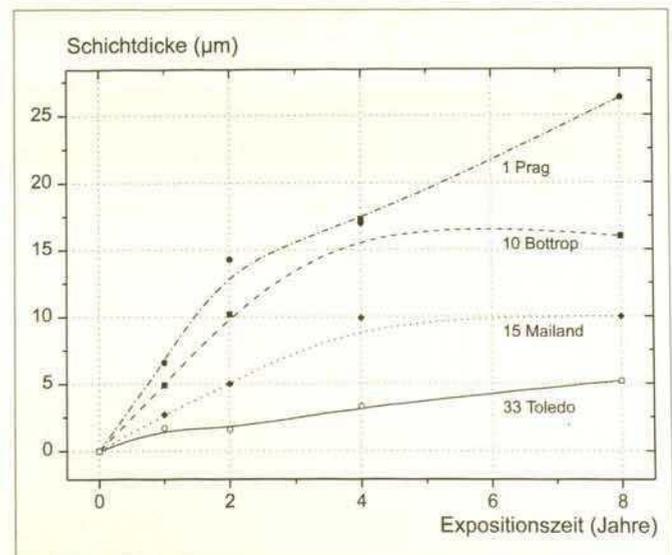


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf des Massenverlusts von ungeschützt exponiertem Kupfer, an den Orten 1 Prag, 10 Bottrop, 15 Mailand, 33 Toledo



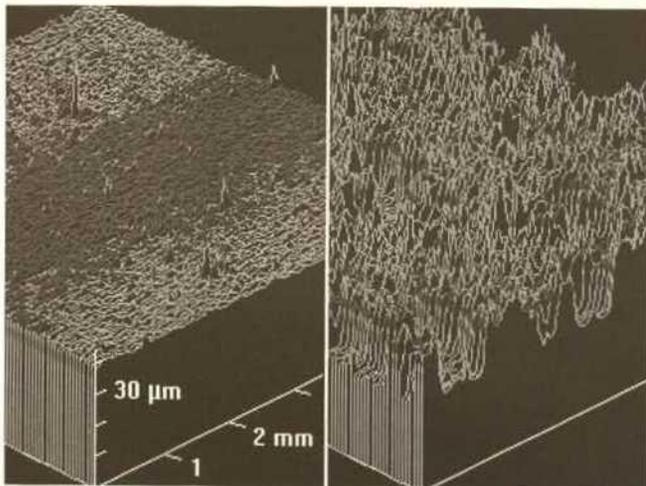
Charakterisierung der Schichtbestandteile durch Röntgendiffraktometrie

Die Korrosionsschicht auf Kupfer und Kupferlegierungen besteht in erster Linie aus Kupfer-I-oxid (Cuprit), den Sulfaten Posnjakit, Brochantit, Antlerit und den Chloriden Nantokit und Atacamit. Bei Bronze werden darüberhinaus häufig Anglesit (Bleisulfat) und die Bleicarbonate Hydrocerussit und Plumbonacrit angetroffen. Die Frage, welche Zusammensetzung der Schicht als „gesund“ anzusehen ist und wie sich korrosive Umweltbedingungen auf die Zusammensetzung auswirken, ist immer noch ein viel diskutiertes Thema.⁴ Mit den Proben aus dem UN/ECE-Materialexpositionsprogramm ist es nun möglich, dieses Problem systematisch anzugehen. Dazu werden von allen exponierten Blechen Proben abgeschabt und im Röntgendiffraktometer auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Arbeit werden zusammen mit den Ergebnissen der Farbmessung Gegenstand eines gesonderten Berichts.⁵

Farbmessung

Die Farben exponierter Kupfer- und Bronzeplatten ändern sich sehr stark in Abhängigkeit vom Klima, den Umweltbedingungen und der Expositionszeit. Um die Farbveränderungen zu studieren, wurden von allen Proben mit Hilfe eines modernen Farbmeßgeräts⁶ spektrale Messungen durchgeführt und im L*a*b*-System ausgewertet. Dabei steht L* für die Helligkeit, während die Achsen a* und b* einen zweidimensionalen Ausschnitt aus einem dreidimensionalen Farbkörper aufspannen. Die Achse a* reicht von Rot nach Grün; die Achse b* von Gelb nach Blau. Das L*a*b*-System besitzt gegenüber anderen Farbmeßsystemen den Vorteil der hohen Anschaulichkeit und der Übereinstimmung äquidistanter Schritte mit der subjektiven Farbempfindung. Die Ergebnisse der Farbmessung lassen sich besonders eindrucksvoll – zusammen mit den digitalen Bildern der Proben und den visualisierten Umwelt- und Korrosionsdaten – mit Hilfe eines speziell entwickelten Computerprogramms⁷ darstellen, das mit dem kompletten Datensatz auf CD-ROM archiviert wurde.

