

Materialentwicklung für die Bronzekonservierung

Abstract

*ORMOCER – Protective coating for outdoor bronze sculptures
Bronze statues, exposed outdoors and unsheltered against the impact of the environment are susceptible to corrosion. Commercially available protective coatings do not meet the requirement of long-term stability. Within an international project funded by the EC, a new class of materials called ORMOCERs were optimized for their use in bronze conservation.*

Within a two-year research project new ORMOCER-variations were developed for bronze protection and tested in the laboratory. The effectiveness of the new coatings was evaluated after accelerated weathering of samples in a climate chamber.

At the end of the project an outdoor exposure programme was started to test the most promising ORMOCER-variations under natural conditions at different sites. In addition pilot applications were carried out on two busts and one bronze statue.

The results of these experiments will decide to what extent further research on the optimization of ORMOCER-coatings is necessary (e.g. concerning the application technique) before these new materials can be introduced into conservation practice.

Einleitung

Statuen aus Bronze sind meist Objekte von monumentaler Größe, die vorzugsweise auf öffentlichen Plätzen oder in Parkanlagen aufgestellt werden, wo sie direkt der Witterung ausgesetzt sind. Die ursprünglich braun metallisch glänzenden oder künstlich patinierten Oberflächen verändern sich je nach Klima- und Schadstoffsituation am Standort bereits innerhalb weniger Jahre.

Entsteht dabei unter günstigen Umwelteinflüssen eine grüne Patina (Hauptbestandteil: Brochantit),¹ so kann diese den metallischen Untergrund zumindest teilweise vor weiterer Korrosion schützen. Sie wird zudem meistens von Betrachtern und Fachleuten gleichermaßen als erhaltenswert erachtet.²

In vielen Fällen entstellen jedoch schwarze Flecken den grünen Patinabelag, was die Ästhetik des Gesamtkunstwerkes stört. Diese durch Umwelteinflüsse geprägten Korrosionserscheinungen können durch mehr oder weniger intensive Reinigung entfernt werden – ein Vorgang, der als starker restauratorischer Eingriff empfunden wird.³

Schutzbeschichtungen wie Wachse oder Acrylate kommen in der Bronzekonservierung zum Einsatz, um entweder metallische Oberflächen vor Korrosion zu schützen oder um grüne Patinabeläge auf Objekten zu stabilisieren.⁴ Da die bisher verwendeten organischen Polymere eine sehr begrenzte Witterungsstabilität zeigen, sind solche Instandhaltungsmaßnahmen häufig und regelmäßig zu wiederholen. Dieser kosten- und personalintensive Aufwand könnte durch ein neues Beschichtungssystem mit besserer Langzeitstabilität reduziert werden.

Eine derartige Korrosionsschutzwirkung setzt ein Material voraus, das auf korrodierten oder patinierten Metalloberflächen optimal haftet und gute Barrierewirkungen gegenüber Feuchtigkeit und Schadgasen aufweist.

Zusätzlich fordert die Denkmalpflege generell die Reversibilität einer Konservierungsmaßnahme,^{5,6} um eine durch Beschädigung oder Alterung nicht mehr wirksame Beschichtung auch noch nach Jahren durch einfache Behandlungen (z. B. mit organischen Lösungsmitteln oder mit mechanischen Methoden) entfernen zu können. Die Reversibilität von Konservierungsmaterialien ist gerade für poröse Oberflächen in der Praxis begrenzt, da hier in den seltensten Fällen der Vorzustand völlig wiederhergestellt werden kann.

Ein gleichermaßen wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit von Schutzbeschichtungen sind ästhetische Gesichtspunkte. Starker Glanz wird von Entscheidungsträgern ebenso abgelehnt wie ein stumpfes Aussehen der beschichteten Oberflächen. Ein seidenmattes Erscheinungsbild, welches das Tiefenprofil und die Feinstrukturen des Objektes nicht stört, sondern vielmehr unterstreicht, wird in Fachkreisen bevorzugt. Ein Dunklerwerden der in natürlichem Zustand hellgrünen Patinen, wie sie auch bei Wachsbeschichtungen auftritt, wird als unumgänglich akzeptiert.

Die Entwicklung einer neuen Schutzbeschichtung, die gezielt auf den Einsatz in der Bronzekonservierung abgestimmt wird, ist ein zeit- und kostenintensives Vorhaben. Auf der Basis einer interdisziplinären und internationalen Zusammenarbeit konnte dieses Projekt, gefördert im Rahmen des EU ENVIRONMENT Programms,^{7,8} realisiert werden.

