

# Metal Restoration



# Metallrestaurierung

ICOMOS · HEFTE DES DEUTSCHEN NATIONALKOMITEES XXIX  
ICOMOS · JOURNALS OF THE GERMAN NATIONAL COMMITTEE XXIX  
ICOMOS · CAHIERS DU COMITÉ NATIONAL ALLEMAND XXIX



Martin Mach (Hrsg.)

# Metallrestaurierung / Metal Restoration

Martin Mach (Hrsg.)

## METALLRESTAURIERUNG METAL RESTORATION

Edited by Martin Mach, University of Applied Sciences, Technikum Wien, Vienna, Austria

Published by Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden, Germany

© 2010 Deutscher Fachschriften-Verlag



INTERNATIONAL COUNCIL ON MONUMENTS AND SITES  
CONSEIL INTERNATIONAL DES MONUMENTS ET DES SITES  
CONSEJO INTERNACIONAL DE MONUMENTOS Y SITIOS  
МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОВЕТ ПО ВОПРОСАМ ПАМЯТНИКОВ И ДОСТОПРИМЕЧАТЕЛЬНЫХ МЕСТ

Martin Mach (Hrsg.)

# METALLRESTAURIERUNG METAL RESTORATION

**Internationale Tagung zur Metallrestaurierung  
veranstaltet vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und vom  
Deutschen Nationalkomitee von ICOMOS  
München 23.–25. Oktober 1997**

*International Conference on Metal Restoration  
organized by the Bavarian State Conservation Office and the  
German National Committee of ICOMOS  
Munich 23–25 October 1997*

**ICOMOS**  
**DEUTSCHES NATIONALKOMITEE**

Geschäftsstelle:

Bayer. Landesamt für Denkmalpflege

Postfach 10 02 03 - 80076 München

*Bibliophex*

ICOMOS · HEFTE DES DEUTSCHEN NATIONALKOMITEES XXIX  
ICOMOS · JOURNALS OF THE GERMAN NATIONAL COMMITTEE XXIX  
ICOMOS · CAHIERS DU COMITÉ NATIONAL ALLEMAND XXIX

ICOMOS, Hefte des Deutschen Nationalkomitees  
Herausgegeben vom Nationalkomitee der Bundesrepublik Deutschland  
Präsident Prof. Dr. Michael Petzet  
Vizepräsident Dr. Kai R. Mathieu  
Generalsekretär Dr. Werner von Trützschler  
Geschäftsstelle: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Hofgraben 4, D-80539 München

**Gedruckt mit freundlicher Unterstützung des Bundesministeriums des Innern  
und der Messerschmitt Stiftung**

Umschlagabbildungen

Freiheitsstatue in New York mit Feuerwerk

(Aufnahmen Photographic Archives at the National Gallery of Art, Washington D.C.)

© Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1998

Schriftleitung, Text- und Bildgestaltung: Helga Nora Franz-Duhme

Redaktionelle Mitarbeit: Karlheinz Hemmeter

Gesamtherstellung: Lipp GmbH, Graphische Betriebe, Meglingerstraße 60, 81477 München

Vertrieb: Karl M. Lipp Verlag, Meglingerstraße 60, 81477 München

ISBN: 3-87490-665-5

# Inhalt

## Vorwort/Foreword

## I. Die Umwelteinflüsse

*Stephan Fitz*

Entwicklung der Luftgüte in Deutschland ..... 11

*Christoph Haustein v. Haustenau*

Verkehrsbedingte Immissionen in München ..... 19

*Thomas E. Graedel*

Computer Model Studies of the Atmospheric Corrosion of Copper ..... 23

*Bruno Stöckle, Andreas Krätschmer*

Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze. Ergebnisse aus dem  
UN/ECE-Bewitterungsprogramm ..... 26

*Shigeo Aoki, Sadatoshi Miura, Wataru Kawanabe, Shirou Matuda*

Influence of Air Pollution on the Great Buddha in Kamakura ..... 33

## II. Das Material und seine Konservierung

*Annamaria Giusti, Mauro Matteini*

The Gilded Bronze Paradise Doors by Ghiberti in the Florence Baptistery.  
Scientific Investigation and Problems of Restoration ..... 46

*Viktor Chursin*

The Assessment of the Cast Quality of Monuments on the Basis of the Analysis of the  
Copper Alloy Casting Properties ..... 52

*Tan Derui*

Historische chinesische Bronzeugußtechnologie mit besonderem Schwerpunkt auf der  
Erzeugung zinnreicher Oberflächen ..... 56

*Bernhard Pichler*

Analytical Investigations of Outdoor Bronze Monuments: EUREKA Project EU 316 EUROCORE-COPAL ..... 63

*Dagmar Knotková, Jiri Had, Katerina Kreislová*

Restoration of Copper and Bronze Monuments in Prague. Corrosion Manifestation. Anticorrosion Measures ..... 70

*Hisao Mabuchi*

Study of Bronze Culture in Japan from 3rd Century BC to 9th Century AD in Relation to the Continent  
by Lead Isotope Ratios ..... 76

*Uwe Heithorn*

Firnis und Patina. Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastiken um 1600 ..... 81

*Hannelore Römich, Monika Pilz*

Materialentwicklung für die Bronzekonservierung ..... 85

*Hanns Klewe-Nebenius, Werner Faubel*

Zerstörungsfreie Oberflächenprüfung an atmosphärisch korrodierten Kupfer- und Bronzeobjekten ..... 90

*Martin Mach*

Arbeiten des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Zusammenhang mit Restaurierungen  
von Denkmälern aus Bronze in Bayern und Sachsen ..... 95

<i>Peter Mottner</i>	Denkmäler aus Blei, Zinn und Zink. Materialforschung, Restaurierung, Konservierung .....	100
<b>Farbtafeln III-XVIII</b>		
<b>III. Restaurierungen</b>		
<i>Wu Yongqi</i>	Die Restaurierung der bronzenen Quadrigen des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang .....	130
<i>Mauro Marabelli, Cecilia Bartuli, B. Colombo</i>	The Conservation of Marcus Aurelius' Monument. Technical Studies .....	134
<i>Gábor Buza</i>	Ablauf einer Restaurierung vom Konzept bis zur Wiedereinweihung. Die sieben bronzenen Reiterfiguren vom Millennium-Denkmal in Budapest .....	139
<i>Jan Gullman</i>	The Bronze Sculpture Studies of the Swedish Central Board of National Antiquities .....	146
<i>Georg J. Haber, Maximilian Heimler</i>	Restaurierungsmaßnahmen an Großbronzen des 19. Jahrhunderts .....	150
<i>Wolfgang Conrad</i>	Von Luther bis Lenin. Zu einigen freibewitterten Bronzestatuen in Sachsen-Anhalt vor und nach den Restaurierungen in den Jahren 1991 bis 1997 .....	156
<i>Kerstin Brendel</i>	Der Augustusbrunnen in Augsburg – Maßnahmen an Bronzen im Freien .....	163
<i>Cornelia Höhne</i>	Der Augsburger Merkurbrunnen von Adriaen de Vries. Beobachtungen zu Schäden/Korrosion/Technologie und Restaurierungsmaßnahmen .....	169
<i>Elisabeth Lehr</i>	Die Restaurierung eines Bronzekessels aus dem Jemen. Vorläufige Untersuchungs- und Restaurierungsergebnisse .....	174
<b>IV. Zusammenfassung</b>		
<i>Josef Riederer</i>	Der derzeitige Kenntnisstand bei der Restaurierung von Metalldenkmälern .....	179
<i>Michael Kühenthal</i>	Metallrestaurierung unter denkmalpflegerischen Gesichtspunkten .....	185
Autoren .....		194

## Vorwort

Metallische Werkstoffe genossen in allen Kulturen seit frühester Zeit besondere Wertschätzung, befriedigten extreme Wünsche und haben deshalb die Geschichte der Menschheit in einzigartiger Weise geprägt. Zunächst waren es wohl nur einfache Werkzeuge, sehr bald folgten jedoch legendäre Waffen, kolossale goldschimmernde Statuen und Kultobjekte wie das göttliche Kalb Aarons, die Bronzewagen des ersten chinesischen Kaisers oder das berühmte ehernen Meer im Tempel des Königs Salomon.