Abb. 7. 3D-Rauhigkeitsprofile von ungeschützt exponiertem Kupfer, links: 12 Garmisch, 8 Jahre; rechts: 3 Kopisty, 8 Jahre



3D-Rauhigkeitsprofile

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal für eine Oberfläche ist deren Rauhigkeit. Eine zerklüftete, rauhe Oberfläche bietet der Feuchtigkeit und damit korrodierenden Säuren leichteren Zutritt und hält sie länger fest, so daß die schädigende Wirkung verstärkt wird und im Extremfall bis zum Lochfraß führen kann. Die Messung der Rauhigkeit erfolgte durch ein Laser-basiertes Abstandsmeßgerät, an dem die Probe mit Hilfe einer X/Y-Vorschubeinheit rasterartig vorbeibewegt wird.⁸ Die dabei vom Computer aufgenommene Datenmatrix kann auf verschiedenste Weise ausgewertet werden. Das anschaulichste Ergebnis ist ein dreidimensionales Bild der Oberfläche, bei dem die vertikale z-Achse gegenüber den horizontalen Achsen x und y etwa um den Faktor 100 gedehnt ist (Abb. 7).

Zusammenhänge zwischen Korrosion und Umwelt

Das wichtigste Ziel des internationalen Projekts besteht darin, den Zusammenhang zwischen Korrosion und Umwelt quantitativ zu erfassen. Da die Korrosion durch eine ganze Reihe von Einflüssen verursacht wird, bedient man sich in erster Linie multipler Regressionsanalysen, um das multifaktorielle Geschehen in Form mathematischer Gleichungen auszudrücken. Die Resultate ermöglichen bei gegebenen Umweltdaten eine ungefähre Prognose der zu erwartenden Korrosion. Ferner gibt die multiple Regressionsanalyse Auskunft über die Rangfolge der einzelnen Parameter; d.h. sie werden nach ihrem Beitrag zur Korrosion eingestuft. Tabelle 1 zeigt einen halbquantitativen Überblick über das Ergebnis der statistischen Berechnungen.

Parameter	Einfluß auf Kupfer	Einfluß auf Bronze
Relative Luftfeuchtigkeit	++	++
Schwefeldioxid SO ₂	+++	+++
Ozon O ₃	+	
Chlorid	+	++
Saurer Regen (mm [H ⁺])	+	+

Tabelle 1. Übersicht über die Ergebnisse der multiplen linearen Regressionsanalysen. Der wichtigste korrosionsauslösende Parameter ist der Schwefeldioxidgehalt der Luft. Im Gegensatz zur Bronze ist für Kupfer ein Einfluß von Ozon festzustellen; dafür reagiert Bronze sensibler auf Chlorid

Einfluß von Schwefeldioxid

Das Ergebnis der multiplen Regressionsanalyse für Kupfer weist wie erwartet der Schwefeldioxidkonzentration die größte Bedeutung zu, gefolgt von der relativen Luftfeuchtigkeit, der Ozonkonzentration und der Säuremenge in den Niederschlägen. Die schädigende Wirkung von SO₂ läßt sich sehr eindrucksvoll durch einen Vergleich der 4 Expositionsorte 9 Langenfeld, 11 Essen, 10 Bottrop und 3 Kopisty belegen (Abb. 8), die sich in erster Linie durch den SO₂-Gehalt der Luft unterscheiden, während alle anderen relevanten Parameter sehr ähnlich sind. In dieser Reihe weist 9 Langenfeld mit 19 µg/m³ den geringsten SO₂-Gehalt auf, bei dem das ungeschützt exponierte Kupfer nach 8 Jahren einen Massenverlust von 36 g/m² erreicht. Der im

8-Jahresdurchschnitt um $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ höhere Schwefeldioxidgehalt in 11 Essen läßt Kupfer um $12 \text{ g}/\text{m}^2$ stärker korrodieren. Wie sich Kupfer bei sehr hohen Schwefeldioxidkonzentrationen verhält, zeigen die Kurven für 10 Bottrop und 3 Kopisty (Abb. 8).

Wie die statistische Auswertung ergab, reagiert auch Bronze äußerst sensibel auf Schwefeldioxid. Abbildung 9 zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenverlusts an 5 ausgewählten Orten mit unterschiedlichen SO_2 -Durchschnittswerten. Die Abstufung des Massenverlusts entspricht für alle Expositionsperioden derjenigen der SO_2 -Werte.

