

Zerstörungsfreie Oberflächenprüfung an atmosphärisch korrodierten Kupfer- und Bronzeobjekten

Abstract

As a contribution to the increasing efforts to preserve cultural heritage of historical bronze monuments as well as other metallic objects a research project is carried out aiming at the development of a non-destructive in-situ analytical method based on the photoacoustic and photothermal deflection spectroscopies. By these, an in-situ examination shall become possible e.g. of the state of bronze patina layers or the effectiveness and durability of protective organic overlayers.

After ample characterization of natural and artificial patina layers with varying compositions by means of numerous micro- and surface analytical techniques, comprehensive photothermal/photoacoustic data were obtained showing clearly that the further developed methods are suitable for non-destructive in situ analyses and control of bronze patina.

Der vorliegende Beitrag berichtet über vorläufige Ergebnisse, die im Rahmen des EU-Programms „Environment and Climate“ (Projekt ENV4-CT95-0098, 1996-1997) unter dem Titel: Development of a New Non-destructive Method for Analysis of the Atmospheric Corrosion and Corrosion Protection of Copper and Copper Alloys gewonnen wurden. Das Projekt basiert auf einer Zusammenarbeit zwischen: Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik (FzK), Dr. W. Faubel, Dr. H. Klewe-Nebenius; Department Chemie der Aristoteles Universität Thessaloniki (AUTH), Prof. Dr. P. Misaelides; Institut für Silikatchemie und Archäometrie, Universität für angewandte Kunst Wien (ISCA), Prof. Dr. B. Pichler, Prof. Dr. A. Vendl.

Zusammenfassung

Als Beitrag zu den wachsenden Bemühungen um die Erhaltung und Konservierung historischer Bronzemonumente und anderer metallischer Objekte wurde ein Forschungsprojekt durchgeführt mit dem Ziel, eine zerstörungsfreie in-situ Analysenmethode auf der Basis der photoakustischen Spektroskopie und der photothermischen Ablenkungsspektroskopie zu entwickeln. Damit sollen vor Ort der Zustand zum Beispiel von Patinaschichten oder die Wirkung und Dauerhaftigkeit schützender organischer Deckschichten geprüft werden. Nach umfassender Charakterisierung natürlicher und künstlicher Patinaschichten unterschiedlicher Zusammensetzung mittels zahlreicher mikro- und oberflächenanalytischer Methoden wurden zahlreiche photothermische/photoakustische Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse zeigen, daß die weiterentwickelten Methoden für zerstörungsfreie in-situ Analysen einsetzbar sind.

Zielsetzung

Bronzemonumente oder andere metallische Objekte sind heute einer zunehmenden atmosphärischen Korrosion ausgesetzt,

wodurch nicht nur Aussehen und Schutzwirkung der Patina oder Passivschicht, sondern zunehmend auch das metallische Substrat in Mitleidenschaft gezogen wird. Zu ihrer Erhaltung muß der Zustand der Oberflächen einschließlich der Patina und eventuell aufgetragener Schutzschichten bekannt sein bzw. regelmäßig überprüft werden. Hierzu müssen derzeit immer noch relativ große Proben entnommen werden, was zu einer zusätzlichen Schädigung und dem Verlust historischer Substanz führt.

Um eventuelle Schädigungen bereits im Anfangsstadium zu entdecken, wäre es von großem Vorteil, Hinweise darauf ohne direkten Eingriff in das Objekt in Form einer regelmäßigen Überwachung beziehungsweise Kontrolle zu erhalten und daraufhin gegebenenfalls genauere Untersuchungen an Einzelproben mit spezifischen Labor-Analysenmethoden durchzuführen. Hierzu ist die Entwicklung von Methoden zur zerstörungsfreien in situ Kontrolle von Veränderungen des Zustands irregulärer Oberflächen und Deckschichten (Metalloberfläche, Patina und eventuell Schutzschichten) erforderlich. Mit Hilfe einer solchen Methode lassen sich dann Testverfahren und Anwendungsmöglichkeiten für geeignete, speziell entwickelte „sanfte Konservierungstherapien“ für ausgewählte Teile eines Monuments sowie industrielle Anwendungen/Entwicklungen zum Schutz von zum Beispiel technischen Metallobjekten ableiten.