Paradoxerweise waren es gerade die hochgeschätzten Langlebigeigenschaften des Grundmaterials, nämlich die mechanische Widerstandsfähigkeit und die Langlebigkeit, welche zur frühzeitigen Zerstörung fast aller größeren Metallobjekte führten: Aus Schwertern wurden Pflüge, aus Glocken Kanonen und später aus Standbildern Geschosshülsen. So entging das Reiterstandbild für Marc Aurel nur knapp dem Schmelztiegel. Auch der spektakuläre Fund eines hier erstmalig beschriebenen, prächtigen Bronzekessels aus dem antiken Jemen ist nur durch eine glückliche Verkettung außergewöhnlicher Umstände zu erklären.

Sehr viel später, mit der weltweit zunehmenden Industrialisierung, kam auf die metallischen Denkmäler eine weitere Gefahr zu: die schleichende Oberflächenzerstörung durch Luftschadstoffe, vor allem durch Schwefeldioxid. Eine Reihe von Beiträgen im vorliegenden Arbeitsheft behandelt deshalb die räumliche Verteilung der Schadstoffe in Deutschland, die Veränderungen der Luftqualität in den letzten Jahrzehnten sowie den Einfluß von Straßenverkehr und Mikroklima. Extreme Schwefeldioxidschäden und die damit verbundene spezielle Restaurierungsproblematik werden ebenfalls eingehend erörtert.

Angemessene wissenschaftliche Bandbreite und ein auf den konkreten Einzelfall bezogenes, umfassendes fachliches Engagement sind im Bereich der Metallrestaurierung weltweit nach wie vor eher Wunschdenken als Realität. Bei der Restaurierung der figürlichen Denkmäler aus Metall im Freien, die den

Schwerpunkt des vorliegenden Arbeitsheftes bilden, äußert sich die methodische Unsicherheit in der besonders ausgeprägten Fixierung auf Einzelfälle: Hier werden kurzfristig alle verfügbaren Ressourcen aktiviert und dann nach Abschluß der Arbeiten wieder auf Null zurückgefahren. Es gibt auch bislang keine umfassende, übergreifende Monographie zur Metallrestaurierung im allgemeinen, auf deren Grundlage sich im Einzelfall der restauratorische Verhaltensrahmen und das Restaurierungsziel begründen ließen. Selbst in den in engem kulturellen Austausch stehenden Ländern Europas haben sich deshalb nationale Restaurierungsphilosophien entwickelt, die nicht immer in Einklang zu bringen sind. Zwar kann kein Zweifel bestehen, daß bestimmte Eingriffe zur Konservierung der Denkmäler erforderlich sind. Die Palette der Verhaltensweisen reicht jedoch von der schlichten Wachskonservierung des vorgefundenen Zustandes bis hin zur vollständigen Freilegung und Neupatinierung des Metalls.

Solange allgemein akzeptierte und allgemein verfügbare Richtlinien fehlen, kommt jedenfalls den internationalen Vortragsveranstaltungen zur Metallrestaurierung, wie auch der Metallrestaurierungstagung in München, besondere Bedeutung zu: Nur durch Veranstaltungen nach Art des Münchner Kongresses sind ein umfassender internationaler Informationsaustausch und langfristig auch ein Verhaltensabgleich möglich.

Dank der Unterstützung von Stiftung Volkswagenwerk, Umweltbundesamt, Deutscher Bundesstiftung Umwelt sowie der Messerschmitt Stiftung war es möglich, einen kontinuierlich arbeitenden Forschungs- und Restaurierungsschwerpunkt Metall beim Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege einzurichten und die aufwendige Restaurierung der Augsburger Renaissance-Brunnen in Angriff zu nehmen. Der regelmäßige internationale Erfahrungsaustausch, z. B. im Rahmen des Forschungsprojekts COPAL, ist hier mittlerweile zur Selbstverständlichkeit geworden.

Michael Petzet



Augsburg, Augustusbrunnen; photographische Aufnahme um 1920, die Bronzen im Farbton der Originallegierung eingefärbt

# Foreword

## Entwicklung der Luftgüte in Deutschland

Metal has been a greatly valued material in all cultures from the earliest times. Satisfying exceptional needs, it has shaped the course of human history in a unique way. Initially used probably to make simple tools, metal soon became the material favoured for weapons that have become legendary, for colossal statues of shining gold and for such cult objects as Aaron's Calf of Gold, the bronze chariot of the first Emperor of China and the renowned sea of brass in the Temple of Solomon.

Paradoxically, it was precisely the qualities that made metal so highly prized – its capacity for withstanding mechanical wear and its durability in general – that led to the early destruction of almost all large-scale objects made from it. Swords were melted down to become ploughs, for example, bells to become cannons and, later, statues to become projectiles. Even the famous equestrian statue of Marcus Aurelius only narrowly escaped destruction in this way. Likewise, the sensational discovery in the Yemen of an antique bronze cauldron, described in this publication for the first time, can be explained solely as the result of a set of exceptionally fortunate circumstances.

In the industrial age metal monuments have been exposed to a new threat: the gradual erosion of their surfaces by air pollutants, especially sulphur dioxide. A number of contributions to the present publication therefore address the distribution of such pollutants within Germany, the changes in the quality of air over the past few decades and the effect of traffic and microclimates. Cases of extreme damage caused by sulphur dioxide, and the particular problems they pose for restorers, are likewise dealt with here in detail.

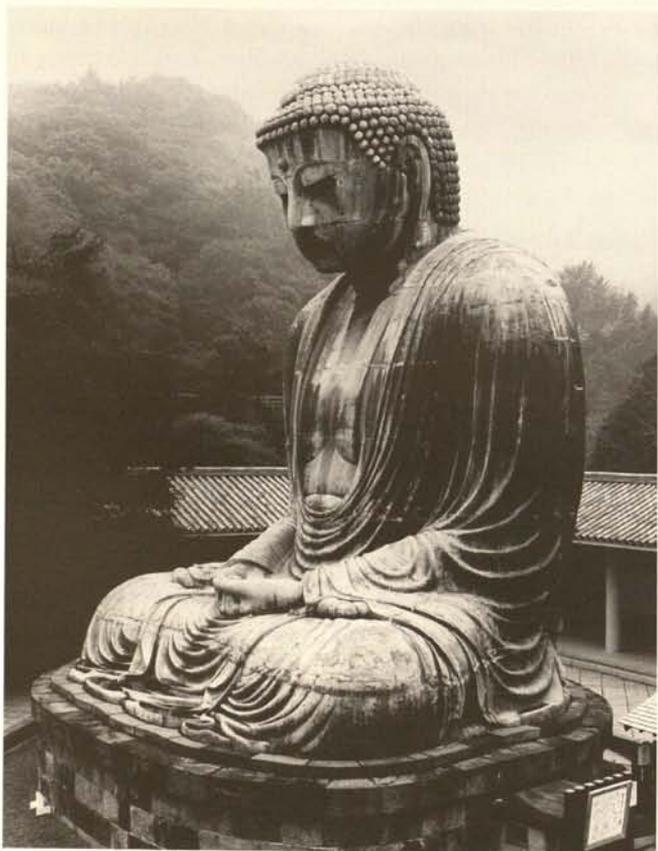
Suitably wide-ranging scientific foundations for the restoration of metal objects worldwide, and extensive expert commitment at the level of concrete examples, remain the subject of wishful thinking. Methodological uncertainty becomes apparent in the restoration of figurative open-air monuments, which form

the focus of the present publication: there is an almost exclusive concentration on the individual case, for which all available resources usually have to be drawn on at short notice, only to be relinquished again afterwards. A comprehensive account of the restoration of metal objects in general does not exist, so there is no basis for decisions relating to the concepts and aims underlying each individual conservation or restoration. Even within Europe, whose countries are not so very different culturally, some nations have therefore developed their own philosophies of metal restoration. Yet these cannot always be reconciled with one another. No one doubts that measures to conserve metal objects are essential, but approaches run the gamut from simply conserving the existing state under a layer of wax to completely uncovering the surface of the metal and giving it a new patina. The lack of generally accepted and readily available guidelines for the restoration of metal objects renders the role of international conferences particularly significant. Only by means of conventions like that held in Munich can a comprehensive exchange of information take place at an international level and, in the long run, a measure of agreement on procedures be reached.