Materialentwicklung

ORMOCERe (Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München), eine Materialklasse anorganisch-organischer Hybridwerkstoffe, wurden nach entsprechender Anpassung bereits als Korrosionsschutzbeschichtung für unterschiedliche Substrate eingesetzt und boten einen vielversprechenden Ansatzpunkt für die Entwicklung neuer Beschichtungen für die Bronzekonservierung.⁹

ORMOCERe werden über den Sol-Gel-Prozeß hergestellt. Dabei werden organisch-modifizierte Kieselsäureester gezielt hydrolysiert. Anschließend Kondensationsreaktionen führen zur Ausbildung des anorganisch-oxidischen Netzwerkes. Die polymere Vernetzung der reaktiven organischen Gruppen erfolgt durch in der makromolekularen Chemie gängige Polymerisationsreaktionen. Besonders die für ORMOCERe typischen Eigenschaften, wie gute Haftung und effektiver Korrosionsschutz auf metallischen und oxidischen Oberflächen, waren für den gesuchten Anwendungsbereich vielversprechend. ORMOCER-Beschichtungen zur Bronzekonservierung müssen bei Raumtemperatur aushärten, da für überlebensgroße Metallskulpturen Wärmebehandlungen nur schwer durchzuführen wären. Darüber hinaus sollten sie, wie bereits erwähnt, reversibel sein.

Im Zuge der Materialentwicklung¹⁰⁻¹⁵ wurden aufgrund gezielter Vorversuche 13 neue ORMOCER-Lacke hergestellt, die neben organisch nicht vernetzbaren Organosilanen (Netzwerkwandlern) als Hauptkomponente das epoxyfunktionalisierte Silan GLYMO (γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan) oder das methacrylatfunktionalisierte Silan MEMO (γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan) aufweisen.

Durch Variation von Lösungsmittel und Verdünnung, durch Zugabe von Härterkomponenten (evtl. zum Aufbau des organischen Netzwerkes notwendig) oder durch Additive (z.B. Acrylate) wurden insgesamt 300 ORMOCER-Beschichtungen als Ein- oder Zweischichtsysteme hergestellt. In weiteren Vorversuchen, die die Bewertung der Benetzbarkeit und Haftfestigkeit auf Bronze sowie die Korrosionsschutzwirkung nach einem beschleunigten Bewitterungsverfahren umfaßten, wurde die prinzipielle Eignung dieser ORMOCERe abgeschätzt und die Synthesen weiter optimiert. Insgesamt 16 ORMOCER-Beschichtungssysteme wurden dann einem ausgedehnten Labor-testprogramm unterzogen (Tabelle 1).

Die systematische Optimierung der gewünschten Eigenschaften soll am Beispiel des ORMOCER-Systems GDiphenyl erläutert werden, das sich als das geeignetste Grundmaterial für eine Reihe wirksamer Beschichtungen erwies.

GDiphenyl wird aus GLYMO und Diphenylsilandiol im Sol-Gel Verfahren mit der stöchiometrischen Menge an Wasser hergestellt.

Das als Polykondensationsprodukt vorliegende klare, farblose Lacksystem wird unverdünnt oder in Lösung mit Butoxyethanol als Lösemittel gelagert und ist einige Monate ohne Qualitätsverlust beständig. Die Viskosität des Lacksystems ist über einen breiten Bereich ($3-20 \text{ mm}^2/\text{s}$) hinweg den Anforderungen unterschiedlicher Applikationstechniken (Sprühverfahren, Pinselauftrag, Tauchvorgang) und spezifischer Oberflächeneigenschaften (glatte Metalloberfläche oder poröser Patinabelag) entsprechend durch zusätzliches Lösemittel einstellbar (Feststoffgehalt 12-16%). Mit Hilfe von IR-Spektroskopie und Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Sol-Gel Produkt hinsichtlich seiner polymeren Struktur charakterisiert.

