

Denkmäler aus Blei, Zinn und Zink Materialforschung, Restaurierung, Konservierung

Abstract

The article presented here focusses on the topics condition, material research, restoration and conservation of monuments of lead, zinc and tin. The properties of objects of lead and tin (including antimony lead and lead-tin alloys) regarded in preservation science are quite similar: the patina of both metals, produced by atmospheric weathering, passivates the surface. While tin mainly shows oxidic corrosion, lead additionally exhibits carbonate and sulfate compounds. In the case of corroded tin-lead sarcophagi, chloride, sulfur and nitrogen salts are formed by the interaction with wooden and human substances from the inside. All monitored corrosion products and corrosion forms such as pitting, varying oxide formation and recrystallization are presented. To protect the original surface of both metals temporarily (indoors), a treatment with microcrystalline wax is recommended. Especially tin deterioration can be diminished by adjusting moderate climate conditions. Problems arise more from the ductility of the metals than from the corrosibility: first aid measures for the stabilization of lead and tin, but also zinc objects are the repair of soldering joints and the reinforcement or replacement of internal armatures by at least stainless steel equipments. Zinc monuments suffer

dramatically from atmospheric corrosion: under the influence of manmade sulphuric pollutants, subsequent material loss caused by the formation of water-soluble sulphates occurs. Detected corrosion products as well as examples of grain boundary precipitation, intercrystalline corrosion or pitting and extensive surface corrosion are shown. On the one hand conservation of zinc castings concentrates on the repair of fissures in stress-loaded areas and on the other hand on the re-establishment of the surface coating. It is pointed out that from historical and technical points of view an effective coating is necessary for surface conservation and for the reconstruction of the object's traditional appearance. Laboratory stress tests showed acrylics, polyurethane resins and urethane/alkyd/acrylic composites on air-abraded surfaces as the most successful coatings for zinc. On corroded surfaces, microcrystalline wax adheres best. For the non-destructive evaluation of intercrystalline corrosion, eddy current impulse relaxation spectroscopy was performed. A single coefficient characterizes the degree of metal resistance, corresponding to the corrosion damage of the matrix. The resulting relaxation values show the same tendencies as microscopical and mechanical results of samples in variable condition. Finally, promising corrosion inhibitors for zinc surfaces are presented.

I. Einleitung

Monumente aus Erz – errichtet für die Ewigkeit! So oder so ähnlich dürften die Intentionen zur Herstellung bzw. zum Guß von Denkmälern der hier vorgestellten Metalle ursprünglich gelautet haben. Daß diese Ansprüche nicht erfüllbar waren, zeigte sich meist bald nach der Aufstellung sowohl bei diesen als auch bei anderen Metallbildwerken deutlich. Im Falle unzureichender Denkmalpflege sind Schäden, die figürliche Darstellungen teilweise bis zur Unkenntlichkeit entstellen und das Kunstwerk durch Materialverlust, Verformung oder Risse in seiner Existenz gefährden, inzwischen eher die Regel als die Ausnahme. Die Hauptursache hierfür bilden durch die Atmosphäre angetragene aggressive Schadstoffe wie saurer Regen, Schwefeldioxid oder Rußpartikel – verursacht überwiegend durch den Menschen im Zeitalter der Industrialisierung.

Für die stark in Mitleidenschaft gezogenen Metall(guß)denkmäler sind inzwischen häufig Restaurierungsmaßnahmen zur Bestandsicherung dringend angezeigt, um nicht einen Totalverlust zu provozieren. Mit dem Ziel der Substanzerhaltung sollen nachfolgend Beispiele zur Schadenscharakterisierung, Möglichkeiten und Wege der Schadensminimierung sowie aktuell entwickelte Technologien zur Substanzerhaltung für Monumente aus Blei, Zinn und Zink präsentiert werden.

II. Denkmäler aus Blei

Bei der Betrachtung der Denkmäler aus Blei, Zinn und Zink treten an Bleiguß selbst die geringsten Schäden auf. Das größte Problem des Bleis stellt die geringe Dauerstandsfestigkeit des Metalls dar, das in reiner Form zum Kriechen neigt. Bereits durch das Eigengewicht, aber auch durch äußere mechanische Belastungen verformen sich die jeweiligen Gußteile – auch wenn die Skulpturen durch innere Eisenarmierungen gestützt werden. Oftmals sind diese Gerüste, wenn sie eine über hundertjährige Standzeit aufweisen, korrodiert und erfüllen ihre vorgesehene Funktion nicht mehr. Hieraus resultiert auch das Aufplatzen von Lotnähten. Um die enormen Belastungen an diesen Nähten aufzufangen, sind Neuverlötlungen oft unerlässlich und müssen im Einzelfall der im Prinzip schonenderen Alternative Klebung vorgezogen werden. In abgeschwächter Form treten die beschriebenen Phänomene auch bei historisch verwendeten Bleilegierungen wie Hartblei (eine Bleilegierung mit bis zu 10% Antimon- und auch Zinnanteilen) und Zinnblei auf. Diese Legierungen werden hier zusammenfassend beschrieben.

Im folgenden sind die auftretenden Korrosionsprodukte des Bleis unter atmosphärischer Bewitterung aufgeführt:

$PbO / PbO \cdot (1/3-1/2)H_2O$:	Bleimonoxid (Bleiglätte/Massicot) gelbe/rote Farbe, je nach Modifikation (<i>Passivierend</i>)
PbO_2 :	Bleidioxid (Plattnerit/Schwerbleierz); braun(-schwarz)e Farbe
Pb_3O_4 :	PbO/PbO_2 -Mischoxid (Mennige); rote Farbe
PbS :	Bleisulfid (Bleiglanz/Galenit)
$PbCO_3$:	Bleicarbonat (Weißbleierz/Cerussit)
$Pb(OH)_2$:	Bleihydroxid (Vorstufe Bleioxid)
$Pb(NO_3)_2$:	Bleinitrat
$Pb(HCO_3)_2$:	Bleihydrogencarbonat
$PbSO_4$:	Bleisulfat (Anglesit) <i>P</i>
$mPbSO_4 \cdot nPb(OH)_2$:	bas. Bleisulfat <i>P</i>
$Pb_2(CO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$:	bas. Bleicarbonat (Hydrocerussit/Bleiweiß) <i>P</i>
$Pb_4(CO_3)_2(OH)_2SO_4$	(Hillit)
Pb-Chloride, Basische Pb-Chloride	
$NH_4Pb_2Cl_5$	

In der Regel bildet sich auf Blei eine passivierende graue Korrosionsschicht aus Carbonaten, Sulfaten und Oxid aus, die einerseits unter den aktuell herrschenden Umweltbedingungen einen guten Schutz der Metalloberfläche bietet, andererseits jedoch das ästhetische Erscheinungsbild des Denkmals negativ beeinflusst. Historisch waren Bleiobjekte entweder polychrom gefaßt oder verkupfert bzw. vergoldet – das Erscheinungsbild des Metalls selbst wurde aus den oben genannten Gründen nicht favorisiert.

In Abbildung 1 ist eine äußerst gut erhaltene Oberfläche eines Zinn-Blei-Gusses gezeigt (Legierung: 64,2 Gew.-% Blei, 35,6% Zinn, 0,16% Kupfer). Es handelt sich bei diesem Beispiel um Putti eines Leuchters im Treppenhaus (Innenraum) der Neuen Bischöflichen Residenz in Passau (J. Bergler, Guß: P. A. Jaccomini; 1768). Ohne jeden Konservierungsüberzug zeigt die Oberfläche eine matt glänzende, ansprechend metallisch lüstrende Oberfläche.

Schäden bei Blei werden nachfolgend illustriert: Abbildung 2 zeigt den Radspielerbrunnen in München (R. A. Boos, 18. Jh.), ein im Freien stehendes Objekt mit deutlich ausgebildeter grauer Oberflächenkorrosion. Die korrosive Umwandlung des Metalls in rotes Bleioxid ist am Beispiel eines Beleuchtungskörpers (19. Jh.) aus den Beständen der Schlösser und Gärten in Potsdam-Sanssouci im Querschliff gezeigt (Farbtafel XI.1). Unter der originalen und noch teilweise vorhandenen Vergoldung setzt durch Lokalelementbildung die selektive Oxidation des Bleis ein.

Ein Beispiel für Rekristallisation bei Blei ist im Querschliff der Farbtafel XI.2 dargestellt. Es handelt sich um das kristallin ausgebildete Hartblei-Gußmaterial eines Reliefs der Königssäule in Wolfshagen, Lks. Uckermark (1834). Die neben den verschiedenen dunklen Bleizonen sichtbaren hellen Anreicherungen an den Korngrenzen stellen das segregierte Antimon dar. Die Entwicklung dieser kristallin separierten Matrix geht einher mit starkem Festigkeitsverlust des Metallgefüges.

Auch Sprengungen der Gußhaut durch das Gewicht und durch die Alterung (Versprödung) von Kunstharzausschäumungen früherer Restaurierungen wurden beobachtet.

An zahlreichen Hartbleifiguren der Wasserspiele in Herrenchiemsee tritt – als Spezialfall der Bleikorrosion – flächige rotbraune PbO_2 -Korrosion auf. Systematische Analytik am Legierungsmaterial der einzelnen Figurengruppen zeigte die Abhängigkeit dieser Korrosionsform von der Legierungszusam-



Abb. 1. Passau, Neue Bischöfliche Residenz (1768), Leuchter im Treppenhaus; Blei-Zinnguß, hervorragend erhaltene Metalloberfläche ohne beeinträchtigende Korrosionserscheinungen; Höhe des Leuchters ca. 1,50 m

mensetzung. Alle Objekte weisen Hartbleilegierungen mit Antimonanteilen von 0,5 bis 8,6%, Zinngehalten zwischen 0,3 und 8,9%, Zink bis 2,2% sowie Spuren an Arsen, Kupfer und Eisen auf. Bei Antimongehalten > 4% ergibt sich die typische dunkelgraue Patina (Zahlenangaben jeweils Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben), bei 3-4% bildet sich bereits partiell die rotbraune PbO_2 -Korrosion aus, und bei Antimongehalten < 3% liegt sie immer vor¹.