Assistance from the Volkswagen Foundation, Umweltbundesamt (the German Federal Environment Office) and Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Federal Foundation for the Environment), along with support from the Messerschmitt Foundation, has enabled the Bavarian State Conservation Office to set up a special department devoted to continuous research into, and restoration of, metal objects. Among the work that has been undertaken is the complex restoration of the Renaissance fountains in Augsburg. Regular exchange of information on the subject of metal restoration – for instance, within the framework of the COPAL research project – has become a matter of course at the Bavarian State Conservation Office.

Michael Petzet

## I. Die Umwelteinflüsse



## Entwicklung der Luftgüte in Deutschland

### Abstract

*The development of main air pollutants, such as sulphur dioxide, nitrogen dioxide, ozone and particulate matter in Germany within a time scale of approximately the last 20 years is presented and discussed. Sulphur dioxide, where continuous measurements date back until the early 70ies, has reached even in industrial areas low pollution levels meanwhile. Whereas for nitrogen dioxide, which main source has to be attributed to traffic, only a slight reduction can be detected. There is a stagnation, sometimes slight rises in the ozone levels to be observed. Particle deposition has reduced in a comparable portion as sulphur dioxide.*

### Die Luft und ihre Verunreinigungen

Über viele Jahrhunderte hinweg, von Empedokles gedanklich formuliert, galt die Luft als eines der vier Urelemente. Damit wurde die Bedeutung dieses Mediums für alles Irdische hervorgehoben, gleichzeitig jedoch deren Unteilbarkeit ausgedrückt. Mit der Entstehung der modernen Chemie, genauer gesagt seit der Entdeckung des Stickstoffs und Sauerstoffs Ende des 18. Jahrhunderts und den ersten Versuchen zur Luftanalyse durch Cavendish (1789),<sup>1</sup> ist die Luft als ein Gasgemisch bekannt, welches sogar Flüssigkeitströpfchen (Aerosole) oder Festkörperteilchen (Partikel) enthalten kann.

Wir wissen, daß die Zusammensetzung der Luft als Folge natürlicher Einflüsse Schwankungen unterliegt und daß es regionale Unterschiede gibt. Es ist auch bekannt, daß der Mensch, Tiere und Pflanzen, wie wir sie heute auf der Erde vorfinden, das Ergebnis einer langen Evolution sind, die sich stets an die veränderten Umgebungsbedingungen – auch die der Luft – anzupassen vermocht hatten. Doch auch die unbelebte, natürliche Umwelt ist in einem Prozeß begriffen, der aus der Wechselwirkung mit den jeweiligen Umweltbedingungen entspringt. Dessen Veränderungen allerdings erfolgen, wie die Genese von Mineralen, Gesteinen oder deren Formationen zeigen, außerordentlich langsam – sie finden in geologischen Zeiträumen statt.

Weil Stickstoff, Sauerstoff und Argon mehr als 99,9% der Luftbestandteile ausmachen, war man sich früher nicht der Tragweite der Einflüsse bewußt, die auch geringe Mengen, also Spurenstoffe, bewirken können. Das Quellenstudium zeigt zwar, daß bereits in der Antike so etwas wie Rauchgasschäden bekannt waren und daß man sich darüber Gedanken gemacht hatte, wie bestimmte Schäden einzudämmen sind.<sup>2</sup> Lange Zeit war man jedoch davon überzeugt, daß Verunreinigungen der Luft lediglich ein lokales Problem sind und daß negative Auswirkungen nur durch lokale Maßnahmen zu regeln sind. Die Antworten auf erste auftretende Probleme waren in der Regel daher keine echten Minderungen von Emissionen, sondern lediglich deren gleichmäßigere Verteilung. So wurde noch vor wenigen Jahren bei Punktquellen mit der als Politik der hohen Schornsteine be-

zeichneten Maßnahme, die eigentliche Quelle für Schäden nicht beseitigt, sondern durch entsprechende Verdünnung die lokale Belastung vermindert: Auf Kosten eines allgemeinen Anstiegs der Belastungen in bisher schadstoffarmen Regionen.

### Die Erfassung von Luftverunreinigungen

Abgesehen von regional und zeitlich begrenzten Untersuchungen der Luftqualität, welchen seinerzeit auch begrenzte Meßinstrumentarien zur Verfügung standen, beginnt eine systematische und kontinuierliche Erfassung der Luftqualität erst in den 50er Jahren. Zunächst in den Vereinigten Staaten, dann auch in Deutschland. Die Meßverfahren der Komponenten, welche als luftverunreinigende Stoffe bezeichnet werden, war noch nicht sehr fortgeschritten. Am weitesten entwickelt waren die Verfahren für die Bestimmung des Schwefeldioxids. Weit weniger entwickelt oder harmonisiert (d. h. vergleichbar) waren Meßmethoden für die Stickstoffoxide oder Ozon. Für einige der als besonders stark schädigend, allerdings nur in sehr geringen Konzentrationen auftretenden Stoffe, wie z. B. die Salpetersäure, gibt es bis heute kaum kontinuierlich arbeitende preisgünstige Meßverfahren.

Wenn im Nachfolgenden über eine Entwicklung – hier die der Luftgüte in Deutschland – zu sprechen sein wird, dann ist es notwendig das Koordinatensystem festzulegen, in dem wir uns bewegen werden. So ist es bedeutsam zu wissen, welche Parameter grundsätzlich betrachtet werden und in welchen Bereichen einer Gütebetrachtung sich der Wertemaßstab, ob gut oder schlecht, bewegt. Selbstverständlich ist bei der Darstellung einer Entwicklung die Zeitdimension ein weiterer entscheidender Parameter.

Von welchen Stoffen sprechen wir im Zusammenhang mit Schäden an Metalloberflächen? Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Ozon und Staub sind Luftschadstoffe, welche in relativ hohen Konzentrationen vorkommen, deren Korrosionsrelevanz entweder erwiesen oder zumindest stark angenommen wird und zu denen auch mehrere Jahre zurückreichende Meßdaten vorliegen. Die folgenden Betrachtungen befassen sich fast ausschließlich mit ihnen. Inwieweit sich bei weiteren Luftverunreinigungen (Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Chloride, Fluoride etc.), die bei den Korrosionsprozessen eine gewiß wichtige Rolle spielen, Trends in ihrem zeitlichen Auftreten erkennen lassen, kann hier nicht dargestellt werden. Hierzu fehlt es an zuverlässigem und vergleichbarem Datenmaterial.