Die Härtung dieser ORMOCER-Schutzbeschichtung wird durch Zusatz eines Aminosilans bei Umgebungstemperaturen eingeleitet. Erwartungsgemäß ist jedoch unter diesen Härtungsbedingungen der resultierende Vernetzungsgrad der organischen Funktionalitäten gering – die Beschichtung ist somit weicher als vergleichbare ORMOCER-Systeme, die durch Wärmezufuhr ausgehärtet werden. Die mechanische Festigkeit der neuen ORMOCER-Systeme kann durch Zusatz eines geringen Anteils an Polymeren (z. B. teilpolymerisierte Acrylate) erhöht werden. Zusätzlich wird dadurch auch die Reversibilität der Beschichtung durch organische Lösemittel verbessert. So hergestellte einlagige Schutzbeschichtungen können durch die zusätzliche Verwendung von organischen Oligomeren zu einem zweilagigen Verbundsystem erweitert werden: eine organische Polymerschicht wird auf die vorwiegend aus ORMOCER bestehende Basisschicht aufgetragen, um die Abriebbeständigkeit zu erhöhen und die Staubanfälligkeit zu verringern.

Ausgehend vom ORMOCER-Lack GDiphenyl wurden im Rahmen des Projektes zehn Beschichtungsvariationen in einem umfangreichen Auswahlverfahren getestet. Drei dieser Beschichtungssysteme zeigten eine besonders langanhaltende effektive Schutzwirkung auf metallischen und auf patinierten Bronzeoberflächen.

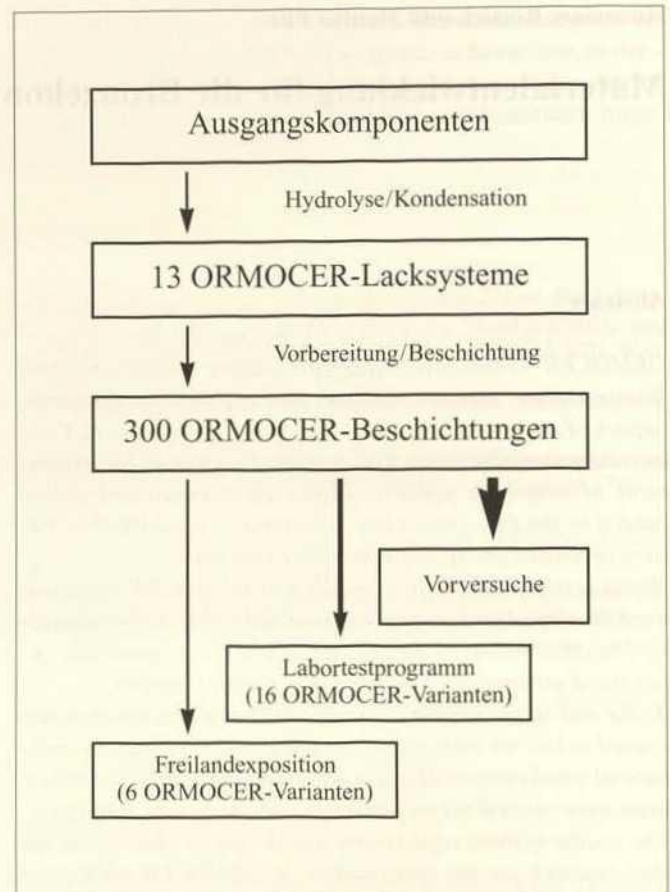


Tabelle 1. Materialentwicklung: Optimierung der Eigenschaften durch Auswahl geeigneter Systeme

Testverfahren im Labor

Testsubstrate

Für die zahlreichen Testserien während der Laborphase, die für eine gezielte Materialentwicklung und -optimierung erforderlich sind, müssen große Probenmengen in gleichbleibender und reproduzierbarer Qualität zur Verfügung stehen. Die komplexen Oberflächenstrukturen von Bronzeoberflächen (poröser, gegossener Metalluntergrund, mit oder ohne Patina) können nur durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Proben nachgestellt werden. Für die Simulation wurden ausgewählt (Farbtafel VIII.3):

- gewalzte Bronzebleche, ohne Patina (besonders geeignet für die Bestimmung der Benetzungseigenschaften neuer Lacke sowie für Gitterschnitte zur Haftfestigkeitsprüfung),
- gegossene Bronzeplatten (um das Verhalten der Lacke auf porösen Oberflächen zu untersuchen),
- historische Kupferdachproben mit natürlicher Patina (diese entspricht in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur der Patina auf Bronzeskulpturen).

Alle drei Substrattypen wurden systematisch für bestimmte Versuchsserien eingesetzt, da das verfügbare Originalmaterial für die zahlreichen Laborversuche nicht verwendet werden kann.

Für die Freilandbewitterung wurden spezielle Bronzeproben gegossen, deren Form Ecken, Kanten und Vertiefungen beinhaltete, um bestimmte Problembereiche an Originalskulpturen nachzustellen.