Umfangreiche Patina-Untersuchungen, u. a. der Wiener Gruppe im Rahmen des COPAL-Projekts¹, haben zum Beispiel für das Monument von Kaiser Josef II. in Wien gezeigt, daß die vorwiegenden kristallinen Korrosionsprodukte Brochantit und Antlerit sind. Vergleicht man allerdings pulverförmige Patinaproben von unterschiedlichen Stellen des Monuments, so findet man merkliche Mengen an Chalkanthit in bestimmten Oberflächenbereichen. Das Auftreten dieser Verbindung ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kann als Anzeichen für eine drohende oder bereits vorliegende Schädigung der schützenden Patina betrachtet werden, während reine Brochantit-Bereiche als Schutz für das System Metall/Patina angesehen werden. Hieraus ergibt sich als Aufgabe für ein geeignetes in-situ Verfahren zum Beispiel die Diskriminierung und (zumindest grobe) Quantifizierung der verschiedenen Kupfersulfat-Spezies in der Patinaschicht.

Analytische Methoden

Klassische Methoden

Zur Untersuchung von Patina wurden und werden unterschiedliche analytische Methoden eingesetzt, wie zum Beispiel Röntgenbeugung, Atomabsorptions-Spektroskopie, Infrarot-Spektroskopie oder die röntgenstrahlinduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Augerelektronen-Spektroskopie (AES). Diese Methoden sind zwar zum Teil in der Lage, zwischen den Sulfatspezies zu unterscheiden. Sie sind jedoch häufig sehr aufwendig und erfordern insbesondere eine Proben-

entnahme vom Originalmonument sowie oftmals eine umfangreiche Probenpräparation.

Zerstörungsfreie Methoden

Die photoakustische Spektroskopie (PAS) und die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PTDS) bieten Möglichkeiten zur kontaktlosen zerstörungsfreien Bestimmung globaler Parameter (Änderungen optischer bzw. thermischer Eigenschaften, Fingerprintspektren aufgrund zum Beispiel unterschiedlicher Dichten, chemischer Zusammensetzung oder Schichtung) von oberflächennahen Schichten eines Festkörpers. Diese Methoden lassen sich so modifizieren, daß sie vor Ort für atmosphärisch korrodierte Festkörperoberflächen einsetzbar werden.

Da photoakustische/photothermische Experimente zunächst im wesentlichen globale Parameter (Änderungen der Absorption und anderer optischer/thermischer Eigenschaften) oberflächennaher Schichten der Festkörper liefern und keine direkten analytischen Aussagen machen können, ist es notwendig, diese Daten bezüglich solcher chemischen und strukturellen Eigenschaften zu kalibrieren, die den Zustand und gegebenenfalls dessen Änderungen der untersuchten Systeme beschreiben.

Vorgehensweise

Um die photoakustische/photothermische Analytik zur Charakterisierung von Patina und zur Diskriminierung zwischen den verschiedenen Kupfersulfat-Spezies einsetzen zu können, müssen Korrelationen zwischen den zum Teil globalen Aussagen der Methoden und den gewünschten analytischen Informationen bestimmt werden. Dazu wurden im Rahmen des EU-Projekts von den drei beteiligten Partnern folgende Schritte durchgeführt:

- Herstellung von definierten Bronzelegierungen (RG 5) als Substrate (neben reinem Kupfer) und von Standard-Probenmaterialien verschiedener Kupfersulfat-Spezies mit definierter und zunehmender Komplexität, künstliche Bewitterung mit definierten Konzentrationen von Luftschadstoffen unter kontrollierten Bedingungen (ISCA).
 - Metallographische, kristallographische und bulk-analytische Charakterisierung der künstlich hergestellten Proben (ISCA).
 - Charakterisierung von unbehandelten und behandelten Proben mittels unterschiedlicher und komplementärer makroskopischer, mikroskopischer und mikroanalytischer Methoden (ISCA, AUTH, FzK).
 - Detaillierte Tests von Möglichkeiten zur Differenzierung der photoakustischen/photothermischen Signale anhand der mikroanalytischen Daten (FzK).
 - Weiterentwicklung, Miniaturisierung und Anwendung der photoakustischen und der photothermischen Ablenkungsspektroskopie zur zerstörungsfreien in-situ Analytik (FzK).
- Zur Charakterisierung der zahlreichen, verschiedenen künstlichen Probenmaterialien wurde eine Vielzahl analytischer Methoden eingesetzt, die es erlaubten, den Ausgangszustand der Proben für die photoakustischen/photothermischen Untersuchungen genau zu definieren:
- XRD Messungen (Röntgenbeugung) zur Identifizierung von Phasen.
 - Metallographische Charakterisierung von Mikrostrukturen.