### Schwefeldioxid

Die Quellen für Schwefeldioxid sind fast ausschließlich in der Verbrennung fossiler schwefelhaltiger Energiequellen, insbesondere von Kohle zu finden. Erdgas und raffiniertes Erdöl sind

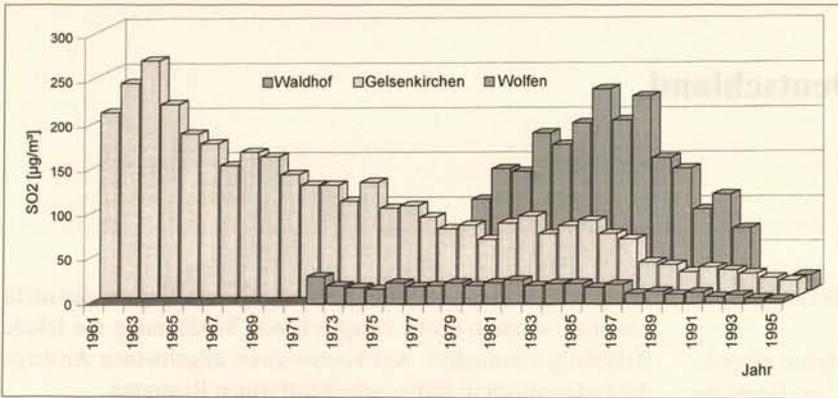


Abb. 1. Entwicklung der SO<sub>2</sub>-Belastung (Jahresmittelwerte) an einem industriellen Standort in Westdeutschland (Gelsenkirchen) 1961-1995 und Ostdeutschland (Wolfen) 1979-1995 im Vergleich zur Hintergrundbelastung (Standort Waldhof) 1972-1995

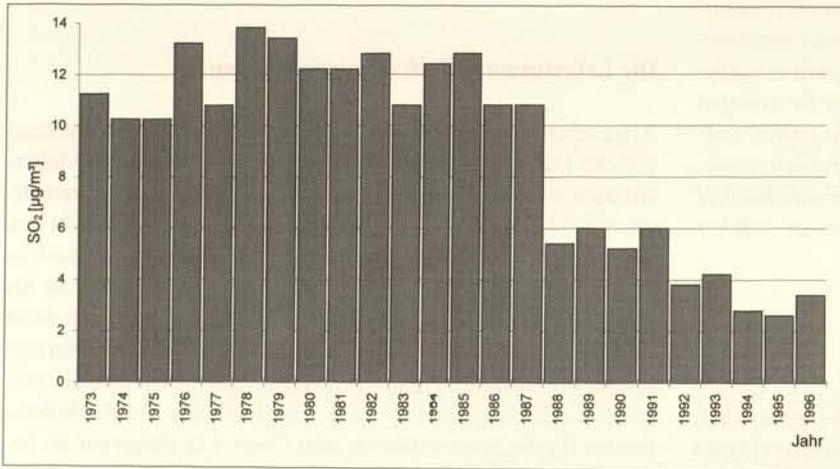


Abb. 2. Zeitreihe der Schwefeldioxid-Konzentration (Mittelwert UBA-Meßstationen); Jahresmittelwerte 1973-1996

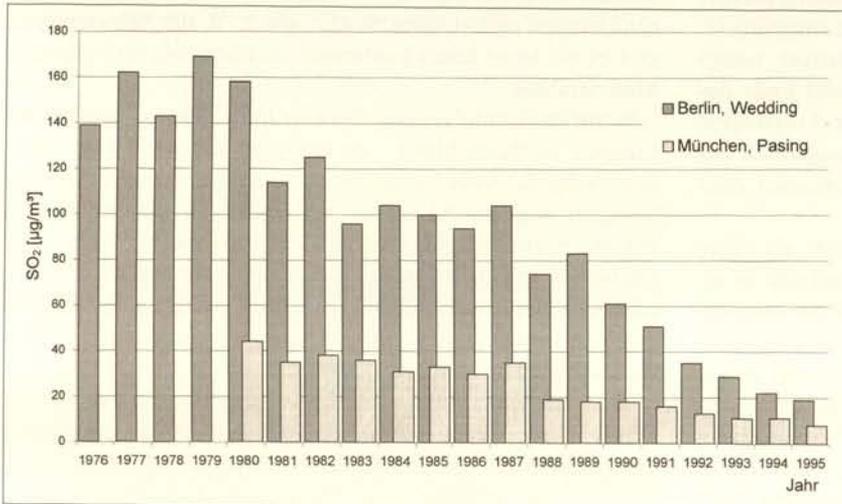


Abb. 3. Entwicklung der Schwefeldioxidkonzentration an den Standorten München-Pasing und Berlin-Wedding im Zeitraum 1976-1995

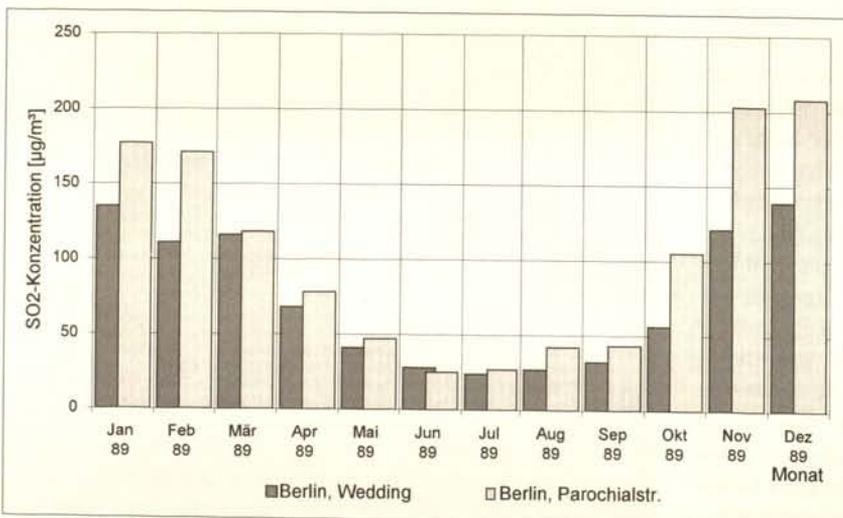


Abb. 4. Monatsgang der SO<sub>2</sub>-Konzentration der Berliner Standorte Parochialstraße und Wedding im Jahre 1989

nahezu schwefelfrei. Natürliches  $\text{SO}_2$  aus vulkanischen Quellen kann vernachlässigt werden. Als Hauptemittenten gelten daher industrielle Feuerungsanlagen (Kohlekraftwerke) und der Hausbrand. In den industriellen Ballungsgebieten lag in den 60er Jahren die Konzentration von Schwefeldioxid im Jahresdurchschnitt bei über  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Parallel mit der Einführung einer systematischen Luftüberwachung wurden – wenigstens in den Ländern der alten Bundesrepublik – auch die ersten Maßnahmen eingeleitet, um diese enormen Belastungen der Umwelt zu verringern (z. B. mit der Umsetzung der Verordnung über Großfeuerungsanlagen<sup>3</sup>). In der DDR waren bis zur Wende im Jahre 1989 kaum Veränderungen zum Besseren hin zu verzeichnen. Im Gegenteil, vielfach stieg der  $\text{SO}_2$ -Anteil gegenüber den 60er Jahren sogar noch an. Erst mit der Wende des Jahres 1989 und dem Zusammenbruch vieler Industriebetriebe sowie der allmählichen Umrüstung der überlebenden Produktionsstätten hat sich die Belastungssituation auch im Osten der Bundesrepublik deutlich entspannt (Abb. 1 und Farbtafel I).

Für die Hintergrundbelastung, also die Schadstoffkonzentration aus emittentfernen Regionen, liegen kontinuierliche Messungen aus dem Meßnetz des Umweltbundesamtes seit 1973 vor. Wurden damals im Durchschnitt bis etwa zum Jahre 1987 als Jahresmittelwert  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  gemessen, so sank dieser Wert nunmehr auf rund  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  ab (Abb. 2).<sup>4</sup>

In den Ballungszentren ist eine tendenziell vergleichbare Minderung zu beobachten. Als Beispiel werden hier die städtischen Standorte Berlin-Wedding und München-Pasing verglichen (Abb. 3). In den 70er Jahren lagen in Berlin-Wedding die Belastungswerte bei etwa  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$ , um sich dann in den Jahren bis 1987 auf immerhin noch städtische  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  einzupendeln und erst in den vergangenen zehn Jahren auf rund  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  abzusinken. In München (das gilt gleichermaßen aber auch z. B. für Aschaffenburg oder Regensburg) konnten zu Beginn der 80er Jahre durchschnittlich  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  gemessen werden. Auch in den bayerischen Städten wird ab dem Jahr 1988 eine deutliche Absenkung der Schwefeldioxidbelastung beobachtet, die heute nur noch knapp  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  im Jahresmittel beträgt.