Rasterelektronenmikroskopische Elementverteilungsbilder zeigten eine Verarmung der Hartbleioberfläche unter der rotbraunen Bleidioxidkorrosion an Antimon und Zinn. Bis 10 μ unter der Oberfläche wurde kein Antimon, bis 20 μ kein Zinn gefunden.

Darüber hinaus ergeben sich aus dem Legierungstyp mit Hilfe archivalischer Informationen die eindeutigen Zuordnungen der einzelnen Figuren zu jeweils einer von insgesamt fünf Gießereien, die in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts an der Herstellung der Wasserspiele beteiligt waren.¹ Charakteristisch für die Gießerei Lenz in Nürnberg sind Antimonwerte über 4% (dunkle Patina; Zahlenangaben jeweils Mittelwerte mehrerer unabhängiger Proben), für die Königl. (Miller'sche) Erzgießerei in München Antimonwerte unter 4% (partiell oder großflächig rotbraune Patina). Die Zinnwerte liegen im Mittel bei höchstens 5%. Systematisch sind sie nicht zuzuordnen. Die Proben der Gießereien Rupp (Patinafarbe unbekannt; grauer



Abb. 2. München, Bleibrunnen am Radspielerhaus (18. Jh.); graue Oberflächenkorrosion, passivierend; Höhe ca. 1.20 m

Schutzüberzug nach Restaurierung) und Reismüller (dunkle Patina), beide München, weisen jeweils Zinn- und Antimonanteile über 6% auf. Dem Material der Gießerei Rupp fehlt als einziges der Kupfergehalt. Ein Antimonengehalt zwischen 5 und 6% sowie ein Zinnanteil unter 1% sind für die Gießerei Hufeland, ebenfalls München, charakteristisch (dunkle Patina).

Betrachtet man die einschlägige Fachliteratur zur Konservierung von Bleioberflächen der letzten Jahrzehnte,² so kristallisierten sich die elektrolytische Reduktion, Abbeizung mit nachfolgender künstlicher Patinierung sowie das Aufbringen neuer Ölfassungen nach Befund als vielversprechendste Konservierungsmethoden der Oberfläche heraus.^{3,4,5} Die heutige Restaurierungsauffassung wendet sich gegen unnötige Eingriffe an der originalen Oberfläche sowie gegen die Zerstörung lesbarer Alterungsspuren am Objekt, falls selbige Maßnahmen für eine Erhaltung / Konservierung nicht unbedingt nötig sind. Aus diesen Gründen hat sich bei Restaurierungen an Bleiobjekten der Standpunkt etabliert, von einer Neufassung oder einer nicht reversiblen Oberflächenkonservierung abzusehen, falls nicht aus nachvollziehbaren Gründen ein entsprechendes Erscheinungsbild bzw. ein entsprechender Schutzfaktor ausdrücklich wünschenswert und denkmalpflegerisch akzeptabel erscheint. Zur temporären Konservierung kann die gereinigte und ansonsten weitgehend im gealterten Zustand belassene Oberfläche mit Wachs behandelt werden. Entsprechende Restaurierungen werden im großen Stil von der Bayerischen Verwaltung der Staatlichen Schlösser, Gärten und Seen an den Wasserspielen in Herrenchiemsee durchgeführt.⁶ Besonderer Wert wurde hier auch auf die fachgerechte Stabilisierung bzw. Erneuerung der nicht mehr tragfähigen Innenarmierungen und belastbare Neuverlötungen gelegt. Auch die Freilegung der noch vorhandenen Originalfassung samt anschließender Wachskonservierung wurde an einer verkupferten Hartbleifigur im Zuständigkeitsbereich des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege praktiziert (Kruzifix Friedhof Mitwitz, Ofr.²) und stellt hier eine denkmalpflegerisch weit sinnvollere Alternative im Vergleich zur Applikation einer Neufassung dar. Somit erübrigt sich aus heutiger Sicht eine Konservierungsforschung an Beschichtungssystemen für Bleioberflächen. Anstrengungen hierzu sind trotzdem in der Vergangenheit unternommen worden. Als langzeitbeständig haben sich nach Belastungstests folgende Überzüge erwiesen: „In-cralac“ und „Sicomet Brillant“.⁷

III. Denkmäler aus Zinn

Bei Zinndenkmälern, die im Einflußbereich der Denkmalpflege liegen, handelt es sich in der Regel um Innenraumobjekte, die nur moderat aggressiven Reagentien der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt sind.

Sieht man von Gebrauchsgegenständen wie Zinngeschirr (pewter) oder Pokalen ab, liegen Erfahrungen mit liturgischem Gerät, Orgelpfeifen sowie (Prunk-)Sarkophagen vor. Bei letzteren handelt es sich in der Regel um Zinn-Blei-Legierungen mit bis zu 20% Blei- und bis zu 2% Kupferanteilen.

Zu Schäden an Zinnobjekten läßt sich folgendes sagen:

Die sich in der Regel an der Oberfläche bildende Oxidhaut passiviert das Metall gegen atmosphärische Einflüsse gut. Die grau-metallische Oxidschicht zeigt keine Hygroskopie, nur geringe Ionenleitfähigkeit und ist unter nicht übermäßig feuchten oder reaktiven Umgebungsbedingungen stabil. Abbildung 4 zeigt eine entsprechend gut erhaltene Innenraumfigur (Schloß Pillnitz, Kunstgewerbemuseum Dresden, Hl. Nepomuk 1641).

Im Gegensatz zum Blei besitzt zweiwertiges Zinn reduktive Eigenschaften: Die Oxidationsstufe +IV ist hier die thermodynamisch stabilere, die Umwandlung bei Raumtemperatur jedoch noch stark gehemmt. Die trotzdem häufig zu konstatierenden Schäden sind zurückzuführen auf Standorte mit hoher relativer Luftfeuchte – in Verbindung mit niedrigen Umgebungstemperaturen, wie sie z. B. häufig in Kirchengrüften anzutreffen sind – und teilweise direktem Feuchtigkeits- und Staubeinfluß (Staub als Kondensationskeim und Träger von Schadstoffen wirkt ebenfalls korrosiv). Hierbei kann eine Umwandlung zu Korrosionssalzen bis hin zu großflächigem Materialverlust durch das Entstehen von Löchern die Folge sein.

Abb. 3. Sulzbürg, Kirchengruft von St. Michael, Zinnsarkophag (1658); Korrosion unter starkem Materialverlust durch Feuchtigkeitseinfluß von außen und die Einwirkung korrosiver Substanzen aus dem Sarginneren





Abb. 4. Schloß Pillnitz, Kunstgewerbemuseum Dresden, Zinnfigur Hl. Nepomuk (1641); hervorragend erhaltene Metalloberfläche ohne beeinträchtigende Korrosionserscheinungen; Höhe der Figur ca. 1 m

Speziell Sarkophage zeigen, bedingt durch die zumeist lange Standzeit, Verformungen. Eine Korrektur und Stabilisierung kann durch mechanische Rückformung und die Anpassung eines innenliegenden rostfreien Metallgerüsts erreicht werden. Eine selbsttragende Konstruktion des Gestells mit integriertem Podest zur Aufnahme des Sarggewichts sowie die Isolierung des Gestells an den Kontaktflächen zum Zinn ist empfehlenswert. Zu Verformungen bis hin zu Rissen kann die Durchfeuchtung und Quellung noch vorhandener Gußkerne z. B. in Applikationen führen. Diese sind zu entfernen. Fehlstellen im Metall sollten, um das Originalmaterial weitestgehend zu schonen, nicht durch eingelötetes neues Zinn, sondern durch eingefärbtes Kunstharz – evtl. mit Glasfaserverstärkung – geschlossen werden. Farbabweichungen können mit pigmentiertem Bindemittel vorgenommen werden. Es spricht nichts dagegen, Farbunterschiede zu Dokumentationszwecken sichtbar werden zu lassen. Modellrestaurierungen dieser Art wurden in den letzten Jahren im Zuständigkeitsbereich des Bayerischen Landesamtes an Sarkophagen aus der Gruft St. Johannis in Ansbach durchgeführt.^{1,8} Als reversibler Konservierungsüberzug für die hier beschriebenen Innenraumobjekte bietet sich nach einer schonenden Reinigung der Metalloberfläche farbloses mikrokristallines Wachs an. Ein weiteres Schadensphänomen speziell bei Sarkophagen wird durch austretende Leichenflüssigkeiten aus den Innensärgen hervorgerufen: Hohe Korrosionsraten mit Salzausblühungen und Materialverlust am Unterteil der Wannern und an den

Bodenblechen (Abb. 3: Sarkophag Nr. 6, Kirchengruft von St. Michael, Sulzbürg, Opf.; 1658⁹). Als resultierende Korrosionssalze konnten diverse Chloride (Zinn- und Bleiverbindungen) und Schwefelverbindungen wie Zinnsulfid und Bleisulfat analysiert werden.

Auf Zinn wurden metallische Beläge, Vergoldungen sowie polychrome Fassungen nachgewiesen. Bei einem besonders ungünstigen Schadensverlauf (Abb. 6: Vortragekreuz der Kirche St. Georg, Berndorf, Ofr., 2. Hälfte 18. Jh.⁹) war die visuell noch intakte Fassung stark korrosiv von Zinnoxiden durchdrungen und das darunterliegende Metall komplett oxidativ umgewandelt. Zusätzlich versehen mit einer Vielzahl von Rissen, entziehen sich derart in Mitleidenschaft gezogene Objekte jedem Restaurierungsversuch.

Korrosive Umwandlungen fast der gesamten Materialdicke von der Außenseite her fanden sich auch bei freiliegenden Ornamenten (Abb. 5: Querschliff Ornament Chorgestühl, Pfarrkirche Aldersbach, Ndb.; 18. Jh.¹⁰). Eine nahezu kristalline Ausbildung der Korrosionsprodukte ist deutlich zu erkennen.

Die sogenannte Zinnpest, also die unter Auflösung des metallischen Verbundes vor sich gehende Umwandlung der unter Normalbedingungen vorliegenden β -Zinn-Phase in die α -Phase bei Temperaturen unter 13,2 °C sowie unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Kondensationskeimen, spielt bei den hier beschriebenen und untersuchten Denkmälern keine Rolle. Die in der Literatur beschriebenen Schäden an Zinndenkmälern dürften somit weitgehend auf die reine Oxidbildung zurückzuführen sein. Die Bildung dieser Oxide steht also in ihrer metallzerstörenderischen Wirkung dem Auftreten des α -Zinns keineswegs nach. Eine primäre Bildung von α -Zinn und dessen anschließende oxidative Umwandlung in Zinnoxide durch den Kontakt mit Sauerstoff ist jedoch ebenfalls denkbar.