- XPS und AES Messungen zur quantitativen Elementanalyse, Verbindungsspeziation und Tiefenprofilierung.
- NRA (Kernreaktionsanalysen) zur Bestimmung von Tiefenverteilungen leichter Elemente, zum Beispiel von Sauerstoff, Kohlenstoff oder Schwefel mittels der Reaktionen: $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$, $^{32}\text{S}(p,p'\gamma)^{32}\text{S}$.
- RBS-Analysen (Rutherford-Backscattering Spektroskopie) zur Tiefenprofilierung.
- Elektrochemie zur Simulation von Korrosionsprozessen und zur Bestimmung von Korrosionsraten.

Mikroanalytische Untersuchungen

Von den zahlreichen mikroanalytischen Untersuchungen (mit REM-Rasterelektronenmikroskop, XRD, XPS, RBS, NRA etc.) zur Charakterisierung der Proben und zur Kalibrierung der photothermischen/photoakustischen Messungen soll beispielhaft über die oberflächenanalytischen Experimente mit röntgenstrahl-angeregter Photoelektronenspektroskopie (XPS) berichtet werden, da es hierbei erstmals gelungen ist, die verschiedenen Kupfersulfat-Spezies im Oberflächenbereich eindeutig zu unterscheiden.

Oberflächenanalytische Charakterisierung von Patinaschichten

Erste oberflächenanalytische Messungen an natürlicher Patina ergaben zunächst nur eine Elementidentifikation sowie eine grobe Speziation der Komponenten und erlaubten keine Diskriminierung zwischen unterschiedlichen Sulfatspezies.² Neuere, ausführliche XPS Untersuchungen haben nun gezeigt, daß es möglich ist, die Oxidationsstufen der Elemente in den üblichen Patinaverbindungen zu identifizieren. In Abbildung 1 sind typische XPS Spektren von einem Cu-Substrat und den wichtigsten Patinaverbindungen Cuprit, Antlerit, Brochantit und Chalkanthit einander gegenübergestellt. Bei allen Messungen wurden zur Vermeidung methodeninduzierter (Ultrahoch-Vakuum, Röntgenbestrahlung) Veränderungen der Oberflächen die Proben mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Spektren zeigen deutliche und charakteristische Unterschiede in den Bindungsenergieebenen, Peakformen und Satellitenstrukturen, die eine erste Diskriminierung der verschiedenen Kupfersulfat-Spezies erlauben.

Eine zumindest halbquantitative Bestimmung der Patinazusammensetzung ergibt sich aus den Konzentrationsverhältnissen der einzelnen elementaren Komponenten. Nach Bestimmung der auf die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte nach Scofield³ korrigierten Verhältnisse der Atomdichten („Atomverhältnisse“) ergaben sich eindeutige Unterschiede für die verschiedenen sulfatischen Spezies auch in Mischproben. In Abbildung 2 und 3 sind für Antlerit und Brochantit sowie verschiedene Mischungen beider, die Atomverhältnisse für Kupfer, Schwefel und Sauerstoff, dargestellt.

Photothermische Ablenkungs-Spektroskopie

Der photothermische Effekt

Bei der photothermischen Ablenkungs-Spektroskopie (PTDS), die auf dem sogenannten MIRAGE Effekt basiert, bewirkt die

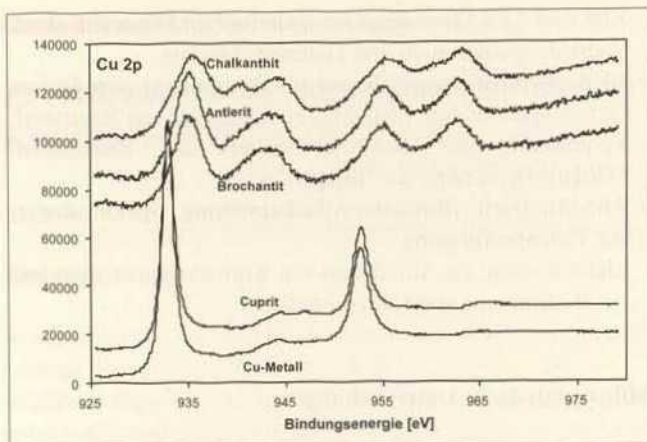


Abb. 1. Typische Cu 2p XPS-Spektren des Cu-Substrats und der Patinaverbindungen; das Cu 2p Spektrum des RG5 Substrats ist identisch mit dem von reinem Cu