Die Beschichtungen wurden entweder mit dem Pinsel oder mit einer Sprühpistole aufgetragen. Nach einer Trocknungszeit von mindestens sieben Tagen unter Laborbedingungen wurden

die beschichteten Proben anhand eines Kataloges bewertet, der Kriterien wie Verarbeitbarkeit des Lackes, Aussehen der applizierten Schicht, Haftfestigkeit vor und nach der Bewitterung, Schutzeffekt und Reversibilität berücksichtigt (0 = zufriedenstellend, ... 5 = nicht akzeptabel).¹⁰

Schichtdicke

Für die gesprühten ORMOCER-Beschichtungen werden Schichtdicken im Bereich von 4-8 µm für einlagige und 10-12 µm für zweilagige Schutzsysteme mit einer induktiven Meßmethode (DIN 50984)¹⁶ ermittelt. Die Schichtdicke ist abhängig von der Anzahl der durchgeführten Sprühvorgänge sowie vom Verdünnungsgrad des ORMOCER-Lackes. Geringere Verdünnungen führen zwar zu einer höheren Schichtdicke, aber auch zu einer schlechteren Haftung.

Haftfestigkeit

Die Haftungseigenschaften der ORMOCER-Schichten auf den gewalzten Bronzeblechen lassen sich mit Standardverfahren wie Gitterschnitt (DIN 53131¹⁷, Farbtafel VIII.2) und Abzieh-test (ISO 4624)¹⁸ bestimmen. Die einlagigen Beschichtungen und die ORMOCER-Basisschichten der zweilagigen Systeme zeichnen sich selbst nach den Beständigkeitsprüfungen im Klimaschrank durch gute bis hervorragende Haftung zum Substrat aus. Die abschließenden organischen Polymerschichten zeigen dagegen eine schlechtere Haftung zur ORMOCER-Schicht, vergleichbar mit ihrer Haftung zu Bronzeoberflächen.

Schutzwirkung nach beschleunigter Bewitterung

Um die Witterungsbeständigkeit und Schutzwirkung der ORMOCER-Beschichtungsmaterialien zu beurteilen, wurden die Prüflinge im routinemäßigen Auswahlverfahren 48 Stunden lang beschleunigten, künstlichen Bewitterungsbedingungen (Klimakammer mit Feuchte- und Temperaturzyklen bei konstanter SO₂-Konzentration von 5 ppm) ausgesetzt.

Die Bewertung der Schutzwirkung erfolgte durch lichtmikroskopische Dokumentation des Korrosionsfortschrittes. Unbeschichtete Bronzeplatten, die als Referenzmaterialien mitgetestet wurden sowie Substrate mit ungenügend wirksamen Beschichtungen weisen als Korrosionsprodukte grün und blau gefärbte Kupfersalze auf. ORMOCER-Beschichtungen mit hoher Korrosionsschutzwirkung zeigen keine Veränderungen des Untergrundes. Selbst wenn die Beschichtungen vor der Bewitterung gezielt durch Kratzer beschädigt wurden, zeigte sich kein Ablösen der ORMOCER-Schicht von der Substratoberfläche, d. h. es findet keine Haftungsminde rung statt (Farbtafel VIII.2).

An dieses erste Auswahlverfahren schloß sich für positiv bewertete Beschichtungsvarianten eine zweite Bewitterungsperiode (gleiche Bedingungen, 336 h) an, um eine weitere Selektion an ORMOCER-Variationen zu erreichen. Hierbei wurde das gesamte Spektrum an behandelten Testsubstraten (Farbtafel VIII.3) geprüft. Die Systeme OR 1, OR 15 und OR 16 erwiesen sich als sehr geeignete Schutzbeschichtungen.¹⁰ Der Schutzeffekt der einlagigen Beschichtungen wird aufgrund des guten Eindringverhaltens der ORMOCER-Materialien in die Patinaschicht eindeutig durch die aufgetragene Schichtdicke bestimmt

und somit unmittelbar durch die stark unterschiedliche Porosität der Substratoberfläche beeinflusst. Deshalb sind einlagige ORMOCER-Schutzsysteme (z. B. OR 1) für Behandlungen von natürlichen Patinaoberflächen zu empfehlen, während auf blanken Bronzeoberflächen die geringe Schichtdicke von 4-8 µm für einen wirksamen Schutz nicht ausreicht. Zweilagige Schutzkombinationen (OR 15 und OR 16) sind für diese Metalloberflächen besser geeignet (Farbtafel VIII.4). Verglichen zu den Referenzsystemen (Paraloid B72[®] und Inralac[®]) tritt bei diesen Schutzsystemen kein Haftungsverlust durch Alterung des Beschichtungsmaterials ein.