Fleckige Verfärbungen an einer freiliegenden Zinnoberfläche lassen nicht automatisch auf weiterreichende Schäden im Material schließen. Oft sind diese Farbänderungen leicht mechanisch zu retuschieren.

Die in der Praxis auftretenden Korrosionsprodukte des Zinns sind nachfolgend aufgeführt. Zu berücksichtigen bleibt, wie bereits oben erwähnt, daß bei Zinn-Blei-Legierungen unter „normalen“ Umgebungsbedingungen selektiv das Blei herauskorrodiert werden kann, auch wenn es in der Legierung nur als Minoritätskomponente vorliegt. Speziell bei Sarkophagen wurden hierbei Bleisulfid, -dioxid, -carbonat und -nitrat sowie Ammoniumbleichlorid nachgewiesen.

Abb. 5. Pfarrkirche Aldersbach, Chorgestühl, Zinnornament (18. Jh.); Querschliff, korrosive Umwandlung des Metalls bis über die Hälfte der Materialdicke zu Zinnoxiden; im Bild ist die gesamte Dicke des Ornaments dargestellt; Bildhöhe = 0,56 mm



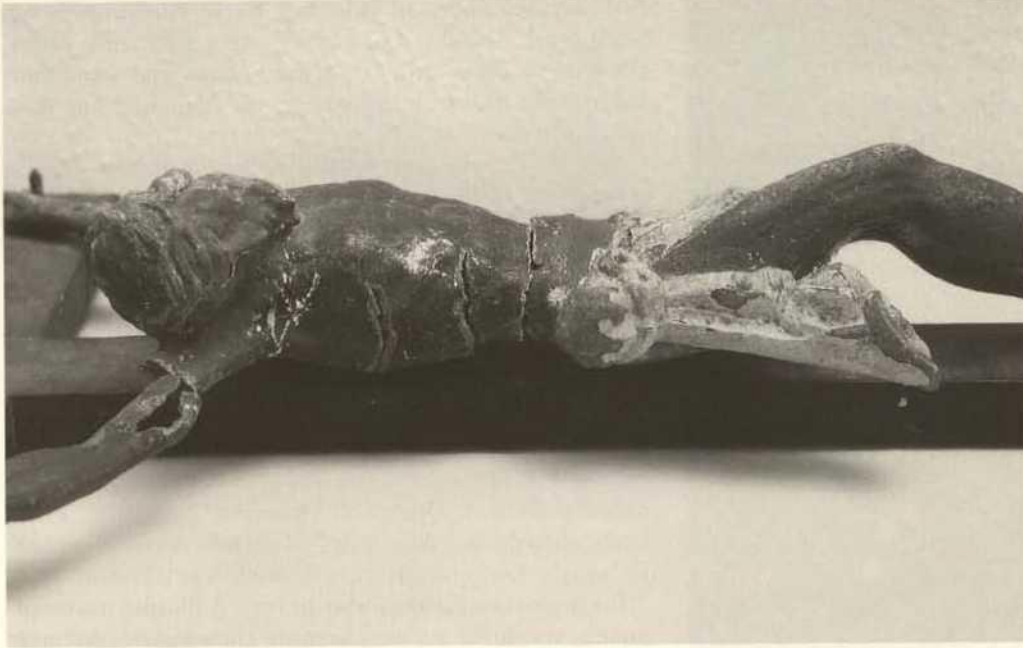


Abb. 6. Berndorf, Kirche St. Georg, Christuskorpus eines Vortragekreuzes aus Zinn (2. Hälfte 18. Jh.); Ribbildung, korrosive Unterwanderung und Durchsetzung der originalen Farbfassung; Länge des Korpus' ca. 30 cm

SnO_2 :	Zinndioxid (Cassiterit/Zinnstein); „stannic oxide“; weiße Farbe \underline{P}
$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:	hydratisiertes Zinndioxid (Metazinnssäure)
SnO :	Zinnoxid (Romarchit); „stannous oxide“; schwarze Farbe \underline{P}
$5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	hydratisiertes Zinnoxid (Hydromarchit)
α -Zinn:	graues Zinn; graue Farbe; „Zinnpest“
$\text{Sn}(\text{OH})_2$:	Zinnhydroxid
SnS :	Zinnsulfid (Herzenbergit); „stannous sulfide“
$\text{Sn}_3\text{O}_4\text{SO}_4$:	„basic stannous sulphate“
Zinnchloride	

Bei Zinndenkmälern wirkt der Langzeitbeständigkeit, wie bereits beschrieben, primär das Umgebungsklima (hohe Luftfeuchte, direkte Feuchtigkeit, Staub) entgegen. Entscheidender für die Erhaltung der Objekte ist somit weniger die Konservierung der Oberfläche selbst, als vielmehr ein Raumklima, das die Oberflächenkorrosion nicht unterstützt, d. h. keinen korrosiven Elektrolytfilm auf der (evtl. vorkorrodieren) Metalloberfläche begünstigt (rel. Luftfeuchtigkeit < 50%; Ausschluß von Schadgasen, Stäuben, Holzinhaltstoffen, sauren oder alkalischen Reagentien usw.). Diese Bedingungen können mit Klimageräten erreicht werden. Weitergehende Maßnahmen (über einen Wachsaustrag hinaus) wie z. B. Kunstharzbeschichtungen auf Innenraumobjekten aus Zinn sind nur in Einzelfällen (z. B. höhere Beanspruchung durch Berührung usw.) gerechtfertigt.

IV. Denkmäler aus Zink

Speziell Denkmäler aus Zinkguß sind durch ihr hohes Schadensmaß im letzten Jahrzehnt verstärkt in das Blickfeld der Denkmalpflege und Restaurierung gerückt. Unterstützt wurden diese Ansätze durch mehrere einschlägige Publikationen, die sich mit dem kunsthistorischen und herstellungstechnischen Hintergrund der Objekte, Schadensbildern sowie Restaurierungsansätzen beschäftigten.¹¹⁻²⁰ Da sich zur Zinkrestaurierung bislang keine einheitliche Richtung herausgebildet hat und in Fachkreisen auch nur wenig Konsens über verbindliche Grund-

züge zur Substanzerhaltung herrscht, bestand bei diesem Metall großer Handlungsbedarf zur Material- und Konservierungsforschung.

Kulturobjekte aus Zink sind ausnahmslos Produkte des 19. und beginnenden 20. Jahrhunderts. Der Guß repräsentativer Plastiken wurde erst zu diesem Zeitpunkt durch entsprechende Methoden der Erzaufbereitung und durch eine spezielle Herstellungstechnik möglich: Die Güsse wurden aus einzelnen Teilen zusammengesetzt und mit konventionellem Weichlot verlötet (Vermeidung von Schäden durch die Erstarrungsschrumpfung beim Guß). Anfangs begehrt wegen seiner leichten Gißbarkeit und Formscharfe, verlor das Metall durch seine geringe Langzeitbeständigkeit und Korrosionsanfälligkeit bereits nach wenigen Jahrzehnten schnell an Wertschätzung. Das verwendete Gußmetall war mit bis zu 5% Blei und 1% Zinn verunreinigt. Mit geringerem Anteil findet sich Kupfer, daneben liegen in Spuren teilweise Eisen und Cadmium sowie Magnesium und Calcium als Legierungsbestandteile vor. Bei einigen Denkmälern wurden weit höhere Blei-, Zinn- und Kupferwerte gefunden. Diese Metalle dürften bewußt hinzulegiert worden sein, um z. B. Gißbarkeit, Formbarkeit, Gefügeverfeinerung, Lötbarkeit und Korrosionsbeständigkeit zu verbessern.

Plastiken aus Zinkguß sollten – vergleichbar den Bleidenkmälern – durchwegs Kunstwerke aus anderen Materialien vorstellen. Hierin unterscheidet sich der Werkstoff Zink grundlegend von Zinn und insbesondere von Bronze. Die Palette des gewünschten Erscheinungsbildes reichte von Marmor über Sandstein („Sandelung“) und Holz bis hin zu Bronze, Silber, Gold sowie polychromen, naturalistischen Fassungen. Hierzu wurde die Oberfläche im letzten Jahrhundert immer entweder ölgefaßt oder mit einem metallischen Überzug (z. B. Blatt- oder galvanische Verkupferung, Aluminierung, Ölvergoldung) versehen. Trotz teilweise mehrfachen Überstreichens der originalen Fassungen ist der Erhaltungszustand der meisten Oberflächen schlecht: In der Regel sind nur noch Überzugsreste vorhanden.

Schäden an Kulturobjekten aus Zink sind bereits makroskopisch eindeutig sichtbar: Die Güsse weisen auf abgewitterten, freiliegenden Metalloberflächen graue Korrosion gepaart mit Verkrustungen durch den Einfluß von Staub, Schmutz und weiteren

antrophogenen Umwelteinflüssen auf. Daneben sind die Plastiken durch Risse der Lötungen oder auch des Materials an mechanisch stark belasteten Stellen entstellt (Abb. 7). Befördert werden diese Erscheinungen durch verrostete Eisenarmierungen im Inneren der Figuren, die ihre tragende Funktion nach oft über 100jähriger Standzeit nicht mehr erfüllen können. Deformierungen der Gußhaut, statische Probleme, korrosiver Materialverlust an der Originaloberfläche, Spannungsrißkorrosion sowie verstärkte Korrosion im Inneren der Hohlgrüsse sind die direkte Folge.