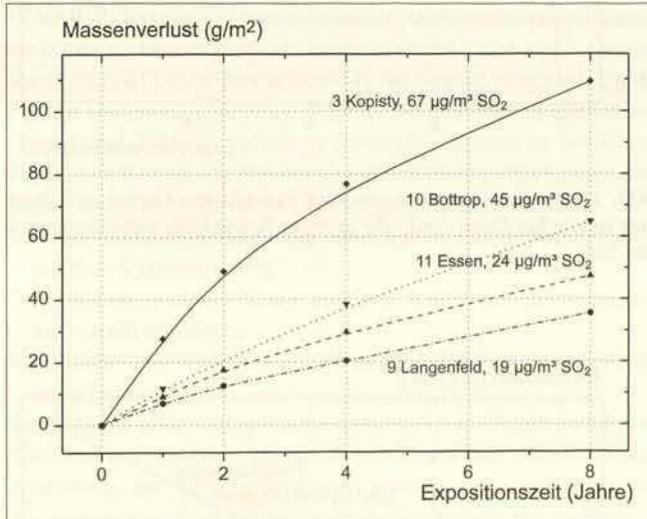


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf des Massenverlusts von ungeschützt exponiertem Kupfer an 4 Orten mit unterschiedlichen SO_2 -Durchschnittswerten

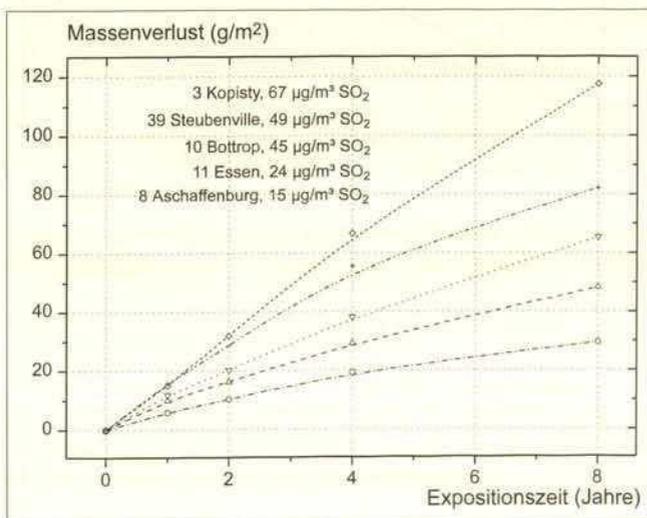


Abb. 9. Vergleich des Massenverlusts von ungeschützt exponierter Bronze an 5 Orten mit unterschiedlicher SO_2 -Konzentration

Einfluß der Luftfeuchtigkeit

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Korrosion läßt sich gut durch einen Vergleich von 11 Essen mit 13 Rom belegen, wo fast gleiche Schwefeldioxidkonzentrationen von durchschnittlich etwa $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ herrschen. Während in Essen bei einer durchschnittlichen Luftfeuchtigkeit von 78% ungeschützt exponiertes Kupfer nach 8 Jahren einen Massenverlust von $47,4 \text{ g}/\text{m}^2$ er-

reichte, liegt der entsprechende Wert in Rom bei nur $27,9 \text{ g}/\text{m}^2$, entsprechend der geringen durchschnittlichen Feuchtigkeit von nur 64%. Ideal für den Erhalt von Bronze ist die Kombination von Trockenheit und einem geringen SO_2 -Gehalt der Luft: Im extrem trockenen 33 Toledo (Abb. 3) beträgt der Massenverlust von ungeschützt exponierter Bronze nach acht Jahren nur $13,3 \text{ g}/\text{m}^2$, während in 12 Garmisch bei fast gleichen Schadgaskonzentrationen aufgrund der höheren Feuchtigkeit immerhin $21,0 \text{ g}/\text{m}^2$ erreicht werden.

Einfluß von Ozon

Der hohe Massenverlust wie auch die bläulich-violette Verfärbung von Kupfer nach 1-jähriger Bewitterung an ländlichen Orten mit sehr niedrigen SO_2 -Konzentrationen und hohen Ozon-Durchschnittswerten wie 12 Garmisch oder 5 Ähtäri waren zunächst eine große Überraschung. Besonders die geschützt exponierten Kupferproben zeigen einen ganz charakteristischen Verlauf des Massenverlusts (Abb. 10). Bereits die Werte nach 2 Jahren, die nur unwesentlich über den Einjahresergebnissen lagen, deuteten darauf hin, daß es sich um eine Besonderheit in der Anfangsphase der Exposition handelt: Offensichtlich bewirkt das starke Oxidationsmittel Ozon eine sehr rasche Ausbildung von kompakten Oxidschichten, die im weiteren Verlauf der Exposition das darunterliegende Metall schützen und den zeitlichen Verlauf des Massenverlusts in Richtung auf die Horizontale einschwenken lassen.