In der Denkmalpflege spielt die Beeinträchtigung des Erscheinungsbildes des Kunstobjektes durch die ausgeführte Schutzmaßnahme eine große Rolle. Dies ist besonders bei der Konservierung von Bronzen mit natürlicher Patina ein nicht zu unterschätzender Faktor. Durch die einlagigen Schutzbeschichtungen wird die Patinaoberfläche etwas dunkler und erhält ein seidenmattes Aussehen, vergleichbar mit Wachsbeschichtungen. Die zweilagigen Systeme erzeugen durch die rein organische Polymerdeckschicht eine glänzende Oberfläche, so daß ihre Verwendung auf die stark reflektierenden metallischen Bronzeoberflächen begrenzt ist.

Reversibilität

Versuche zur Entfernung der Schutzbeschichtungen wurden im Labor mit organischen Lösemitteln wie Aceton oder Essigester durchgeführt. ORMOCER-Beschichtungen mit einem geringen Anteil an organischen Polymeren ließen sich selbst nach der künstlichen Alterung leicht abnehmen. Andere ORMOCER-Systeme benötigten aggressivere Mittel, z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen oder mechanische Methoden. Die Reversibilität von Beschichtungen auf Patinaoberflächen ist naturgemäß nur zu einem begrenzten Maß gegeben, da auf diesen Objekten verfahrensbedingt auch lockere Patina mit abgetragen werden kann.

Ergänzende Untersuchungen

Neben der hier beschriebenen Prüfung der Witterungsbeständigkeit in einem Klimaschrank mit Temperatur- und Feuchtezyklen (bei konstantem SO₂-Gehalt) wurden gegossene Bronzeplatten als Parallelproben auch anderen Bewitterungszyklen ausgesetzt, um die Wirkung der UV-Strahlung und Salzbelastung auf die Proben zu beurteilen.⁸

Innerhalb des gesamten Projektes führten andere Projektpartner weitere Untersuchungen durch, z. B. REM an patinierten, behandelten Oberflächen, Permeabilität der Beschichtung für SO₂ sowie elektrochemische Untersuchungen.⁸ Die Ergebnisse dieser ergänzenden Untersuchungen bestätigten, daß ORMOCER eine vielversprechende neue Ansatz für die Bronzekonservierung darstellen.

Forschung und Praxis

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Labormaßstab in die Praxis muß besonders im Bereich Denkmalpflege in vielen Punkten kritisch überprüft werden. Die Oberflächenbeschaffenheit von Testsubstraten wird sich z. B. nicht nur in der Porosität und Zusammensetzung der Patina von Originalen unterschei-

den, sondern auch durch fehlende Verschmutzungen (z. B. Ölfilme), die die Haftung der Beschichtung beeinträchtigen können. Bei der Applikation von Lacksystemen in der Werkstatt oder vor Ort muß man im Vergleich zum Labor zusätzliche Arbeitssicherheitsvorschriften beachten. Die Beschichtung großer, komplex geformter Originale im Vergleich zu einfach strukturierten Testsubstraten im Labor kann zu Problemen führen, wie z. B. Tropfenbildung oder Streifen durch ablaufenden Lack an vertikalen Flächen oder ungleichmäßigen Auftrag bei inhomogenen Patinabelägen.