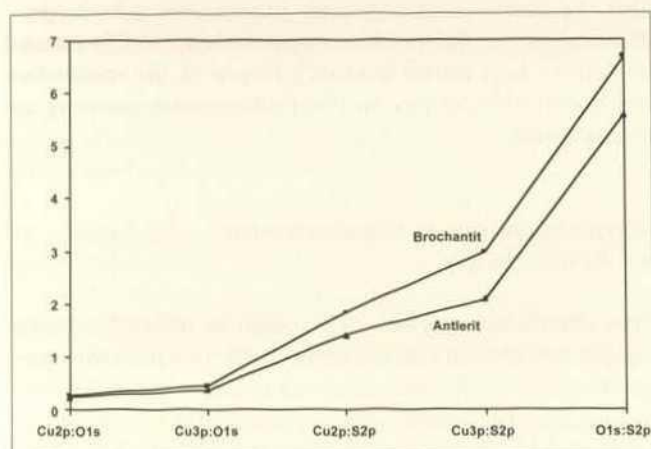
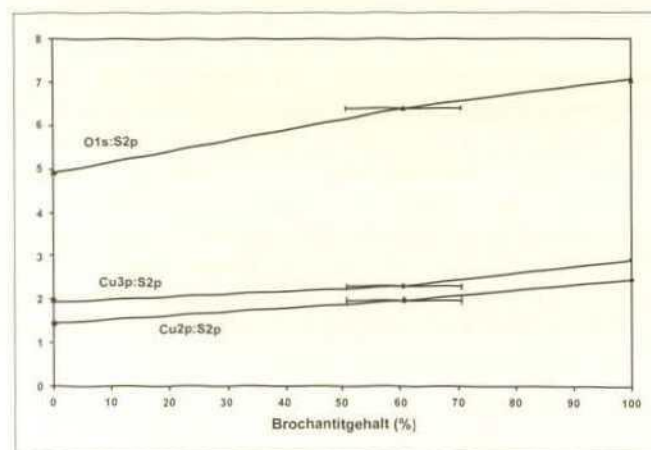


Abb. 2. Experimentelle Atomverhältnisse für Antlerit- und Brochantit-Pulverproben

Abb. 3. Atomverhältnisse berechnet aus XPS-Intensitäten für dicke Schichten von Antlerit, Brochantit und deren Mischungen, jeweils auf Cu-Substrat



Absorption eines optisch anregenden Laserstrahls (Pumplaser) eine entsprechende Änderung des Brechungsindex über dem durch optische Anregung erwärmten Bereich der Probe (vgl. Abb. 4). Zusätzlich bewirkt die Absorption einen Gradienten im Brechungsindex in einer dünnen oberflächennahen Schicht. Durch Abtasten dieses Gradienten mit einem zweiten Laserstrahl (Meßlaser) kann man dessen Ablenkung mit der optischen

Absorption der Probe korrelieren, die ihrerseits wieder mit Schichteigenschaften zusammenhängt, wie Dicke, Dichte, Zusammensetzung etc. Da das photothermische Spektrum nur die innerhalb der thermischen Diffusionslänge der Probenoberfläche freigesetzte Wärme darstellt, ist die PTDS speziell für schwach absorbierende (zum Beispiel organische) Materialien und Oberflächenschichten im Bereich 0.1 µm bis 1 mm geeignet.

Mittels einer Rastermethode ist es möglich, mehrere übereinanderliegende Schichten (zum Beispiel Schutzschicht, Patina und Substrat) gleichzeitig zu charakterisieren.

Photothermische Abbildung natürlicher Kupferpatina

Aufgrund der Abbildungseigenschaften der PTDS lassen sich Strukturen unterschiedlicher thermischer Eigenschaften auf und unterhalb der Oberfläche nachweisen.⁴ So weisen zum Beispiel der Atmosphäre ausgesetzte Kupfer- oder Bronzeobjekte in der Patinaschicht oftmals schwarze Einlagerungen aus der Atmosphäre (Staub, Ruß etc.) auf, deren Strukturen und Einflüsse auf die Patina noch wenig untersucht sind. In Farbtabelle IX.1a, b ist ein optisches Bild (links) eines solchen schwarzen Einschlusses auf der Außenseite der Patina mit dem entsprechenden PTDS Bild (rechts) verglichen. Letzteres zeigt eine deutlich größere Ausdehnung der thermischen Struktur des Einschlusses im Vergleich zum optischen Bild.