Wenn hier von Jahresmittelwerten die Rede ist – und dies aus gutem Grunde, denn nach unseren Erkenntnissen ist eine feinere zeitliche Auflösung in Bezug auf die Korrosion von Metallen für die hier diskutierten Fragen nicht sinnvoll – so ist dennoch zur Kenntnis zu nehmen, daß episodisch sehr hohe Belastungen gemessen werden und darüberhinaus einen ausgeprägten Jahresgang aufweisen. Diese jahreszeitliche Abhängigkeit steht in engem Zusammenhang mit der in den Wintermonaten notwendigen höheren Energiegewinnung in Feuerungsanlagen. Der Vergleich eines derartigen Jahresganges für das Jahr 1989 an zwei Meßstationen in Berlin (Abb. 4) zeigt nicht nur, daß in den Wintermonaten der gewichtigste Beitrag zur Belastung der Luft mit Schwefeldioxid erfolgt, sondern macht auch noch deutlich, wie groß der Anteil von Kohlefeuerungen in den privaten Haushalten ist. Im westlichen Wedding ist ein großer Teil der Haushalte auf Gasfeuerung umgestellt, im östlichen Bezirk Mitte wurde noch weiterhin mit der schwefelhaltigen Lausitzer Braunkohle geheizt.

## Stickstoffdioxid

Stickstoffoxide entstehen bei allen Verbrennungsprozessen, die bei sehr hohen Temperaturen ablaufen. Ihr natürliches Vorkom-

men ist vernachlässigbar, da ihre Entstehung auf Blitzentladungen bei Gewittern begrenzt bleibt. Neben den industriellen Verbrennungsanlagen sind Verbrennungsmotoren eine wesentliche Quelle der Entstehung von Stickstoffoxiden. Emittiert werden Stickstoffoxide überwiegend als Stickstoffmonoxid (NO), welches besonders durch Ozon (aber auch Sauerstoff) rasch zu Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) oxidiert wird. Diese Reaktion ist dafür verantwortlich, daß es bei hohen Stickstoffoxidemissionen zu einer Minderung der Ozonkonzentration kommt. Während des Lufttransportes wird unter Einwirkung von UV(b)-Strahlung (also tagsüber) Stickstoffdioxid zersetzt. Die entstehenden hochreaktiven Radikale führen ihrerseits wieder zur Ozonbildung.

Nachdem der Kraftfahrzeugverkehr eine der Hauptquellen für Stickstoffoxide ist, wurde mit der Einführung des Katalysators eine Emissionsminderung erhofft. Ihre Wirksamkeit wird jedoch durch den Zuwachs an Kraftfahrzeugen nahezu aufgehoben.

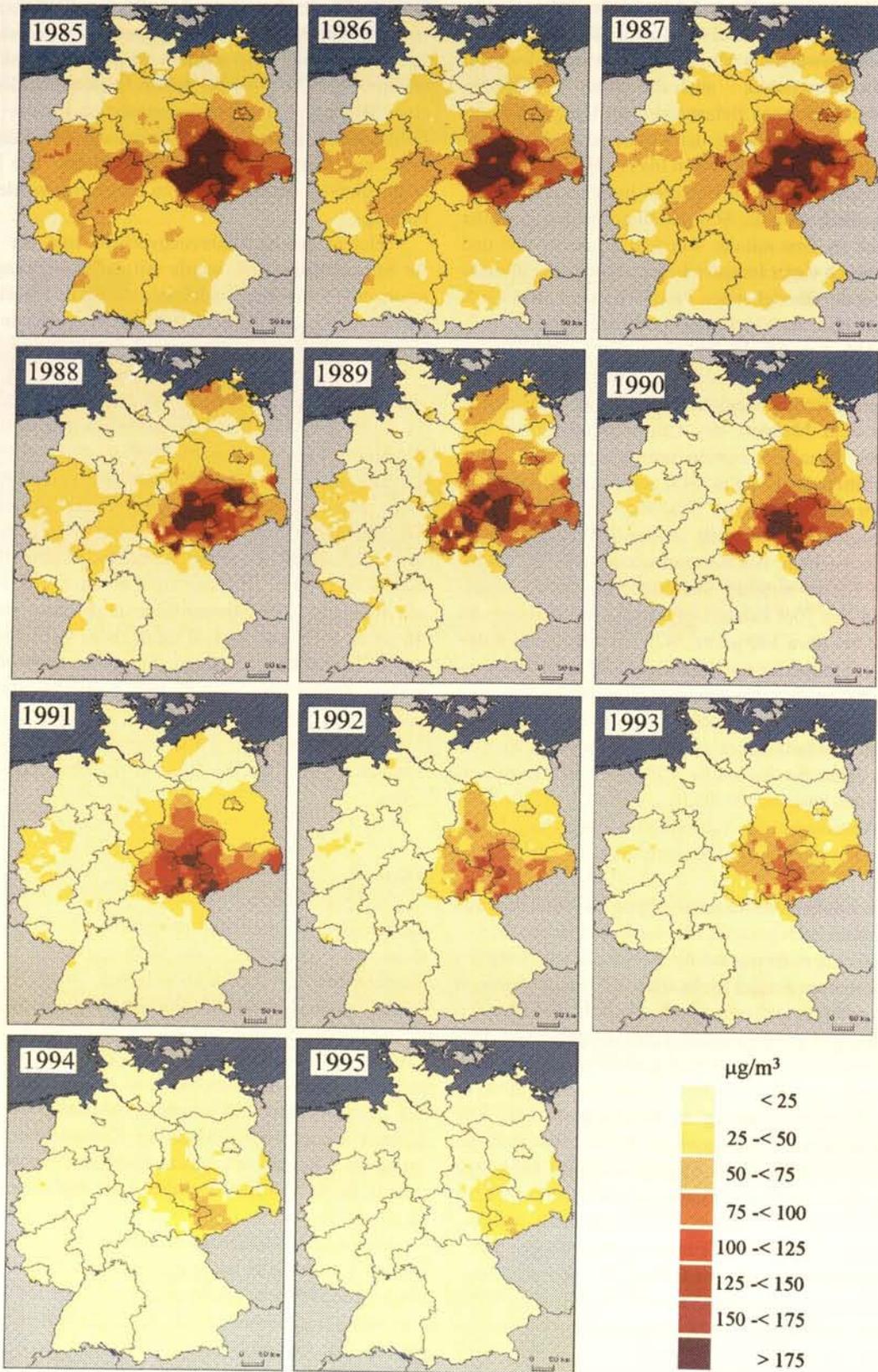
Wird die Stickstoffdioxidbelastung an den sog. Hintergrundstationen im UBA-Meßnetz betrachtet, so liegt sie bei etwa  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$ , an den verkehrsfreien und -fernen Stationen der Höhenlagen bei durchschnittlich  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$  (Abb. 5). Trends sind für den Meßzeitraum von 1968 bis heute nicht erkennbar, wie auch in der räumlichen Verteilung kaum Veränderungen zu verzeichnen sind (Farbtafel II). Werden die Durchschnittswerte an Standorten in den städtischen Gebieten betrachtet, läßt sich im Zeitraum von 1982 bis 1995 ein Rückgang der Stickstoffdioxidbelastung von etwas über  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$  auf rund  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_2$  feststellen. Die individuelle Betrachtung einzelner Standorte zeigt allerdings auch andere Tendenzen. So läßt sich in Berlin eine leichte Abnahme der Stickstoffdioxidbelastung erkennen (Abb. 6), in München-Pasing steht der deutlichen  $\text{SO}_2$ -Abnahme eher eine Erhöhung der Stickstoffdioxid-Konzentrationen gegenüber (Abb. 7).