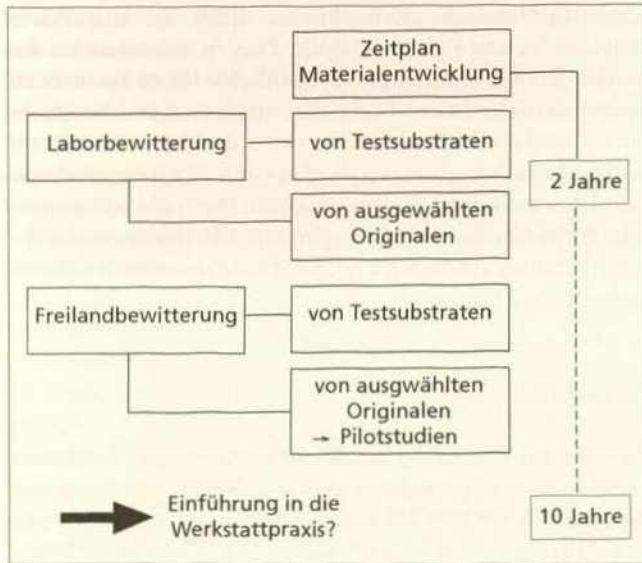


Tabelle 2. Zeitplan einer Materialentwicklung für die Konservierung

Ein weiterer unerläßlicher Punkt ist die Bewertung der Beschichtungen nach Freilandbewitterung (von Proben oder Testflächen), selbst wenn verschiedene, anwendungsbezogene beschleunigte Bewitterungsverfahren im Labor durchgeführt wurden. Es ist außerdem empfehlenswert, verschiedene Standorte zu wählen, da auch z. B. von Wachsbeschichtungen bekannt ist, daß sie sich unter verschiedenen Klimabedingungen unterschiedlich gut bewähren.

Alle genannten Punkte führen dazu, daß für die Entwicklung neuer Konservierungsmaterialien ein Zeitplan aufgestellt werden muß (Tabelle 2), der mehrere Phasen umfaßt und sich über mehrere Jahre erstreckt.

ORMOCERe für die Bronzekonservierung wurden etwa 2 Jahre im Labor durch beschleunigte Bewitterung in Klimakammern intensiv getestet. Zu Projektende wurde ein Freilandexpositionsprogramm gestartet: verschiedene Bronzeproben, beschichtet mit 6 ORMOCER-Varianten sowie unbeschichtete Proben und Referenzproben, die mit Wachs oder Acrylaten behandelt wurden, kamen in Deutschland, Dänemark, Rumänien und Großbritannien zur Exposition (Abb. 1).

Zusätzlich wurden jeweils eine Bronzestatuette im ISC (Abb. 2) und eine Büste in Dänemark beschichtet.

An einer lebensgroßen Statue („Angel with Trumpet“) in Irland konnte mit freundlicher Unterstützung des Office of Public Works (Dublin), eine Pilotstudie durchgeführt werden, um die Applikation der Beschichtung vor Ort sowie das Verhalten von ORMOCERen auf natürlicher Patina zu überprüfen (Farbtafel VIII.1 a, b). Die Veränderung des Aussehens der Statue wurde von den Objektverantwortlichen vor Ort als akzeptierbar bewertet.

Seit dem Projektende im Februar 1995 konnten einige weitere Testflächen und Pilotstudien an Originalen realisiert werden, z. B. in Zusammenarbeit mit Wolfgang Conrad, Restaurator aus Eisleben.¹⁹

Die Durchführung weiterer Pilotstudien ist notwendig, um eine größere Bandbreite an Objekten und Standorten einzubeziehen. Diese Applikationen müssen kontrolliert ausgeführt und genau dokumentiert werden.

Alle Proben und Objekte sollen in regelmäßigen Abständen untersucht werden, um Veränderungen rechtzeitig zu erkennen. Die Ergebnisse dieser Freilandbewitterung bzw. der Pilotstudien an Originalen werden darüber entscheiden, wann und in welchem Rahmen weitere Untersuchungen erfolgen sollen, um ORMOCER-Schutzbeschichtungen zur Konservierung von Bronzeskulpturen in die Praxis einzuführen.

ORMOCERe zur Konservierung anderer Metallobjekte

Die ORMOCER-Systeme, die sich bei der Materialentwicklung für die Bronzekonservierung als vielversprechende Schutzbeschichtungen für Bronzeoberflächen im Freien herausgestellt haben, werden in einem laufenden Forschungsprojekt (gefördert von der Deutschen Bundestiftung Umwelt, Osnabrück) auf ihre Anwendbarkeit als transparenter Korrosionsschutz für umweltgeschädigte Industriedenkmäler aus Eisen und Stahl geprüft und optimiert.^{20, 21}

Zusammenfassung

Bronzestatuen, die im Freien allen Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, erfahren eine unerwünschte Veränderung der Oberfläche. Bisher käufliche Schutzbeschichtungen bieten nicht die geforderte Langzeitstabilität. Innerhalb eines internationalen EU-geförderten Projektes wurden deshalb ORMOCERe – eine Werkstoffklasse, die aufgrund ihrer chemischen Struktur erfolgversprechende Ansätze bietet – für die Anwendung in der Bronzekonservierung optimiert.