Für freibewitterte Figuren ist neben der Instandsetzung des Innengerüsts und dem Schließen von Rissen (Klebung, falls statisch möglich / Lötung) eine Erneuerung der Beschichtung zur Langzeitkonservierung somit unabdingbar und denkmalpflegerisch in der Regel auch vertretbar, da nur durch diese Maßnahmen in absehbarer Zeit Totalverluste vermieden werden können – auf die entsprechenden Forschungsergebnisse samt Oberflächenvorbehandlung wird nachfolgend genauer eingegangen. Bei nicht mehr aggressiven Einflüssen des Außenraums ausgesetzten Denkmälern können andere, schonendere Konservierungsstrategien der Oberfläche verfolgt werden. Ein Beispiel hierfür wurde publiziert.²¹ Auch die mechanische Rückformungen bestimmter, gesetzter Partien der Gußhaut unter Wärme sind vertretbar, falls hierdurch ein Ersatz des Originalmaterial vermieden werden kann. Entsprechend vorgeschädigtes Zink kann bei Bedarf über verklebte Glasfaser-Lamine von der Rückseite her stabilisiert werden.

Auch mikroskopisch betrachtet, finden sich weitere Schadensbilder mit gravierenden Konsequenzen für die Langzeitbeständigkeit des Metalls: Die von außen sichtbare Korrosion bleibt keineswegs auf die Oberfläche beschränkt. Der in Farbtafel XI.4 dargestellte Querschliff zeigt deutlich deren Eindringen in das Volumenmaterial. Gezeigt ist dieser Effekt hier anhand eines Lochfraßkraters, der sich unter einer Verkupferung gebildet hatte. Lochfraßkorrosion durch Lokalelementbildung und der hieraus resultierende Materialverlust stellen ein verbreitetes Schadensphänomen bei Zink dar (Farbtafel XI.3). Verursacht wird es durch den Kontakt des Zinks mit einem edleren Metall unter Elektrolytpräsenz. Derartige galvanische Elemente entstehen z. B. beim Kontakt mit Kupfer und Gold, aber auch durch andere lokale Besonderheiten im Material (Ionen-Konzentrationselemente, Belüftungselemente, Ausscheidungen von Legierungskomponenten an Fehlstellen, Korngrenzen usw.).

Hoher Festigkeitsverlust resultiert aus der Ausbildung der interkristallinen Korrosion im multikristallinen vorliegenden Me-

tallverbund. Diese Korrosionsform setzt, unterstützt durch den Zutritt von Wasser(dampf) und Ionen als Elektrolyt, an den Korngrenzen im Materialinneren an und separiert die einzelnen Kristallite (Farbtafel XI.5). Speziell die Bleisegregationen an den Korngrenzen und die isoliert vorliegenden Eisen/Zink-Phasen wirken als Korrosionskeime. An entsprechenden Inhomogenitäten konnten erhöhte Chloridkonzentrationen (Bildung von Zinkchlorid) durch Elementverteilungsbilder des Rasterelektronenmikroskops in der Zinkmatrix nachgewiesen werden. Abbildung 8 zeigt diese Verteilung: Links oben ist das rastermikroskopische Echtbild dargestellt, daneben ist in den einzelnen Elementfenstern die jeweilige Elementpräsenz durch helle Bereiche dargestellt. Die geometrischen Formen des Echtbildes stellen die Eisen/Zink-Phasen dar. Daneben sind deutlich isolierte Blei-, Zinn- und Chloridgehalte sichtbar.

Durch verschieden lange künstliche Bewitterung hierfür hergestellter Probekörper und der Überprüfung des resultierenden Schadenszustandes durch die Ermittlung der zugehörigen Festigkeitsparameter über Zug- und Biegemessungen konnte die interkristalline Korrosion zeitraffend, doch realistisch simuliert und durch charakteristische Festigkeitskennwerte beschrieben werden (z. B. Zugfestigkeit / Rm: Bereich 10-70 N/mm²). Die verschiedenen Stadien der interkristallinen Korrosion lassen sich ausgezeichnet durch Schlibfbilder der Zinkmatrix wiedergeben. Nach 31 Wochen Laborbewitterung unter 90°C und 100% Luftfeuchtigkeit ist der Metallverbund vollkommen in einzelne Kristallite separiert und ohne jede Festigkeit (Abb. 9).

Zustände wie in Farbtafel XI.6 präsentiert, kommen jedoch in der Praxis bei historischem Material sehr selten vor. Dessen Schadensbild entspricht meist einer künstlichen Bewitterungszeit im Bereich von 4-20 Wochen.

Einbezogen in die Charakterisierung der interkristallinen Korrosion wurden Wirbelstrom-Impulsmessungen (Impulsrelaxationsspektroskopie). Diese reduzieren den Einfluß der interkristallinen Korrosion auf die Leitfähigkeit der Probe – je nach interkristallinem Schadensbild- auf einen charakteristischen Meßwert, den sogenannten äquivalenten Abklingkoeffizienten ($\ddot{a}k$), der mit den jeweiligen Festigkeitskennwerten korrespondiert. Bei dieser Methode wird die Meßsignaländerung durch den Einfluß der Probendicke und durch aufliegende nichtleitende Schichten berücksichtigt und korrigiert. Ein Vergleich dieser Messungen an künstlich gealtertem Material mit Ergebnissen an historischen Proben zeigte die Praxisanwendbarkeit der Methode: Untersuchungen mittels Impulsrelaxationsspektroskopie an historischem Zinkguß erlauben eine sofortige und eindeutige Aussage zum Ausmaß der interkristallinen Korrosion und damit der Standsicherheit eines Denkmals. Parallel zum Schadensbild der Schlibfe historischen Materials bewegen sich auch die $\ddot{a}k$ -Werte historischer Proben meist im Bereich von 4-20 Wochen künstlicher Schädigung, also im Bereich zwischen 17 und 20 (für $\ddot{a}k \cdot 1000$). Die beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen liegen als Machbarkeitsstudie vor.²² Zur Erläuterung der Ergebnisse der Impulsrelaxationsspektroskopie siehe Abbildung 10: Hier ist die (abgeleitete) charakteristische Meßgröße, der äquivalente Abklingkoeffizient $\ddot{a}k$ des multifrequenten Impulssignals abhängig von der zeitraffenden Alterung (und damit der zunehmenden interkristallinen Schädigung) der Probe aufgetragen. Dessen Entwicklung zu größeren Werten mit steigender Bewitterungszeit verdeutlicht den zunehmenden korrosionsbedingten Widerstand der Zinkmatrix und zeigt hierdurch den wachsenden interkristallinen Schaden auf.

Abb. 7. München, Blumenburgstraße, Brunnenfigur, Privatbesitz (1890); Farbfassung abgewittert, Oberflächenkorrosion unter Materialverlust, schadhafte Lötungen; Gesamthöhe ca. 1 m



Neben den bereits beschriebenen Schadensbildern neigt Zink bei thermodynamischer Aktivierung zum Abbau von im Material gespeicherter oder nachträglich eingebrachter Energie durch Rekristallisation bzw. Kornvergrößerung. An Blechen wurde dieser Effekt auch in Bereichen mit mechanischer Belastung (z. B. Schnittkanten) nachgewiesen. Bei korrodierten Gußoberflächen wurde eine Auflösung der einzelnen im Guß vorliegenden Kristallite in eine Vielzahl kleinerer Einzelkristalle von der Oberfläche her beobachtet (Kristallverkleinerung).

Nachfolgend sind die in der Denkmalspraxis analysierten, insbesondere unter Freibewitterung auftretenden Korrosionsprodukte aufgelistet.

ZnO	Zinkoxid, Zinkit
Zn(OH) ₂	Zinkhydroxid
ZnCO ₃	Zinkkarbonat, Smithsonit
ZnCO ₃ · nZn(OH) ₂ (n=1-3)	(bas. Zinkkarbonate)
2ZnCO ₃ · 3Zn(OH) ₂	Zinkblüte, 'Weißrost'
ZnCO ₃ · 3Zn(OH) ₂ · H ₂ O	(bas. hydratisiertes Zinkkarbonat)
ZnSO ₄ · xH ₂ O	Zinkosit (x=0), Bianchit (x=6), Goslarit (x=7)
ZnSO ₄ · nZn(OH) ₂ · 4H ₂ O (n=3,4)	(bas. hydratisierte Zinksulfate)
(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	(hydratisiertes Ammonium-Zinksulfat)
3ZnO · ZnSO ₄ · 7H ₂ O	(hydratisiertes Zinkoxid-sulfat)
Zn ₃ (OH) ₈ (NO ₃) ₂	(bas. Zinknitrat)
Zn ₃ (OH) ₈ Cl ₂	(bas. Zinkchlorid)
ZnCl ₂ · 4Zn(OH) ₂ · H ₂ O	(bas. hydratisiertes Zinkchlorid)

In der Praxis treten an freibewitterten Denkmälern in der Regel mehrere Korrosionsprodukte nebeneinander auf. Während die sich unter atmosphärischen Normalbedingungen vorwiegend bildenden Korrosionsprodukte Zinkoxid und bas. Zinkkarbonat (in variierender Zusammensetzung) die Metalloberfläche passivieren, setzt unter Einwirkung des Schadgases SO₂ zunehmend Sulfatbildung bzw. die Umwandlung der passivierenden Verbindungen zu Zinksulfaten ein. Wie oben gezeigt, können eine größere Zahl stöchiometrisch unterschiedlich zusammengesetzter Sulfate auftreten. Als finales Umwandlungsprodukt tritt basisches hydratisiertes Sulfat auf. Reines und hydratisiertes Zinksulfat wird durch Wasser (Regen, Feuchtigkeit durch Betauung)

Abb. 8. Historische Zinkmatrix (Mitte 19. Jh.), rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Elementverteilung im Metall: Nachweis von intermetallischen Eisen/Zink-Phasen, Blei- und Zinnsegregationen sowie erhöhtem Chloridgehalt; Breite der Einzelbilder: 13 µ