Photoakustische Spektroskopie

Der photoakustische Effekt

Ein photoakustisches Signal wird erzeugt, wenn intensitätsmodulierte Infrarotstrahlung, die von der Probe absorbiert wird, in Wärme umgesetzt wird. Diese Wärme diffundiert zur Probenoberfläche und in die benachbarte Gasatmosphäre. Die thermische Ausdehnung dieses Gases produziert eine Druckänderung, die dann von einem Mikrophon als akustisches Signal nachgewiesen wird (Abb. 5).

Da nur solche photoakustischen Signale nachgewiesen werden, die innerhalb der thermischen Diffusionslänge erzeugt werden, erlaubt diese Methode eine Unterscheidung zwischen der Oberfläche und den darunterliegenden Schichten eines Festkörpers.

Photoakustische Spektroskopie an natürlichen und künstlichen Patinaproben

Die PAS Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem kommerziellen Spektrometer (IFS 66, Bruker Karlsruhe) durchgeführt. Eine kommerzielle photoakustische Zelle (Model 200, MTEC Photoacoustics, Ames, Iowa, USA) mit Vorverstärker wurde für alle Messungen benutzt. Als Transfergas in der PA Zelle wurde Helium eingesetzt wegen seiner exzellenten thermischen Kopplungseigenschaften und seiner Fähigkeit, Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zu entfernen. Zur Normierung der gemessenen Spektren wurde ein Kohlenstoffstandard (MTEC) benutzt.

Abbildung 6 zeigt die PAS Spektren von künstlich hergestellten Proben (reiner Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), reiner Antlerit

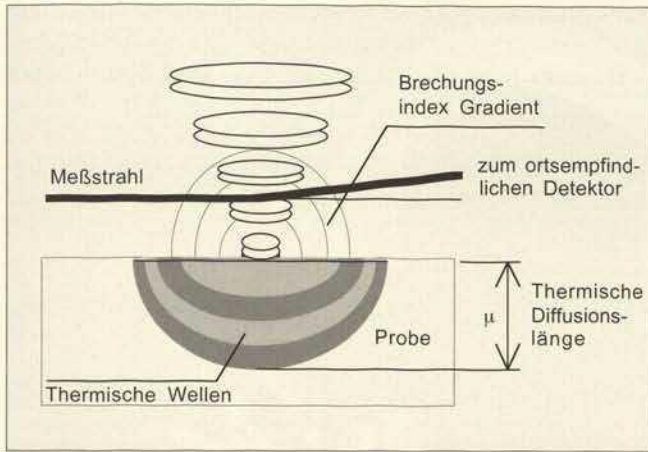


Abb. 4. Prinzip der photothermischen Ablenkungs-Spektroskopie

Abb. 5. Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts

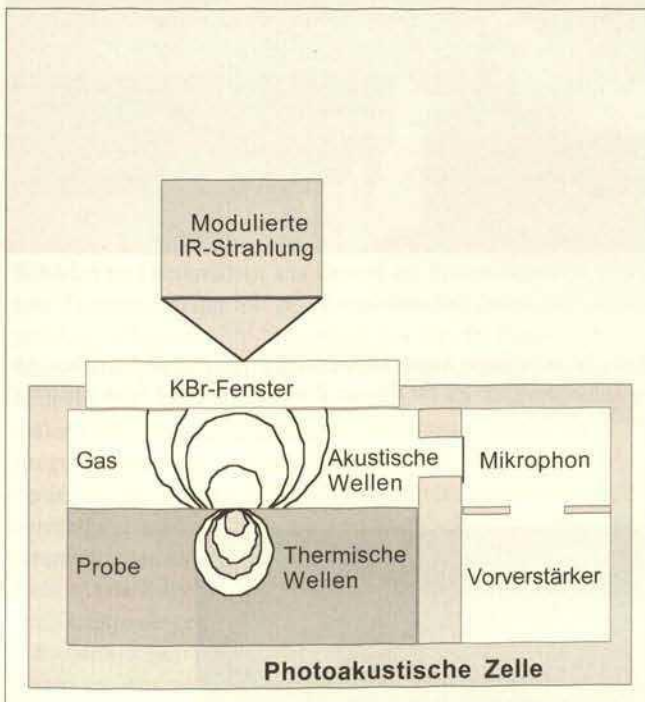
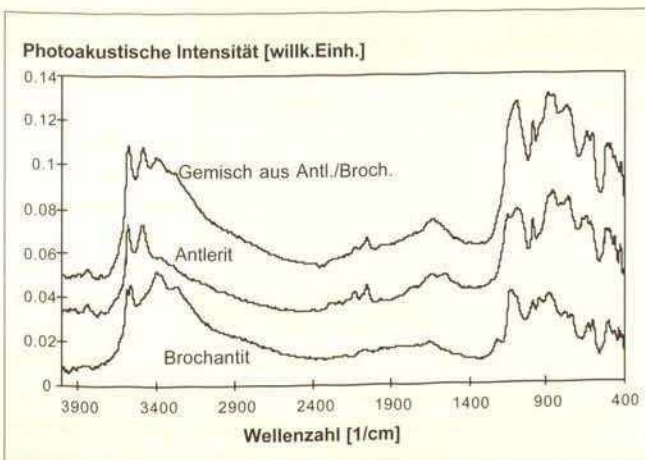