## Ozon

Bodennahes Ozon enthält merkliche Anteile natürlich entstandenen Gases, das sich – vor allem in Höhenlagen – unter dem Einfluß von UV(b)-Strahlung bildet. So liegt das langjährige Mittel an der Meßstelle Schauinsland im Schwarzwald bei  $81 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$ , in den niedrigeren Lagen, wie z. B. in der Lüneburger Heide nur bei  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$ . Zu der natürlichen Ozonbelastung, welche Schwankungen in Abhängigkeit vom Wetter – d. h. von der Sonnenscheindauer/Strahlungstärke – unterliegt, kommt eine anthropogen bedingte Komponente hinzu. Diese ist wegen der komplexen luftchemischen Prozesse, wie im Abschnitt zu Stickstoffoxiden oben kurz angerissen, nicht einfach darzustellen.

Auch wenn systematische Messungen von Ozon in Ballungsgebieten noch nicht lange zurückreichen, ist dennoch deutlich erkennbar, daß ein allgemeiner Trend zu einer eher höheren Ozonbelastung besteht (Abb. 8). Lediglich an Standorten, die unmittelbar und direkt von Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs betroffen sind, ist ein derartiger Trend nicht erkennbar, denn hier trägt die primär eintretende Reaktion des Stickstoffoxids zum Abbau des Ozons unter Bildung anderer äußerst reaktiver Spezies bei, um – allerdings nach kurzem Transport und an einem ein paar Kilometer entfernten Standort – erneut zur Ozonbildung beizutragen (Abb. 9).

## SO<sub>2</sub>-Jahresmittelwerte 1985-1995 in Deutschland

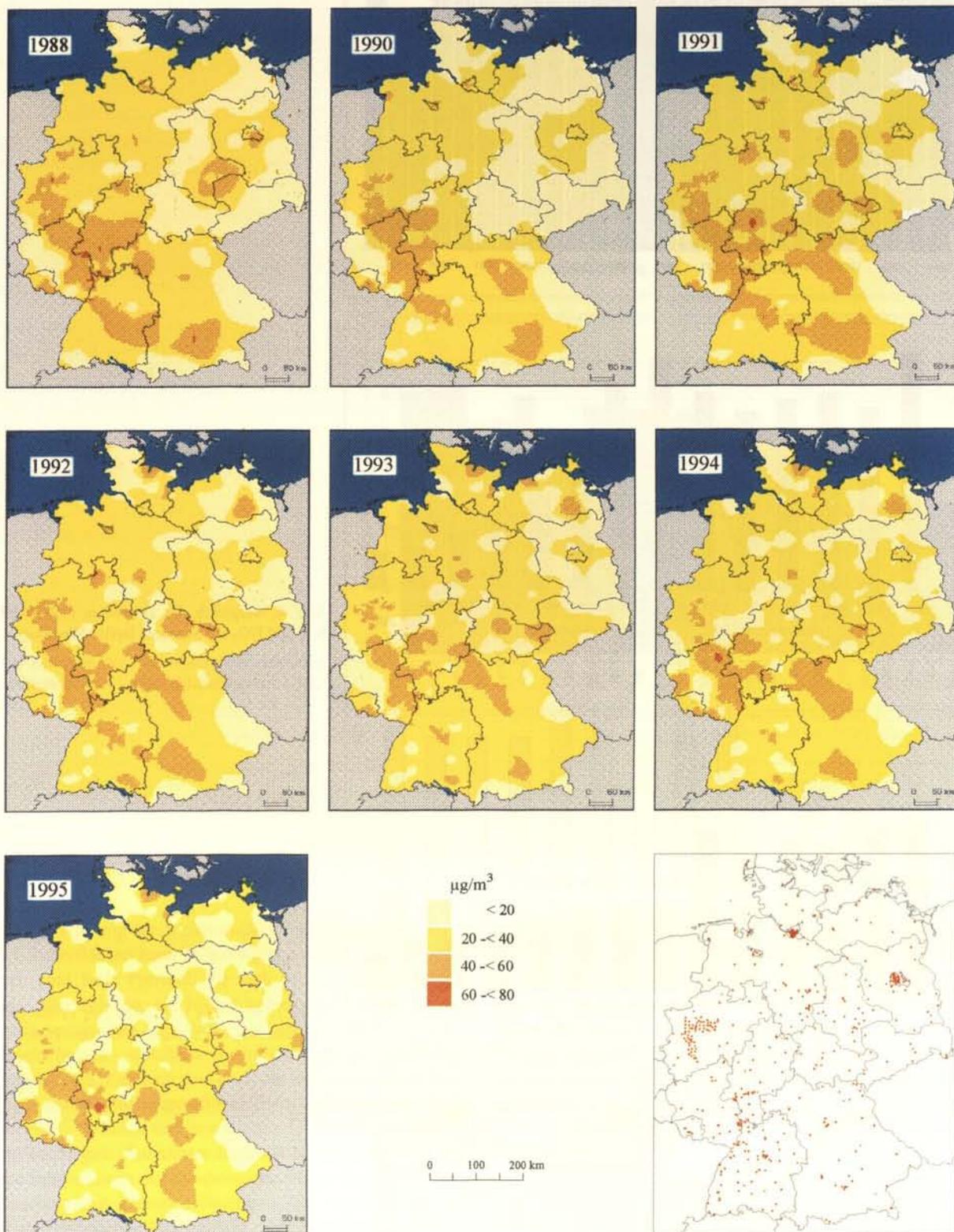


Daten: Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes

Aufgrund des verwendeten Interpolationsverfahrens ist eine kleinräumige Interpretation nicht zulässig

UBA II 4.3 (Bräuniger) C:\Cordat\Corrast\SO2\SO895D.cdr

Farbtafel I. Schwefeldioxid-Immissionen in der Bundesrepublik Deutschland; Jahresmittelwerte 1985-1995

NO<sub>2</sub>-Immissionen (Jahresmittelwerte 1988, 1990-1995)

Daten: Meßnetze der Bundesländer und des Umweltbundesamtes

Aufgrund des verwendeten Interpolationsverfahren  
ist eine kleinräumige Interpretation nicht zulässig

UBAII 4.3 (Bräuniger) C:\Cordat\ZU\NO28895.cdr

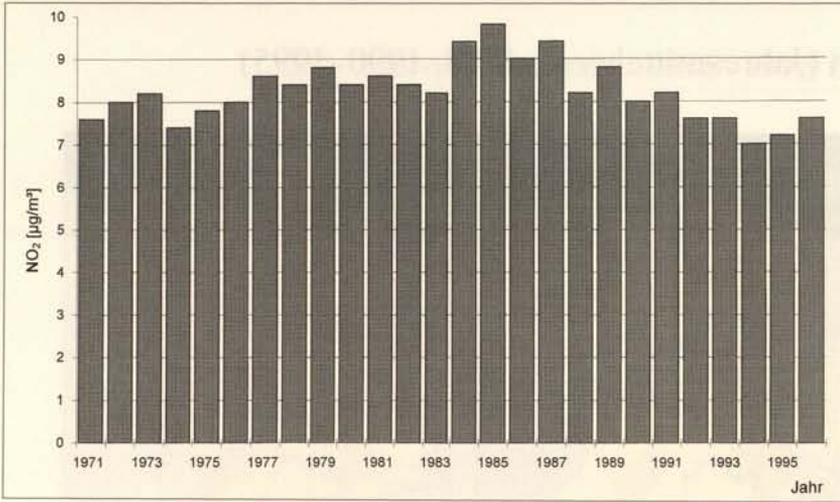


Abb. 5. Zeitreihe der Stickstoffdioxid-Konzentrationen (Jahresmittelwerte) 1971-1996 (Mittelwert der UBA-Meßstationen)