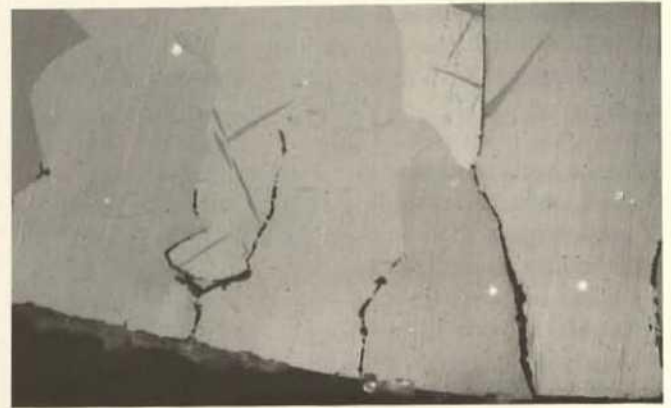
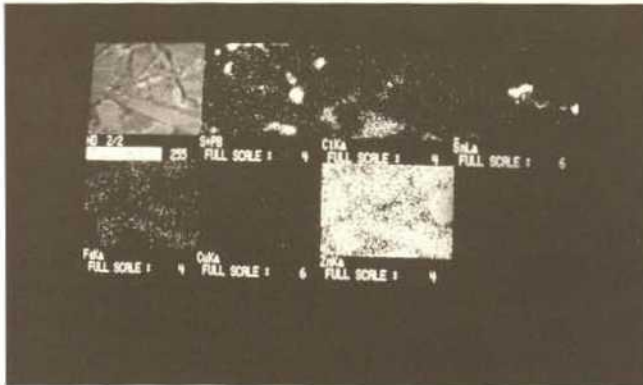


Abb. 9. Fein-zink, künstlich gealtert (31 Tage; 90 °C, 100% Luftfeuchte); Bildbreite 0.56 mm



Abb. 10. Diagramm Ergebnisse Impulsrelaxationsspektroskopie: äquivalenter Abklingkoeffizient bei künstlich gealterten Zinkproben unterschiedlichen Bewitterungs- und Schadenszustands

gelöst. Ein fortgesetzter korrosiver Angriff auf die Metalloberfläche mit Materialverlust ist die Folge. Auch die anderen, oben angeführten Korrosionsprodukte schwächen die oberflächliche Passivschicht. Die Chloride, die sich auch im Inneren der Zinkmatrix nachweisen lassen, sind extrem hygroskopisch und forcieren dadurch weitere Korrosion. Zink bildet unter Schadstoffatmosphäre also nicht – wie Blei, Zinn und auch Bronze – passivierende, die Weiterkorrosion hemmende Oberflächenschichten aus. In historisch mit (in der Regel) bis zu ca. 5% Blei verunreinigtem Zink konnte in Korrosionsnestern Bleisulfat (PbSO₄) nachgewiesen werden.

Bei der restauratorischen Behandlung der Oberfläche eines Zinkdenkmals sollten natürlich denkmalpflegerische, aber nicht minder auch naturwissenschaftlich orientierte Aspekte die konservatorischen Maßnahmen prägen. Wie schon erwähnt, sind bei freibewitterten Denkmälern zwar die physikalischen Eigenschaften des Metalls nicht veränderbar, aber gerade deshalb bereits zur reinen Substanzerhaltung Neubeschichtungen meist unvermeidbar. Speziell hierin unterscheidet sich die Zinkrestaurierung fundamental von Arbeiten an Bronze: Bei ihr wird gerade der passivierenden Patina als Bestandteil der Originaloberfläche Authentizitäts- und Dokumentationscharakter zugesprochen. Die Erhaltung der Patina hat nach aktuellen Restaurierungsmaßstäben bei Bronze höchste Priorität. Bei Zink kann eine prinzipiell erhaltenswerte Patina nicht eindeutig definiert werden: Zinkdenkmäler wurden nie metallstichtig konzipiert; die originale Metalloberfläche war immer nur Träger eines imitierenden Überzugs. Der Erhalt der freiliegenden, gealterten und

somit korrodierten Oberfläche ist deshalb nur durch eine Verbringung der Denkmäler in den geschützten Innenraum denkbar.

Zur Erzielung eines optimalen Haftgrunds ist vor der Applikation eines langzeitbeständigen Beschichtungssystems eine Vorbereitung der Metalloberfläche obligatorisch. Damit die Beschichtung die angestrebte Lebensdauer erreichen kann, muß die Zinkoberfläche nicht nur gereinigt, vollkommen trocken und entfettet vorliegen, sondern darf auch keine Reste an Korrosionsprodukten mehr aufweisen.²³ Anderenfalls verhindern sowohl die Hygroskopizität der Zinksalze und Membraneffekte als auch die schnelle Ausbildung eines wäßrigen Elektrolytfilms unter der Beschichtung sowie die resultierende Unterrostung und Delamination des Bindemittels eine dauerhafte Schutzwirkung der Beschichtung. Bei Zink hat sich unter der Prämisse, einen chemischen Angriff auf das Originalmetall (durch Applikation von Haftvermittlern wie Chromat oder Phosphat) vermeiden zu wollen, bei allen Bindemitteltypen die Strahlung der Oberfläche als beste Vorbehandlungsmaßnahme im Experiment qualifiziert.²⁴ Je nach Strahlgut wird dabei ein kleiner oder größerer Teil der Oberfläche entfernt – ein denkmalpflegerisch-konservatorisches Manko! Der Materialverlust steht jedoch bei einer erwarteten Lebensdauer des Überzugs von mehreren Jahrzehnten in keinem Verhältnis zum korrosiven Abtrag unter Freibewitterung: Dieser beträgt in Industrietmosphäre ca. 10 µ pro Jahr²⁵; bei angenommenen 20 Jahren Lebensdauer einer Beschichtung wären 200 µ Materialverlust durch Strahlung also das tolerierbare Maximum. Werte wie dieser werden jedoch nur bei Verwendung von äußerst aggressiven, harten Strahlmitteln

wie Edelmetalle erreicht (eigene Messungen). Wie bereits gezeigt, sind bei atmosphärischer Bewitterung partiell sogar wesentlich höhere Abtragsraten beobachtet worden (Lochfraßkorrosion). Diese können durch ein intaktes Beschichtungssystem dauerhaft verhindert werden. Zudem ist bei einer künftigen Erneuerung dieses Systems nicht wieder vom gleichen Materialverlust der Oberfläche wie bei der hier dargestellten Erstbehandlung auszugehen, falls nicht wieder bis zur großflächigen Abwitterung des Überzugs gewartet wird.

Repräsentative Untersuchungen zur Beständigkeit technisch angewendeter Beschichtungssysteme auf verzinktem Stahl (Duplexsysteme) wurden publiziert.²⁶ Bindemittel auf Kunststoffbasis wie Acrylate und Epoxidharze zeigten die vielversprechendsten Eigenschaften. Hieran anknüpfend erfolgten Belastungstests von Materialien, die für den Bereich der Konservierung in der Denkmalpflege bereits angewendet werden oder künftig geeignet erscheinen. Bei letzteren handelte es sich primär um Systeme, die speziell für die Beschichtung von Zink bzw. verzinktem Stahl formuliert wurden. Das Verhalten von traditionellen (Öl) und modernen Beschichtungen sowie Kombinationen beider wurden im Labortest untersucht.²⁴ Als Belastungsmethode wurde der sogenannte ΔT -Test angewendet.²⁷ Hierbei werden die beschichteten Probeplatten an kreisförmigen Öffnungen einer Trennwand zwischen zwei unterschiedlich temperierten Wasserreservoirs fixiert. Die Belastung der Proben dauert 14 Tage und geschieht durch den Abbau des eingestellten Temperaturgradienten von 5°C in der Beschichtung sowie durch Kondensationseffekte an der Grenzfläche Beschichtung / Me-

Kurzbezeichnung	Vorbehandlung	Grund- und Zwischenbeschichtung	Deckbeschichtung
SAW	Strahlen	Acrylat, wasserverdünnbar ¹	Acrylat, wasserverdünnbar ¹
BAW	Bürsten	Acrylat, wasserverdünnbar ¹	Acrylat, wasserverdünnbar ¹
SAL	Strahlen	Acrylat, lösemittelhaltig ^{1,2}	Acrylat, lösemittelhaltig ²
BAL	Bürsten	Acrylat, lösemittelhaltig ^{1,2}	Acrylat, lösemittelhaltig ²
SE	Strahlen	2-Komponenten-Epoxidharz ³	2-Komponenten-Polyurethan
BE	Bürsten	2-Komponenten-Epoxidharz ³	2-Komponenten-Polyurethan
SP	Strahlen	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend ^{3,4}	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend
BP	Bürsten	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend ^{3,4}	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend
SAWO	Strahlen	Acrylat, wasserverdünnbar ¹	2 x Standöl
BAWO	Bürsten	Acrylat, wasserverdünnbar ¹	2 x Standöl
SALO	Strahlen	Acrylat, lösemittelhaltig ^{1,2}	2 x Standöl
BALO	Bürsten	Acrylat, lösemittelhaltig ^{1,2}	2 x Standöl
SEO	Strahlen	2-Komponenten-Epoxidharz ³	2 x Standöl
BEO	Bürsten	2-Komponenten-Epoxidharz ³	2 x Standöl
SPO	Strahlen	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend ^{3,4}	2 x Standöl
BPO	Bürsten	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend ^{3,4}	2 x Standöl
SO	Strahlen	Standöl	Standöl
BO	Bürsten	Standöl	Standöl

Tab. 1. Getestete Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 1)

1 Grundbeschichtung mit Phosphatierungszusatz; Zwischenbeschichtung mit Eisenglimmerzusatz

2 PVC/Acrylat-Kombination

3 Keine Zwischenbeschichtung

4 Grundbeschichtung mit Eisenglimmerzusatz

Standöl-Pigmentierung: Titandioxid

Vorbehandlung: S = Neuguß, Strahlen; B = Neuguß, Bürsten

tall. Die meßbare Veränderung des Adhäsionsverhaltens der Beschichtung auf dem Substrat stellt den entscheidenden Qualitätsparameter des Beschichtungssystems dar. Neben Beschichtungen auf neu hergestellten Probekörpern aus Gußzink (Legierungszusammensetzung entsprechend dem Mittel des historisch verwendeten: 97,4% Feinzink, Reinheit 99,995%; 2,0% Blei, 0,6% Zinn) wurden in einem abschließenden Schritt einige ausgewählte Konservierungsüberzüge (Testsieger und -verlierer sowie Wachs und Klarlack) auf korrodiertem Altmaterial getestet. Bei den untersuchten Kunstharzen kann von einem vernachlässigbaren Einfluß der Pigmente und Füllstoffe auf die Eigenschaften der geprüften Bindemittel ausgegangen werden.²⁸

Bei den in den Tabellen 1-6 aufgeführten Kurzbezeichnungen der Beschichtungssysteme steht das Kürzel *S* für eine gestrahlte neue, *B* für eine gebürstete neue Oberfläche, *K* für eine korrodierte, unbehandelte Altoberfläche sowie *SK* (Tab. 3, unterstes System) für eine korrodierte, gestrahlte Altoberfläche. Letztere wurde am Beispiel Polystyrenacrylat zum Vergleich einer praktischen Anwendung am historischen Material zum neuen Modellsystem untersucht.