Abb. 6. PAS Spektren von künstlichem Brochantit, Antlerit und einer Mischung von beiden



($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) und eine Mischung beider, jeweils auf Kupfer-substrat, die von ISCA, Wien, hergestellt worden waren. Die Spektren zeigen deutliche Unterschiede für die drei Proben in den beiden charakteristischen Bereichen der OH- und SO_4 -Absorptionsbanden.

Natürlich patinierte Proben ($8 \times 8 \text{ mm}^2$ Fläche, ca. $600 \mu\text{m}$ dick) wurden aus einem Cu-Dachblech des Stockholmer Rathauses geschnitten und ohne weitere Vorbehandlung gemessen. Jede Probe zeigte zwei unterschiedlich patinierte Seiten: eine grüne Außenseite (die der freien Atmosphäre ausgesetzt war) und eine braune Innenseite.

Die natürliche Kupferpatina besteht hauptsächlich aus den basischen Sulfaten Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), die die grüne Farbe der Patina verursachen. Die Form des PAS Spektrums ist der der Mischung aus Brochantit und Antlerit sehr ähnlich und charakterisiert diese Verbindungen als Hauptkomponenten der Patina.

Die geschilderten PTDS- und PAS-Messungen wurden im wesentlichen noch mit Versuchsaufbauten im Labormaßstab durchgeführt. Für den in-situ Einsatz wurden erste miniaturisierte Prototypen entwickelt, die derzeit getestet werden. Abbildung 7 zeigt oben einen PTDS-Meßaufbau, der für flüssige Proben eingesetzt wird. Das entsprechende Gerät für Festkörperoberflächen (unten) wurde von einem Industriepartner realisiert. Farbtafel IX.2 zeigt den mechanischen Aufbau einer miniaturisierten photoakustischen Meßzelle auf einem patinierten Kupferdachblech (Rathaus Stockholm). In beiden Fällen müssen noch die entsprechenden elektrischen und elektronischen Komponenten für einen netzunabhängigen Einsatz entwickelt werden, was allerdings nicht mehr im Rahmen des derzeitigen EU-Projekts erfolgen wird.

Zusammenfassung und Ausblick

An einigen zum Teil noch vorläufigen Ergebnissen wurde beispielhaft gezeigt, daß es möglich ist, mittels photoakustischer und photothermischer Ablenkungsspektroskopie Informationen über Dicke, Aufbau und Zusammensetzung von Bronze-patina zu erhalten, die über deren Zustand Auskunft geben. Insbesondere lassen sich als wesentliche Patinabestandteile die Kupfersulfatspezies Brochantit, Antlerit und Chalkanthit sowie Cuprit diskriminieren, so daß aus dem Auftreten der letzteren gegebenenfalls auf eine beginnende Schädigung der Patina geschlossen werden kann. Hierfür bedarf es allerdings noch weiterer grundlegender Studien und Untersuchungen zu Aufbau, Zusammensetzung und Korrosionsmechanismen von Patinaschichten. Insbesondere ist es notwendig, eine zumindest soweit gehende Quantifizierung durchzuführen, daß eine eindeutige Korrelation zwischen Schädigungsmechanismen, Patinazusammensetzung und analytisch erfassbaren Kupferverbindungen abgeleitet werden kann.