In einer zweijährigen Forschungsarbeit wurden neue ORMOCER-Varianten gemäß des speziellen Anforderungsprofils entwickelt und auf Testsubstraten geprüft. Die Bewertung der Korrosionsschutzwirkung erfolgte nach beschleunigter Bewitterung der Proben in einer Klimakammer, diese Versuche verliefen erfolversprechend.

Zu Projektende wurden verschiedene Probenserien beschichtet und im Freiland ausgesetzt, um die geeignetsten neuen ORMOCER-Varianten unter natürlichen Witterungsbedingungen an verschiedenen Standorten zu testen. Ergänzend wurden Pilotanwendungen an zwei Büsten und einer Originalstatue durchgeführt.

Die Auswertung dieser Versuche wird zeigen, ob und in welchem Umfang weitere Optimierungsarbeit, z. B. bezüglich der Applikationstechnik, zu leisten ist, bevor die neuen ORMOCER-Konservierungen nach weiteren Pilotstudien an Originalen zu einer neuen Routinemethode reifen können.

Danksagung

Die Autorinnen bedanken sich bei allen Projektpartnern für die freundliche Zusammenarbeit: Rathgen-Forschungslabor

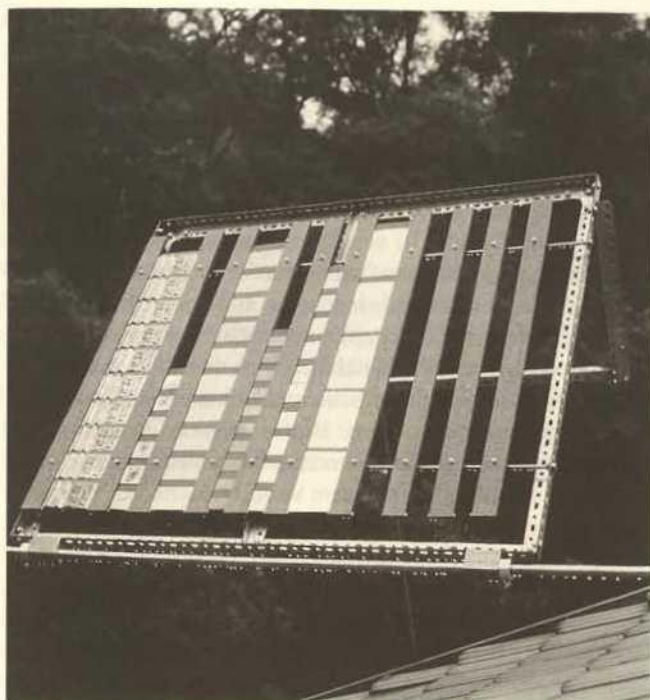


Abb. 1. Freilandexposition von Bronzeplatten in Bronnbach

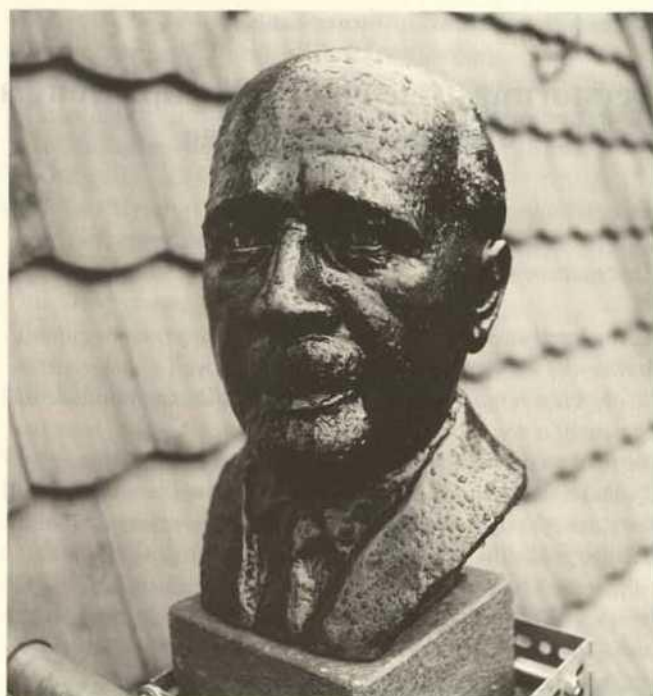


Abb. 2. Freilandexposition einer beschichteten Bronzebüste in Bronnbach

(Berlin), Nationalmuseum (Lyngby, Dänemark), Danish Technological Institute (Taastrup, Dänemark), Dr. Pühringer (Stockholm, Schweden), Naylor Conservation (Telford, Großbritannien), Institute for Inorganic Chemistry (Prag, Tschechische Republik), INCERTRANS (Bukarest, Rumänien).