Die Palette der untersuchten Beschichtungssysteme ist nachfolgend zusammengestellt. Die Tabellen 1-3 enthalten alle getesteten Beschichtungssysteme sowie deren Kurzbezeichnung. In den Tabellen 4-6 sind die Testergebnisse wiedergegeben.

Geprüft wurde die Haftfestigkeit vor und nach der ΔT -Belastung mittels Stempelabreißmethode nach DIN EN 24624

Kurzbezeichnung	Grund- und Zwischenbeschichtung	Deckbeschichtung
SO II	Leinöl-Bleimennige-Grundierung und Bleiweiß-Leinölfarbe	1 x Bleiweiß-, 1 x Zinkgrün-Leinölfarbe
SBOB	Polyurethan-Rostversiegelung, lösemittelhaltig (BOB-System) und 2 x Alkydharz ¹	Acrylat, wasserverdünnbar
SPA 48	Paraloid B-48 N (Butylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig ²	Paraloid B-48 N, lösemittelhaltig ²
SPA 67	Paraloid B-67 (Isobutylmethacrylat), lösemittelhaltig ²	Paraloid B-67, lösemittelhaltig ²
SPA 72	Paraloid B-72 (Methylacrylat-Ethylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig ²	Paraloid B-72, lösemittelhaltig ²
SZHE	Zinkstaubhaltiger Epoxidharzester, lösemittelhaltig ³	Acrylat, wasserverdünnbar
SZE	Zinkstaub-Epoxidharzester, lösemittelhaltig ³	Acrylat, wasserverdünnbar

Tab. 2. Getestete Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 2)

- 1 PVC/Alkydharz-Kombination
- 2 Paraloid: Eingetragenes Warenzeichen der Rohm und Haas Company Verarbeitung in 30%-iger Toluol- (B-48N), Siedegrenzbenzin- (B-67) und Toluol-Isopropanollösung (B-72) mit jeweils 0,44% Benzotriazolzusatz
- 3 Keine Zwischenbeschichtung

Vorbereitung: Neuguß, ausschließlich Strahlen (= S)

(Angabe in Megapascal; die Fehlergrenzen geben die Bandbreite mehrerer unabhängiger Messungen an) und visuell das Verhalten der Überzüge während des Tests (nach 3 bzw. 5 Tagen) sowie danach (nach 14 Tagen) im nassen und rückgetrockneten Zustand. Die Kürzel *m* und *g* stehen hierbei für Menge und Größe gebildeter Blasen (Blasengrad nach DIN 53209). Bei gebildeten Blasen reicht die Skala hierbei von 1-5; der Wert 5 gibt den größtmöglichen Grad an. Anschließend an den Stempelabreiß nach Belastung erfolgt die Beurteilung des Bruchbildes. Hierbei sind die schadhafte Schichten und damit die Schwachstellen innerhalb des Beschichtungssystems sowie die jeweilige Art des Bruches angegeben. Daher bedeuten: *A/B*: Adhäsionsbruch zwischen Substrat (Zink) und unterster (1.) Beschichtung; *B*: Kohäsionsbruch in der ersten Beschichtung; *B/C*: Adhäsionsbruch zwischen 1. und 2. Beschichtung; *C*: Kohäsionsbruch in der zweiten Beschichtung usw.; (*D*)/*Y*: Adhäsionsbruch zwischen oberster (hier: 3.) Beschichtung und Klebstoff des Stempels (unerwünschter Effekt). Mischbrüche

Kurzbezeichnung	Grund- und Zwischenbeschichtung	Deckbeschichtung
SPSA	Polystyrenacrylat, wasserverdünnbar	Polystyrenacrylat, wasserverdünnbar
SSIKRAL	SIKA 6630 RAL (aliph. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), lösemittelhaltig	SIKA 6630 RAL, lösemittelhaltig
SSIKDB	SIKA 6630 Primer (aliph. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), Eisenglimmerzusatz, lösemittelhaltig	SIKA 6630 DB (aliph. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), lösemittelhaltig
SAuto	Etch-Primer-Autolackgrundierung; 2-Komponenten-Acrylat-Autolack, lösemittelhaltig ¹	2-Komponenten-Acrylat-Autolack, lösemittelhaltig
KAW	Acrylat, wasserverdünnbar ²	Acrylat, wasserverdünnbar
KO	Standöl	Standöl
KPA 72	Paraloid B-72 (Methylacrylat-Ethylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig ¹	Paraloid B-72, lösemittelhaltig ³
KWachs	Mikrokristallines Wachs	Mikrokristallines Wachs
SKPSA	Polystyrenacrylat, wasserverdünnbar	Polystyrenacrylat, wasserverdünnbar

Tab. 3. Getestete Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 3)

- 1 Je 2 x Grund- und Zwischenbeschichtung
- 2 Grundbeschichtung mit Phosphatierungszusatz; Zwischenbeschichtung mit Eisenglimmerzusatz
- 3 Paraloid: Eingetragenes Warenzeichen der Rohm und Haas Company Verarbeitung in 30%-iger Toluol- (B-48N), Siedegrenzbenzin- (B-67) und Toluol/Isopropanollösung (B-72) mit jeweils 0,44% Benzotriazolzusatz

Standöl-Pigmentierung: Titandioxid

Wachs: Aufgeschmolzen durch Wärme, gelöst in Shellol

Vorbereitung: S = Neuguß, Strahlen; K = Korrodierte, historische Oberfläche ohne Vorbehandlung; SK = Korrodierte, historische Oberfläche, gestrahlt

Kurzbezeichnung	Visuelle Auswertung (während / nach Belastung)			Haftfestigkeit in MPa (vor Belastung)	Haftfestigkeit in MPa (nach Belastung)	Überwiegendes Bruchbild (nach Belastung)	Gitterschnitt nach Rücktrocknung (nach Belastung)	
	nach 3 d	nach 14 d	nach 14 d + 24 h Rücktrocknung				1 h	24 h
SAW	i. O.	m2/g2	Blasen zurückgegangen	5,4 ± 0,4	6,7 ± 0,8	20 B, 30 C, 50 D	0/0	0/0
BAW	i. O.	m2/g2 bes. im Lötbereich	Blasen zurückgegangen	4,2 ± 1,0	3,5 ± 0,5	10 A/B, 30 B, 20 C, 40 D	1/2	1/2
SAL	i. O.	m1/g1 bes. im Lötbereich	Bläschen aufgeplatzt	5,1 ± 0,3	3,2 ± 0	20 C, 80 D	0/0	0/0
BAL	m2/g2	m2/g2 etwas erweicht	Bläschen aufgeplatzt	3,5 ± 0,5	3,2 ± 0,9	70 A/B, 10 C, 20 D	0/1	1/2
SE	i. O.	∅ m2/g2 geringe Schrumpfung	unverändert	3,4 ± 0,3	3,9 ± 0,7	20 B, 40 C, 40 D	1/3	3/5
BE	Blase im Lötbereich	∅ m3/g1 geringe Schrumpfung	unverändert	4,4 ± 1,0	3,9 ± 0,5	100 B	1/3	4/5
SP	i. O.	i. O.	i. O., glänzend, hart	4,2 ± 0,5	3,3 ± 0,2	100 B	1/1	1/1
BP	m3/g3	m4/g4	m4/g4, glänzend, hart	3,2 ± 0	2,6 ± 0,5	70 A/B, 30 B	5	5
SO	m2/g3 (nach 5d)	m3/g5 Blasen bis zum Zink	leicht geschrumpft	1,9 ± 0,5	0	100 A/B	5 (A/B)	5 (A/B)
BO	m2/g2 (nach 5d)	m5/g4 Blasen bis zum Zink	leicht geschrumpft	1,3 ± 0,4	0	100 A/B	5 (A/B)	5 (A/B)

Tab. 4. Auswertung der ΔT -getesteten Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 1) ohne Kunstharz / Öl-Kombinationen

Kurzbezeichnung	Visuelle Auswertung (während / nach Belastung)			Haftfestigkeit in MP (vor Belastung)	Haftfestigkeit in MPa (nach Belastung)	Überwiegendes Bruchbild (nach Belastung)	Gitterschnitt Gt nach Rücktrocknung (nach Belastung)	
	nach 3 d	nach 14 d	nach 14 d + 24 h Rücktrocknung				1 h	24 h
SO II	Risse in Pinselfurchen	ausgelaugt, gebleicht, m5/g3	ausgebleicht kreidend, Blasen zurückgegangen	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,2	20 B, 80 D	1/5 (B)	5 (B)
SBOB	i. O.	weich, m3/g2	Blasen etwas zurückgegangen	2,6 ± 0,4	1,7 ± 0,4	10 A/B, 90 B/C	1/1	2/4 (B)
SPA 48	m2/g3	vollkommen weiß, fleckig, m2/g5	weiß, hart, Blasen z.T. eingezogen	4,5 ± 1,4	3,4 ± 1,0	100 B	0/5 (B/B)	4/5 (B/B)
SPA 67	m4/g3	weißlich angelaufen, m5/g4	hart, z.T. rissig, stark blasig	2,1 ± 0,3	1,3 ± 0,4	100 A/B (Korrosion)	4/5 (A/B)	5 (A/B)
SPA 72	i. O.	weißlich angelaufen m4/g4	hart, Blasen etwas zurückgegangen, z.T. geplatzt	5,6 ± 0,7	2,5 ± 0,3	100 A/B	2/5 (A/B)	3/5 (A/B)
SZHE	m3/g3	weich, etwas heller, m3/g5	Blasen etwas zurückgegangen	1,8 ± 0,4	2,0 ± 0,4	100 B	2/3	4/5 (B)
SZE	m2/g4	weich, etwas heller, m5/g4	Blasen z.T. aufgeplatzt	2,9 ± 0,8	1,8 ± 0,7	100 B	1/2	2/5 (B/C)

Tab. 5. Auswertung der ΔT -getesteten Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 2)

werden durch deren prozentuale Angabe charakterisiert. A/B-Brüche sind generell ein starkes Negativkriterium für die Beständigkeit eines Überzugs.