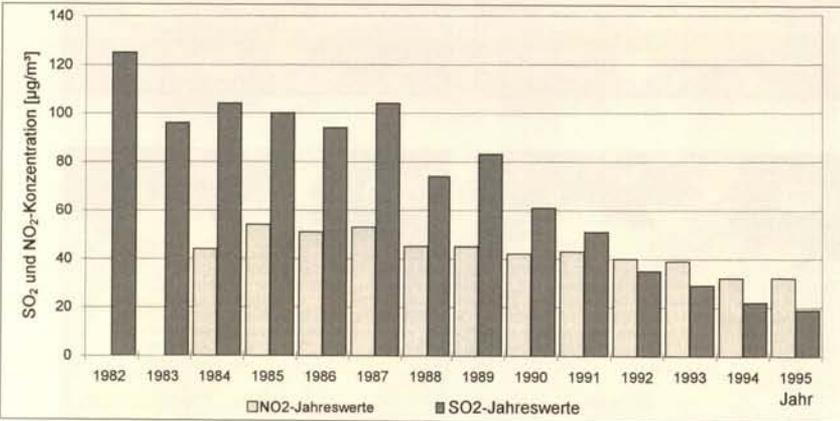


Abb. 6. Vergleich der Zeitreihen (1982-1995) für SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> am Standort Berlin-Wedding

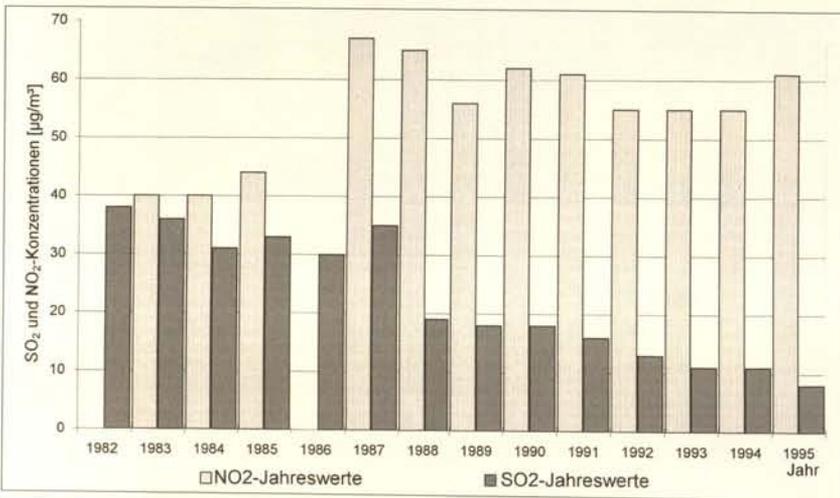


Abb. 7. Vergleich der Zeitreihen (1984-1995) für SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> am Standort München-Pasing

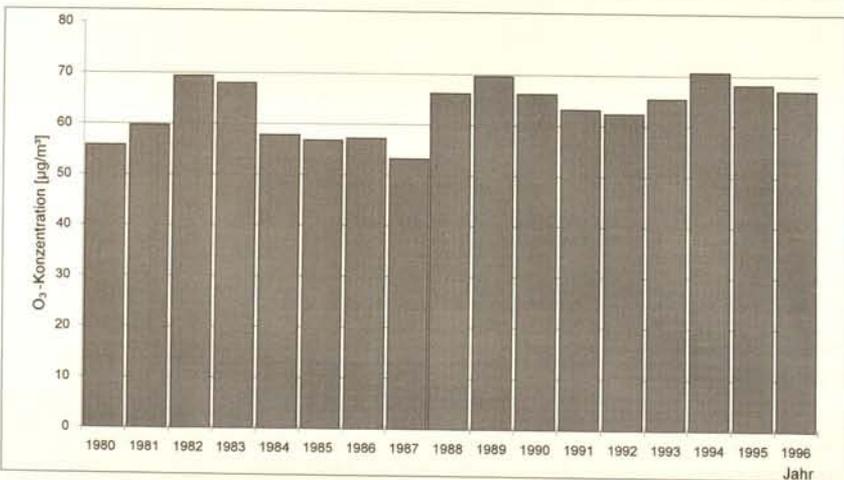


Abb. 8. Zeitreihe der Ozonkonzentration (Jahresmittelwert) 1980-1996 (Mittelwert der UBA-Meßstationen)

Abb. 9. Ozon: Zeitreihe an den Standorten Aschafenburg-Bussardweg und Berlin-Wedding im Zeitraum 1984-1996

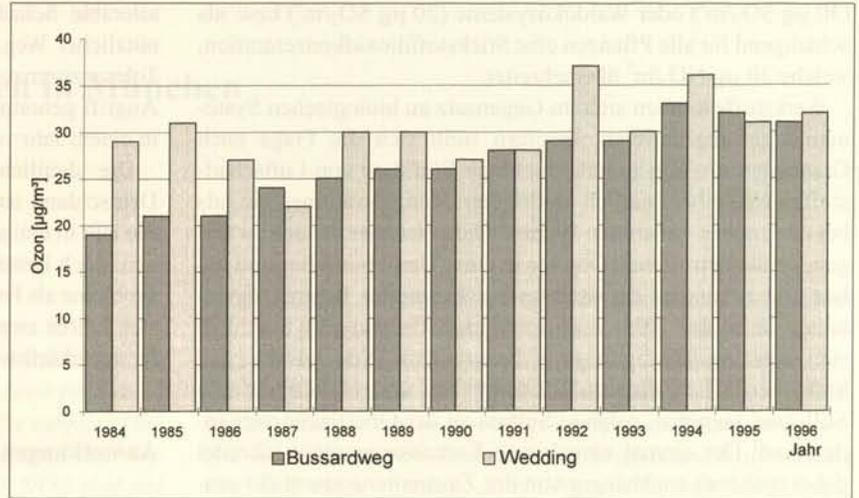
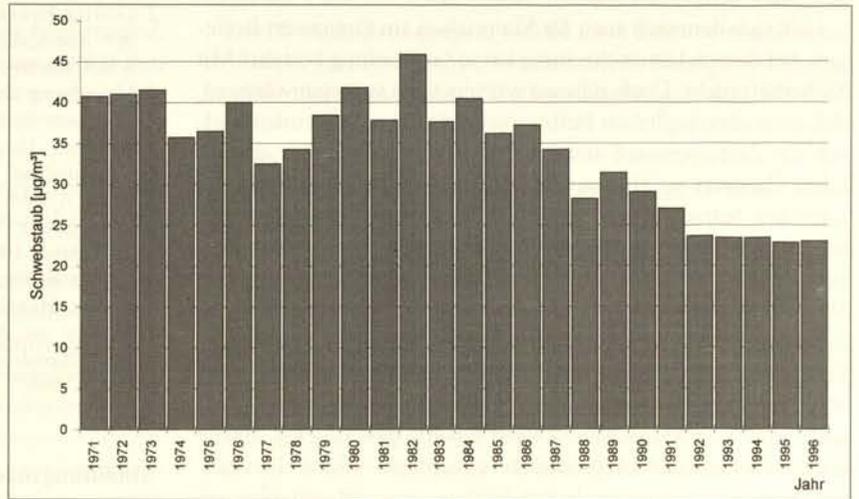


Abb. 10. Zeitreihe der Schwebstaubkonzentration (Jahresmittelwert) 1971-1995 (Mittelwert aus UBA-Meßnetz)