Die Sensibilität von Kupfer gegenüber Ozon führt auch dazu, daß an ozonreichen Orten der Massenverlust von ungeschützt exponiertem Kupfer wesentlich über dem der Bronze liegt, für deren Korrosion kein signifikanter Zusammenhang mit Ozon festgestellt wurde. Sowohl in 7 Waldhof als auch in 12 Garmisch beträgt der Massenverlust von Bronze nur etwa 60% vom jeweils entsprechenden Wert für Kupfer (Abb. 11). Der Vergleich von 7 Waldhof und 12 Garmisch legt auch nahe, daß hohe Ozonkonzentrationen die schädigende Wirkung auch relativ geringer SO_2 -Konzentrationen auf Kupfer verstärken; ein Synergismus von Ozon und Schwefeldioxid wurde auch in Laborstudien festgestellt.^{9,3}

Im Unterschied zu Kupfer ist bei Bronze kein Einfluß von Ozon festzustellen, vielmehr ist der Massenverlust an ländlichen Orten mit hohen Ozonkonzentrationen und sehr niedrigen SO_2 -Werten besonders gering. Beispielsweise beträgt der Massenverlust von ungeschützt exponierter Bronze in 12 Garmisch nach 8 Jahren nur $21 \text{ g}/\text{m}^2$ gegenüber $35 \text{ g}/\text{m}^2$ von Kupfer am gleichen Ort (Abb. 11).

Einfluß von Chlorid

Ein weiterer Unterschied zwischen Bronze und Kupfer besteht in der wesentlich stärker ausgeprägten Sensibilität von Bronze gegenüber Chlorid. Liegt der Massenverlust von Bronze an ozonreichen Orten immer unter dem von Kupfer, so ist dies an Orten mit einer hohen Chloridkonzentration in den Niederschlägen genau umgekehrt (Abb. 12). Die schädigende Wirkung von Chlorid auf Bronze läßt sich auch sehr eindrucksvoll durch einen Vergleich von 12 Garmisch mit 28 Wells Cathedral belegen: Beide Orte haben eine sehr niedrige SO_2 -Konzentration von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Chloridkonzentration der Niederschläge ist in Garmisch mit $0,2 \text{ mg}/\text{l}$ gegenüber $6,0 \text{ mg}/\text{l}$ in Wells verschwindend

gering. Dafür beträgt der Massenverlust nach 8jähriger Exposition in Garmisch nur 21 g/m², während in Wells im gleichen Zeitraum genau der doppelte Wert erreicht wird.

Schlußfolgerung

Das UN/ECE-Materialexpositionsprogramm ist die größte Studie, die je zur systematischen Erforschung der atmosphärischen Korrosion durchgeführt wurde. Die Rolle von Schwefeldioxid als Hauptverursacher der Korrosion von Kupfer und Bronze konnte eindeutig belegt werden. Obwohl die Schwefeldioxidbelastung zumindest im westeuropäischen Raum in den vergangenen zwanzig Jahren drastisch zurückging, ist die Wirkung dieses wichtigsten Schadgases auch bei relativ geringen Konzentrationen deutlich zu erkennen. Ferner ergab die statistische Auswertung, daß auch die Chloridkonzentration im Niederschlagswasser, das Produkt von Säuregehalt und Niederschlagsmenge und die Ozonkonzentration in der Luft wichtige Beiträge als Korrosionsverursacher leisten. Ausgehend von den Ergebnissen für die verschiedenen Materialien wird nun im Auftrag des Umweltbundesamts eine Kartierung vorgenommen, die das Gefährdungspotential durch das Zusammenwirken von Klima und Umweltbelastung für die einzelnen Materialien regional unterscheidet. Diese Kartierung mag in konkreten Einzelfällen zu Entscheidungen beitragen, ob und welche Maßnahmen zum Erhalt von Denkmälern zu treffen sind.