Ebenfalls nach Belastung ausgeführt wurde der Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409. Die Prüfung wird zusätzlich dadurch verschärft, daß nach Ausführung der beiden rechtwinkligen Schnittserien und der ersten Beurteilung des Verhaltens der Beschichtung ein Klebeband auf die geschnittene Fläche aufgeklebt und ruckartig abgerissen wird. In den Tabellen sind deshalb zwei Gt-Werte vorhanden; vor bzw. nach Klebebandabriß (links bzw. rechts). Der Gt-Wert wird zwischen 0 und 5 angegeben (0 = sehr gut; 5 = sehr schlecht). Nur die Werte 0 und 1 sind für die hier zur Zinkkonservierung benötigten Beschichtungen akzeptabel. Liefert der Gitterschnitt bereits ohne Klebebandabriß ein schlechtes Ergebnis, ist auf die nachfolgende Prüfung verzichtet worden. Bei schlechten Gitterschnitt-Kennwerten wird außerdem in Analogie zur Haftfestigkeitsmessung das Bruchbild zur Charakterisierung der Schwachstelle des Systems angegeben.

Verzichtet wurde auf die Darstellung der Ergebnisse der Beschichtungen mit der Kombination Kunstharz / Öldeckschicht, da diese sich durchweg extrem schlecht verhalten haben. Bei der Gitterschnittprüfung erfolgte in allen Fällen eine Ablösung an der Grenze Kunstharz / Öl (jeweils Wert 5 / Adhäsionsbruch; Ausnahme BPO: dort entsprechende Ablösung an der Grenze Zink / Polyurethan). Dieses Ergebnis ist vom Substrat Zink unabhängig.

In Tabelle 1 sind als Oberflächenbehandlung Strahlen und Bürsten angegeben. Auf die Ausführung dieser beiden Varianten wurde bei den in Tabelle 2 und 3 angegebenen Beschich-

tungssystemen verzichtet, da sich nach Abschluß der ersten Versuchsserie die Strahlung der Oberfläche als durchweg positiver für die Adhäsion der Beschichtung herausgestellt hatte.

Die Ergebnisse der ΔT -Untersuchungen lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen:

Bei der Betrachtung der Ergebnistabellen 4 und 5 zeigen nur die Acrylatbeschichtungen (sowohl wasserverdünnbar als auch lösemittelhaltig) bei der Gitterschnittprüfung zufriedenstellendes Verhalten (Werte 0-1, nach Klebebandabriß teilweise 2). Die Haftfestigkeit des Systems SAW nimmt nach Belastung im Gegensatz zu den meisten anderen Systemen sogar leicht zu und weist den mit Abstand höchsten Wert aller untersuchten Systeme auf. Obwohl bei Acrylat gestrahltes als auch mechanisch gebürstetes Substrat prinzipiell geeignet ist, sind nur die Kennwerte nach Strahlung optimal. Überhaupt lieferte eine gestrahlte Oberfläche als Haftgrund durchweg die besseren Adhäsionsergebnisse, so daß auf eine weitere Verfolgung der Behandlungsalternative Bürsten nach der Prüfung der in Tabelle 1 dargestellten Systeme verzichtet werden konnte. Unter allen in den Tabellen 1-3 beschriebenen Beschichtungssystemen (unter System muß immer der Konservierungsüberzug in Kombination mit der Vorbereitung des Haftgrundes verstanden werden) kann nur noch das Beschichtungssystem SP, also eine Polyurethanbeschichtung auf gestrahlter Oberfläche, mit den Acrylaten konkurrieren. Reine Ölsysteme versagen völlig, auch die Kombination Kunstharz / Öldeckschicht verhält sich – wie bereits erwähnt – indiskutabel schlecht. Interessant auch die reinen A/B-Brüche (Negativkriterium) der in der Restaurierung häufig verwendeten Paraloid B72-Beschichtung.

Kurzbezeichnung	Visuelle Auswertung (während / nach Belastung)			Haftfestigkeit in MPa (vor Belastung)	Haftfestigkeit in MPa (nach Belastung)	Überwiegendes Bruchbild (nach Belastung)	Gitterschnitt Gt (nach Belastung)	
	nach 5 d	nach 14 d	nach 14 d + 24 h Rücktrocknung				naß	nach 24 h Rücktrocknung
SPSA	m4/g4	m5/g4	Blasen bleiben nach Trocknen erhalten	2,5	1,7	10 A/B, 90 D	1/4	1/3
SSIKRAL	i. O.	etwas ausgelaugt, matt, kratzbar, m4/g1	feine Bläschen völlig geschrumpft	1,7	1,5	20 B, 80 D	0/0-1	0/3 (B)
SSIKDB	i. O.	etwas ausgelaugt, matt, kratzbar, m4/g1	feine Bläschen völlig geschrumpft	1,5	1,3	100 B	0/1	0/3 (B)
SAuto	i. O.	einzelne, sehr große Blasen, m3/>g5	hochglänzend	3,7	1,3	100 A/B	0/5 (D, C)	0/5 (B)
KAW	i. O.	m3/g2	Blasen stark zurückgegangen	2,2	1,9	100 A/B	0/4 (A/B)	1/4 (A/B)
KO	m3/g3	erweicht, kratzbar, leicht geschrumpft, m3/g4	Blasen leicht zurückgegangen	1,2	2,3	100 A/B	0-1/5 (C/D)	0/2
KPA 72	i. O.	etwas geschrumpft, hart, leicht milchig	Farbe uneinheitlich, etwas milchig	2,7	3,9	100 A/B	0/4	1/2
KWachs	i. O.	i. O.	Farbe uneinheitlich	1,0	1,1	100 A/B	0/1	0/1
SKPSA	m4/g3	ganze Probe wie Gänsehaut, m5/g3	Blasen leicht zurückgegangen, Gänsehaut bleibt	3,3	3,0	20 A/B, 80 B	1/2	1/2

Tab. 6. Auswertung der ΔT -getesteten Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 3)

<p>Bindemittel Acrylat: Benzotriazol Benzotriazol + Guanidincarbonat Cyclohexylamincarbonat [R₄N]Hg₂Cl₅ (R = Methyl- sowie Ethyl-) Dithiooxamide 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol („Bismuthiol I“) n-Butyl-Thioglycolat 6-Trihydroxyhexyl-Trithioglycolat</p>
<p>Incralac (<i>Bindemittel</i>: Paraloid B44 + Benzotriazol)</p>
<p>Adrox 3403 (Wachsähnliches <i>Bindemittel</i> + Inhibitor)</p>

Tab. 7. Mögliche Korrosionsinhibitoren für Zinkoberflächen

Die in Tabelle 3 und 6 präsentierten Beschichtungen sollen nachfolgend etwas differenzierter betrachtet werden. Bei den wiederum auf gestrahltem Neuguß aufgetragenen Kunstharzen verhalten sich die SSIKRAL/..DB-Systeme (aliph. Urethan-Alkydharze, Acrylatanteil) ebenfalls sehr positiv, wenn auch die Haftfestigkeit im Vergleich zu den vorher erwähnten Acrylaten und dem SP-System gering ist. Die Tatsache, daß Alkydbestandteile im Konservierungssystem vorhanden sind, scheint bei den modernen, entsprechend modifizierten Komponenten kein Manko (Zinkseifenbildung) mehr darzustellen. Zu beachten ist eine weitere Einschränkung dieses Systems: Die Beschichtungen bleiben wochenlang nach dem Auftrag weich und somit gegen mechanischen Druck empfindlich. Das ebenfalls untersuchte Polystyrenacrylat und die in der Kfz-Branche verwendeten Acrylate disqualifizierten sich im ΔT-Test durch die auftretende, sehr große Blasenbildung.

Um restauratorische Eingriffe an der Originaloberfläche so gering wie möglich zu halten, wird eine Beschichtung der zwar gereinigten und weitgehend durch Wasserbehandlung entsalzten, nicht jedoch völlig freigelegten Oberfläche diskutiert. Prinzipiell muß diese Art der Substratvorbereitung jedoch als unzureichend im Vergleich zur bislang versuchten Präparation eines optimalen Haftgrunds herausgestellt werden. Stellvertretend für alle auf gestrahlter Oberfläche untersuchten Systeme wurden die beiden Beschichtungen mit äußerst konträrem Verhalten auf historischer, korrodierter Oberfläche (gereinigt) getestet: Acrylat als Testsieger sowie das Standölsystem mit äußerst schlechtem Verhalten. Daneben wurden Paraloid B72 und ein mikrokristallines Wachs als metallische Varianten in den Test mit einbezogen. Allen Beschichtungen sind nach ΔT-Belastung komplette A/B-Brüche gemein (Stempelabreißmethode; Negativkriterium!). Speziell Acrylat zeigt somit wesentlich schlechtere Adhäsionseigenschaften als auf gestrahlter Oberfläche. Interessanterweise gleichen sich die Eigenschaften der drei Systeme, die bereits auf vorbehandelter Oberfläche untersucht wurden und sich dort different verhalten, weitgehend an (mikrokristallines Wachs muß aufgrund seiner unterschiedlichen Stoffcharakteristika separat betrachtet werden). Wesentlich positiver als auf präparierter Oberfläche verhalten sich bei der Gitterschnittprüfung Paraloid B72 und insbesondere Öl; bei beiden nimmt auch die Haftfestigkeit durch die Belastung zu und liegt über den Endwerten nach Strahlung und Belastung. Überraschenderweise das beste Adhäsionsverhalten zeigt Wachs – trotzdem muß hier von einem schnelleren Materialabtrag als bei den mehrkomponentigen Kunstharzsystemen ausgegangen werden. Bei regelmäßiger Wartung stellt dieses Konservierungsma-

terial trotzdem – wie auch bei Bronze – eine wirkungsvolle Alternative zum Schutz der patinierten Originaloberfläche dar, insbesondere auch, da es bereits durch den natürlichen atmosphärischen Abbau als (weitgehend) reversibel bezeichnet werden kann. Reversibilität bei durch Alterung chemisch modifizierten Schutzüberzügen ist ansonsten – auch bei den in diesem Test eingesetzten Materialien – eine kaum erzielbare Stoffeigenschaft. Auch Trübungen müssen bei den metallischen Überzügen im Laufe der Standzeit generell in Kauf genommen werden. Zur Verdeutlichung sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Adhäsionsvermögen der Beschichtungen auf korrodierter Oberfläche keinesfalls mit jenem der positiv getesteten Kunstharze auf gestrahlter Oberfläche konkurrieren kann!