Dieses Projekt wurde gefördert im Rahmen des EU-Umwelt-Programms (1993-1995) unter der Projektnummer EV5V-CT92-0107.

Literatur

- 1 MARTIN MACH/ROLF SNETHLAGE, *Die Analyse der Patina von Bronze im Freien*, in: *Kunsttechnologie und Konservierung* 3/1, 1989, S. 231-235
- 2 P. HEINRICH (Hrsg.), *Metall-Restaurierung. Beiträge zur Analyse, Konzeption und Technologie*, München 1994
- 3 V. N. NAUDÉ/G. WHARTON, *Guide to the maintenance of outdoor sculpture*, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Washington D.C. 1993
- 4 JOSEF RIEDERER, *Erhaltung von Metallsulpturen im Freien*, in: *Restaura* 3, 1993, S. 176-181
- 5 S. W. KRIEG/H. SCHMIDT (Hrsg.), *Reversibilität – das Feigenblatt in der Denkmalpflege?*, in: *Erhalten historisch bedeutsamer Bauwerke*, Arbeitshefte des Sonderforschungsbereiches, 315, Bd. 11, Universität Karlsruhe 1992
- 6 MICHAEL PETZET, *Was heißt Reversibilität?*, in: *Restaura*, 4, 1992, S. 247-251
- 7 HANNELORE RÖMICH, *New conservation methods for outdoor bronze sculptures*, in: *European Cultural Heritage Newsletter on Research*, Special Issue, 7 Nos. 1-4, 1993, S. 61-64
- 8 DIES. (Hrsg.), *New conservation methods for outdoor bronze sculptures*, Reserach Report No. 3, Final Report to EC Environment Project EV5V-CT92-0107, 1993-1995, ISSN 1018-5593, ISBN 92-827-6232-7 (1996)
- 9 KARL-HEINZ HAAS, *Abteilung ORMOCER*, in: *Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Jahresbericht, Würzburg 1996*, S. 21-27
- 10 MONIKA PILZ, *Contribution from the Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung, Würzburg*, in: *Hannelore Römisch (wie Anm. 8)*
- 11 MONIKA PILZ/HANNELORE RÖMICH, *Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzschicht auf Bronze und/oder bronzehaltigen Gegenständen*, Patent DE 19530836.0
- 12 DIES., *A new conservation treatment for outdoor bronze sculptures based on ORMOCER*, Metal 95, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Semur en Auxois, France, ed: I. D. MacLeod, S. L. Pennec, L. Robbiola (Hrsg.), 1997, S. 245-250
- 13 DIES., *Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation*, in: *Journal of Sol-Gel-Science and Technology*, 8, 1997, S. 1071-1075
- 14 DIES., *Protective coatings based on ORMOCER (stained glass windows and bronze statues)*, Proceedings of IIC Nordic Group – Danish Section, XIII. Congress: Surface Treatments: Cleaning, Stabilization and Coatings, Copenhagen, 7-11 September 1994, S. 193-201
- 15 DIES., *ORMOCER – Schutzbeschichtung für Bronzesulpturen*, in: *Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Jahresbericht, Würzburg 1995*, S. 22-27
- 16 DIN 50984: *Messen der Schichtdicke (Wirbelstromverfahren)*, wurde ersetzt durch EN ISO 2360, April 1995
- 17 DIN 53131: *Gitterschnittprüfung von Anstrichen und ähnlichen Beschichtungen*, Mai 1981
- 18 ISO 4624: *Abreißversuch zur Beurteilung von Hafifestigkeit*, Juni 1980
- 19 Vgl. Beitrag WOLFGANG CONRAD in diesem Arbeitsheft, S. 156-162
- 20 STEFAN BRÜGGERHOFF, *Was verträgt ein Denkmal? – Möglichkeiten und Grenzen eines transparenten Oberflächenschutzes für Industriedenkmäler aus Eisen und Stahl*, in: *Metalla – Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums*, Bochum, 4.1, 1997, S. 5-19
- 21 BRIGITTE SEIPELT/MONIKA PILZ/JÖRG KIESENBERG, *Transparent coatings – suitable corrosion protection for industrial heritage made of iron*, submitted to Metal 98, An International Conference on Metals Conservation, Draguignan, France, 27-29 May 1998