Weiterhin ist nach Fertigstellung und Test der photothermischen/photoakustischen Meßköpfe eine vom Stromnetz unabhängige und leicht transportable Elektronik einschließlich Datenerfassung und -auswertung zu entwickeln, so daß ein Einsatz der Geräte vor Ort möglich wird. Gegebenenfalls ist auch eine Kombination mehrerer Varianten der photothermischen/photoakustischen Techniken (zum Beispiel mit unterschiedlichen Anregungsquellen für mehrere Spektralbereiche) in einem einzigen Gerät denkbar, mit dem dann ein vollständiger Nachweis der verschiedenen Kupfersulfatspezies gelingt.

Danksagung

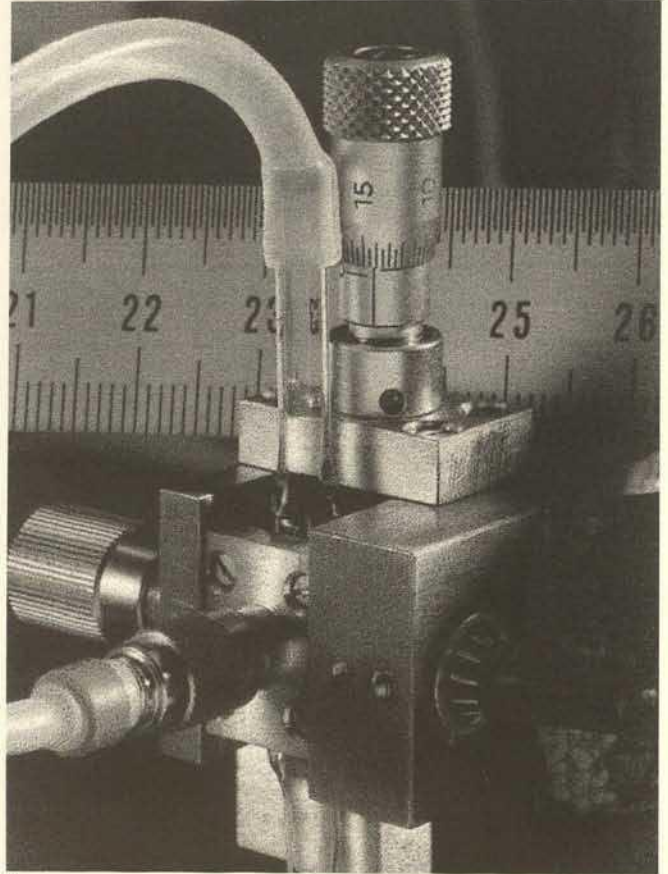
Wir danken an erster Stelle den Kooperationspartnern in Wien und Thessaloniki für die fruchtbare Zusammenarbeit sowie insbesondere für die Herstellung der zahlreichen Proben und die Durchführung vieler Analysen. Herrn Dr. Schlesinger sei für die hervorragenden XPS-Messungen und die gründliche Auswertung gedankt, die erstmals eine oberflächenanalytische Diskriminierung der verschiedenen Kupfersulfatspezies ermöglicht hat. Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. A. Salnick für die photothermischen Untersuchungen und Herrn Dr. G. Hofmann für die Durchführung der photoakustischen Messungen. Der EU danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts ENV4-CT95-0098.

Literatur

- 1 BERNHARD PICHLER/ALFRED VENDL, EUREKA Project EURO CARE COPAL EU 316, Wiener Ber. Naturwiss. Kunst, Bd. 6/7/8, 1989-1991, S. 216-287
- 2 MARGIT MAAR-STUMM/HANNS KLEWE-NEBENIUS/HANS JOACHIM ACHÉ, Wiener Ber. Naturwiss. Kunst, Bd. 6/7/8, 1989-1991, S. 181-190
- 3 J. H. SCOFIELD, Journal Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 1976, S. 129-137
- 4 ALEXANDER SALNICK/WERNER FAUBEL/HANNS KLEWE-NEBENIUS/ALFRED VENDL/HANS JOACHIM ACHÉ, Corrosion Science 37, 1995, S. 741

Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Autor



7a

Abb. 7a, b. Miniaturisierte Meßaufbauten zur photothermischen Ablenkungsspektroskopie für flüssige Proben (oben) und Festkörperoberflächen (unten)

7b