Am Beispiel Polystyrenacrylat konnte das Adhäsionsverhalten eines Überzugs auf gestrahltem Neuguß sowie auf ebenso behandeltem Altmaterial verglichen werden, um einen Eindruck über den Praxisbezug der Untersuchungen an Modellsystemen zu gewinnen (Systeme SPSA und SKPSA). Die Ergebnisse zeigen – im Rahmen erweiterter Toleranz – gute Übereinstimmung. Die Beschichtung entwickelt auf historischem Substrat sogar leicht positivere Eigenschaften als am Modellsystem. Die präsentierten Ergebnisse besitzen somit Gültigkeit auch für die Anwendung am historischen Denkmal.

V. Ausblick

Pigmentierte Beschichtungssysteme zur Konservierung von Denkmälern aus Zink wurden mit zum Teil sehr positiven Ergebnissen für moderne Kunstharze getestet. Die Pigmentierung kann dabei problemlos dem originalen Erscheinungsbild bzw. derjenigen der Originalfassung entsprechen. Daneben konnte gezeigt werden, daß es mit Einschränkungen möglich ist, auch eine korrodierte, nicht freigelegte Oberfläche metallisch zu beschichten. Im Gegensatz zu Konservierungsmaßnahmen an mechanisch vorbereiteten Flächen müssen jedoch Einschränkungen an Lebensdauer, Reversibilität und Effizienz des Konservierungsüberzugs in Kauf genommen werden. Wünschenswert wären Alternativen, die es ermöglichen, korrodierte Zinkoberflächen unter erhaltenswerten Schichten wie z. B. Fassungen oder einer galvanischen Verkupferung zu stabilisieren und damit als Bestandteil bzw. Umwandlungsprodukt der Oberfläche als solche zu erhalten. Nötig sind hierzu Verfahren, die selektiv die Weiterkorrosion des Zinks verlangsamen und zu einer Passivierung der reaktiven Metalloberfläche beitragen. Im Prinzip kann dies durch die Anwendung von Korrosionsinhibitoren erreicht werden. Erfolgversprechende Produkte hierzu – konzipiert speziell für Zinkoberflächen – wurden recherchiert und synthetisiert.²⁹ Sie sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die momentanen Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Bestimmung der inhibierenden Wirkung dieser Substanzen im Verbund Zinksubstrat/Inhibitor/Bindemittel: Entsprechend präparierte Proben werden schnellbewittert (Salznebelprüfetest) und mittels den bereits beschriebenen Auswerteverfahren im Vergleich zu Referenzproben und relativ zueinander charakterisiert. Als Bindemittel kommt das im ΔT-Belastungstest für Zinkoberflächen bereits bewährte Acrylat zum Einsatz. Zusätzlich sollen zum exakten Monitoring des Inhibitoreinflusses lokale Änderungen der Korrosionspotentiale an der (hierfür relevanten) Grenzfläche Metall / Beschichtung mittels Kelvinsonde³⁰ bestimmt werden. Die Ergebnisse werden in Kürze publiziert.³¹

VI. Literatur

- 1 *Jahresbericht 1996: Deutsche Bundesstiftung Umwelt-Forschungsprojekt AZ 01120: Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn*. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg 1997
- 2 PETER MOTTNER, *Der aktuelle Wissensstand zur Korrosion und Restaurierung / Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zinn und Zink – Eine Dokumentation*. Bayer. Landesamt für Denkmalpflege, Zentrallabor, München 1993
- 3 HANNAH LANE, *Some Comparisons of Lead Conservation Methods, including Consolidative Reduction*, in: E.A. Slater/N.H. Tennant (Hrsg.), *The Conservation & Restoration of Metals*, Scottish Society for Conservation & Restoration, Edinburgh 1979, Ausgabe 1988, S. 48
- 4 DIETER HETT, *Die Restaurierung des klassizistischen Bleischmuckes der bischöflichen Residenz in Passau*, Arbeitsblätter für Restauratoren, 2, 1978 Gruppe 2, S. 103
- 5 ANDREW NAYLOR, *Naylor Conservation – Recent Work of a Specialist Conservation Service*, in: *Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in open-air Exposure*; Symposium Paris 1986, ICCROM, Rome 1987, S. 235
- 6 Landbauamt Rosenheim (Hrsg.), *Wasserspiele Herrenchiemsee*, Bayerische Verwaltung der staatl. Schlösser, Gärten und Seen 1994
- 7 WILLIAM MOUREY/E. CZERWINSKI, *Essais comparatifs de revêtements protecteurs utilisés en conservation et restauration des métaux*, in: *Preprints 10th Triennial Meeting Washington, D.C., USA*, ICOM Committee for Conservation, Paris 1993, S. 779
- 8 *Jahresbericht 1993: Deutsche Bundesstiftung Umwelt-Forschungsprojekt AZ 01120: Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege 1994
- 9 *Jahresbericht 1994: Deutsche Bundesstiftung Umwelt-Forschungsprojekt AZ 01120: Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg 1995
- 10 *Jahresbericht 1995: Deutsche Bundesstiftung Umwelt-Forschungsprojekt AZ 01120: Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg 1996
- 11 FRIEDRICH KOBLER, *Über Zink*, Anzeiger des Germanischen Nationalmuseums 1995, S. 228
- 12 PHOEBE DENT WEIL, *Problems in the Conservation of Zinc Sculpture in outdoor Exposure*, in: *Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in open-air Exposure*, Symposium Paris 1986, ICCROM, Rom 1987, S. 157
- 13 JOSEF RIEDERER, *Corrosion Damage to Zinc Sculptures in Germany*, *European Cultural Heritage Newsletter on Research* 1-4, 1993, S. 75
- 14 JOSEF RIEDERER, *Schäden an Zinkskulpturen im Freien*, in: *Restauro*, 4, 1994, S. 236
- 15 CAROL A. GRISSOM, *The Conservation of outdoor Zinc Sculpture*, in: D.A. Scott/J. Podany/B.B. Considine (Hrsg.), *Ancient and Historic Metals*, Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute November 1991, The Getty Conservation Institute 1994, S. 279
- 16 KNUD HOLM, *Production and Restoration of Nineteenth-century Zinc Sculpture in Denmark*, in: Scott (wie Anm. 15), S. 239
- 17 PETER MOTTNER/JÖRG FREITAG/HEIDRUN BRÜCKNER, *Condition and Conservation of Nineteenth Century Outdoor Zinc Sculptures*, in: J. Heuman (Hrsg.), *From Marble to Chocolate. The Conservation of Modern Sculpture*, Archetype Publications, London (1995), S. 39
- 18 PETER MOTTNER/HEIDRUN BRÜCKNER/JÖRG FREITAG, *Conservation of Cast Zinc Sculptures in Outdoor Exposure*, in: I.D. MacLeod/S.L. Pennec/L. Robbiola (Hrsg.), *Metal 95, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Semur en Auxois, James and James, London 1997, S. 251
- 19 JÖRG FREITAG/PETER MOTTNER/WOLF-DIETER KAISER, *Denkmäler aus Zinkguß, Herstellungsverfahren und Formen der Korrosion*, in: *Restauro*, 2, 1997, S. 104
- 20 JÖRG FREITAG, *Zink – Zur Technologie seiner Herstellung und Verwendung als Gußwerkstoff im 19. Jahrhundert*. – SABINE HIERATH, *Künstlerischer Zinkguß im 19. Jahrhundert in Potsdam*, in: *Ausstellungskatalog „Material und Möglichkeit – Zinkguß des 19. Jahrhunderts in Potsdam“*, Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg 1997
- 21 GIOVANNA MOCCI, *Die Restaurierung der Fassung auf Zinkguß*, in: *Ausstellungskatalog (wie Anm. 20)*
- 22 *Jahresbericht 1997: Deutsche Bundesstiftung Umwelt-Forschungsprojekt AZ 01120: Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg 1998
- 23 WOLF-DIETER KAISER/WOLF-DIETER SCHULZ, *Anstriche auf Zink (I) – Stand, Probleme, Tendenzen*, in: *Ind.-Lackierbetrieb* 12, 1986, S. 495
- 24 PETER MOTTNER/JÖRG FREITAG/WOLF-DIETER KAISER, *Denkmäler aus Zinkguß, Konservierende Beschichtungen im Labortest*, in: *Restauro*, 3, 1997, S. 166
- 25 UDO PETERS, *Korrosionsschutz durch organische Beschichtung*, München/Wien 1994
- 26 WOLF-DIETER KAISER/WOLF-DIETER SCHULZ, *Anstriche auf Zink (II) – Untersuchungen zur Haftfestigkeit in Abhängigkeit von Vorbehandlung und Anstrichstoff-Bindemittel*, in: *Ind.-Lackierbetrieb* 1, 1987, S. 11
- 27 Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V. (AGK), *AGK-Arbeitsblatt B1*, Januar 1987, *Werkstoffe und Korrosion*, 38, 1987, S. 135
- 28 DIETMAR MEYER/WOLF-DIETER KAISER/WOLF-DIETER SCHULZ, *Beschichtungen auf Zink – Mögliche Einflüsse von Pigmenten und Füllstoffen*, in: *Farbe + Lack*, 5, 1995, S. 448
- 29 C.A. WITT, *Korrosionsinhibitoren für Aluminium, Blei, Kupfer und Zink*, Düsseldorf 1991
- 30 MARTIN STRATMANN/H. STRECKEL/R. FESER, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Delamination von Polymerbeschichtungen*, in: *Farbe + Lack*, 1, 1991, S. 9
- 31 Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege zur *Zinkkonservierung*, Bd. 98 (Erscheinungstermin 1999)

Die präsentierten Arbeiten wurden gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, im Rahmen des Forschungsprojektes „Konservierung von Denkmälern aus Blei, Zink und Zinn“. Ausgeführt wurden sie am Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege und in der Abteilung Restaurierung der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg in Potsdam-Sanssouci. Die Prüfung der Beschichtungssysteme erfolgte am Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH.

Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Autor