Literatur

- 1 BRUNO STÖCKLE/ANDREAS KRÄTSCHMER, *Corrosion Attack on Copper and Cast Bronze. Evaluation after 8 Years of Exposure*, UN/ECE Exposure Programme, report no. 23, München 1998
- 2 JAN F. HENRIKSEN/ARNE DAHLBACK/KARI ARNESEN/UNNI ELVEDAL/ARILD RODE, Norwegian Institute for Air Research: Final Environmental Data Report, UN/ECE Exposure Programme, report no. 21, Lilleström 1997
- 3 MARTIN MACH/GEORG PÖHLMANN/BRUNO STÖCKLE, *Die Messung von Patinaschichtdicken auf Kupfer und Bronze mit Hilfe des Wirbelstromverfahrens*, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, 6-8, 1989-91, S. 211
- 4 HELENA STRANDBERG, *Perspectives on Bronze Sculpture Conservation – Modelling Copper and Bronze Corrosion*, Dissertation 1997, Universität Göteborg, ISBN 91-7197-539-X
- 5 BRUNO STÖCKLE/ANDREAS KRÄTSCHMER, *Chemical Composition and Colours of the Corrosion Layers on Copper and Bronze*, UN/ECE Exposure Programme, report no. 23/2, München, voraussichtl. 1998
- 6 Minolta CM-508d
- 7 BRUNO STÖCKLE/ANDREAS KRÄTSCHMER, *Compare – The Virtual Specimen Viewer*, computergestütztes Präsentationssystem, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 1997
- 8 Rodenstock RM 600-Meßstation
- 9 S. ZAKIPOUR/J. TIDBLAD/C. LEYGRAF, *Atmospheric Corrosion Effects of SO₂ and O₃ on Laboratory-Exposed Copper*, J. Electrochem. Soc., 142/3, 1995, p. 757 – 760

Abb. 12. Vergleich des Massenverlusts von Kupfer und Bronze nach ungeschützter Exposition an Orten mit hoher Chloridkonzentration in den Niederschlägen

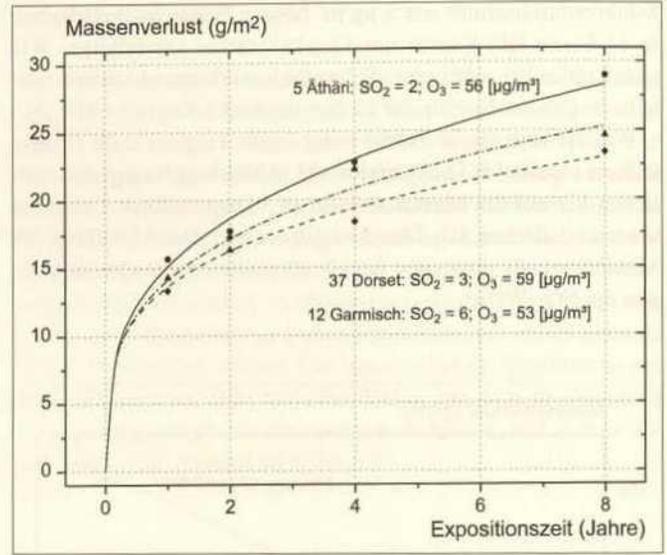


Abb. 10. Massenverlust von geschützt exponiertem Kupfer an 3 Orten mit sehr hoher Ozon- und sehr geringer Schwefeldioxidkonzentration der Luft

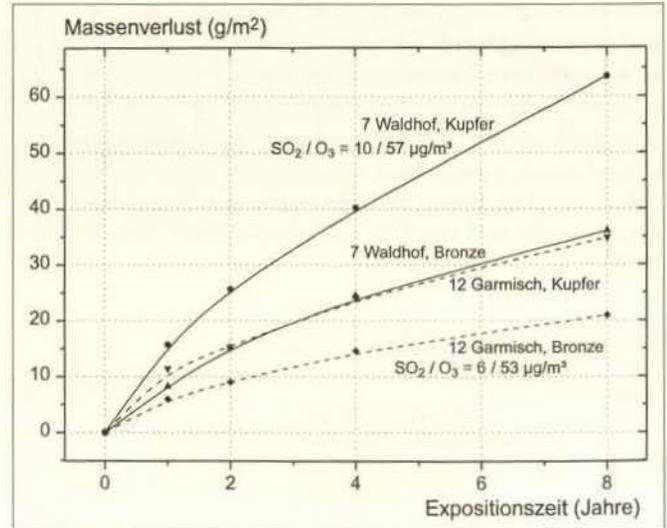


Abb. 11. Vergleich des Massenverlusts von Kupfer und Bronze nach ungeschützter Exposition an Orten mit hohen Ozonkonzentrationen