## Staub

Eine direkte Wirkung durch chemische Umsetzungen von Staub auf Metalloberflächen kann so gut wie ausgeschlossen werden. Dennoch sind feste Partikel, die sich luftgetragen an Oberflächen niederschlagen, ein höchst aggressives Material, denn ihre große spezifische Oberfläche ist befrachtet mit Stoffen – Säuren oder Salzen – welche in Wechselwirkung mit den Metallen treten können. Zugleich sind auch die topochemischen Auswirkungen von Partikeldepositionen beim Entstehen und Aufbau von passivierenden und homogenen Oberflächenschichten zu berücksichtigen. Aus dieser Sicht ist es nicht unerheblich, auch die Entwicklung des Staubniederschlages zumindest kurz zu beleuchten und Trends aufzuzeigen. Sie lassen etwa vergleichbare Tendenzen erkennen, wie sie bei Schwefeldioxid beobachtet werden (Abb. 10). Das ist ein deutliches Indiz dafür, daß eine der wesentlichen Quellen von den Feinstäuben in den Feuerungsanlagen fossiler Brennstoffe zu suchen ist. Dennoch sind derartige Aussagen mit großen Unsicherheiten behaftet, denn bisher ist eine differenzierte Betrachtung der verschiedenen Stäube und Rußpartikel in ihrer zeitlichen Entwicklung und regionalen Verteilung noch nicht erfolgt, wenn auch erste Ansätze dafür bereits zu erkennen sind.

## Grenzwerte und Toleranzwerte für Luftschadstoffe

Gegenüber dem Stand vor noch wenigen Jahren ist heute eine erhebliche Senkung der Schwefeldioxidkonzentrationen und des Staubanteils in der Luft festzustellen. Eine Stagnation, zum Teil eine leichte Absenkung bei Stickstoffdioxid und ein geringer Anstieg bei Ozon ist gleichfalls zu beobachten. Ist dieser Trend für den Materialschutz ausreichend oder muß weiterhin befürchtet werden, daß die beschleunigten Korrosionsprozesse ungemindert weitergehen?

Schadstoffkonzentrationen, die der menschlichen Gesundheit abträglich sind, liegen im allgemeinen der Festlegung von Grenzwerten zur Einhaltung der Luftqualität zugrunde. Dabei wird sinnvollerweise zwischen aus Mittelwerten gebildeten I1 Wert der langfristigen mittleren Belastung und dem aus kurzzeitigen Spitzenbelastungen gebildeten I2 Wert – der für Gesundheitsbelange große Bedeutung hat – unterschieden. Die in der TA-Luft<sup>5</sup> genannten Grenzwerte für die I1 Werte liegen für Schwefeldioxid bei 140 µg/m<sup>3</sup>, für Staub bei 150 µg/m<sup>3</sup> und für Stickstoffdioxid 80 µg/m<sup>3</sup> und daher über den aktuell beobachteten Jahresmittelwerten. In die Größenordnung der zur Zeit gemessenen Schadstoffkonzentrationen fallen allerdings kritische Belastungswerte für landwirtschaftliche Nutzpflanzen

(30  $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ ) oder Waldökosysteme (20  $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ ) bzw. als schädigend für alle Pflanzen eine Stickstoffdioxidkonzentration, welche 30  $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$  überschreitet.

Werkstoffe können sich im Gegensatz zu biologischen Systemen nicht regenerieren. Insofern stellt sich die Frage nach Grenzwerten völlig anders, merkbare Einflüsse von Luftschadstoffen treten bei deutlich niedrigeren Konzentrationen ein, als bei den soeben genannten Werten. Daher ist eher danach zu fragen, ob die betroffenen Objekte in einer Umgebung Bestand haben, die zumindest ein weiteres beschleunigtes Korrosionsverhalten verhindert. Für einige der Werkstoffe, wie z. B. Stahl läßt sich dieses eindeutig negativ beantworten. Wir wissen, daß Stahloberflächen, die mit Sulfaten belegt sind, nicht mehr zum Stillstand kommen, solange Sulfate an der Oberfläche vorhanden sind. Der einmal eingeleitete Korrosionsprozess schreitet dabei (nahezu) unabhängig von der Zusammensetzung der umgebenden Gasphase voran.

Läßt sich demnach auch für Materialien ein Grenzwert festlegen, bei dessen Unterschreitung keine Gefährdung besteht? Mit Sicherheit nicht. Doch müssen wir uns stets vergegenwärtigen, daß auch ohne jeglichen Beitrag von luftverunreinigenden Stoffen ein Zerfallsprozeß stattfindet. Es geht daher eher darum, einen Zielwert zu finden, der aus unserer heutigen Sicht als tolerabel betrachtet werden kann. Expertendiskussionen der letzten Jahre haben die direkte Anbindung der akzeptablen Korrosionsraten an reale Hintergrundbelastungen als möglichen Weg zur Findung von Toleranzgrenzwerten empfohlen. Im Rahmen des repräsentativen Meßnetzes des UN-ECE-Materialexpositionsprogrammes wurde das untere zehnte Perzentil der beobachteten Korrosionsraten als Hintergrundkorrosionsrate festgelegt.<sup>6</sup> Als Toleranzgrenzwert wird jeweils das 1,2- bis 2fache dieser Hintergrundkorrosionsrate akzeptiert. Dieser Denksatz, der von einer tatsächlichen Wirkung ausgeht und dann unter Einbeziehung der jeweiligen lokalen Klimabedingungen die

tolerale Schadstoffobergrenze berechnet, ist sicher ein sehr nützlicher Weg.<sup>7</sup> Die Kartierung von Regionen in welchen die Toleranzgrenzen überschritten werden, ist in diesen Tagen in Angriff genommen worden. Die ersten Ergebnisse dürften etwa in einem Jahr vorliegen.

Die deutlich eingetretene Senkung der Immissionen in Deutschland ist eine außerordentlich erfreuliche Entwicklung. Sie läßt in einigen Bereichen zwar noch gewisse Defizite erkennen, doch besteht berechnete Aussicht, daß viele der aktuellen Probleme als Folge der zu hohen Belastung der Luft in den nächsten Jahren zwar nicht behoben, aber doch zumindest nicht weiter verschärft werden.

#### Anmerkungen

- 1 PAUL WALDEN, *Geschichte der Chemie*, Bonn 1947.
- 2 GÜNTER HERRMANN, *Beiträge zur Bestimmung von Schwefeldioxid in der Atmosphäre und Herstellung von Schwefeldioxid-Luft-Gemischen*, Berlin 1972, S. 11 ff.
- 3 Verordnung über Großfeuerungsanlagen vom 22. Juni 1983.
- 4 Mittelwert berechnet aus den Jahresmittelwerten der fünf UBA-Meßstationen Deuselbach, Waldhof, Westerland, Brotjacklriegel und Schauinsland.
- 5 Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) vom 27. Februar 1986; GMBL, 37, 1986, S. 95-144.
- 6 BRUNO STÖCKLE, *Ergebnisse aus dem UN/ECE-Bewitterungsprogramm*, München 1997, in diesem Arbeitsheft.
- 7 *Manual on Methodologies and Criteria for Mapping Critical Levels/Loads and Geographical Areas Where They are Exceeded*, Berlin 1996.

#### Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Verfasser

## Verkehrsbedingte Immissionen in München

### Abstract

The research program "Air Pollution Caused By Motor-traffic In Urban Spaces" (abbreviated by IMKRAL) has been performed in Munich from spring 1989 until spring 1993. The subject of the investigation was to improve the knowledge of spatial distribution and dispersion of air-pollutants (CO, NO, NO<sub>2</sub>) that are caused by motor-traffic in urban areas. Also photochemical reactions and products (O<sub>3</sub>) of these pollutants have been studied. In this article the methods and some results of case studies that were made in Munich are presented.

One of the car-traverses leads from East to West through the city and was performed on two consecutive days, first with easterly, the next day with westerly wind-conditions. The results showed higher O<sub>3</sub>-concentrations in the downwind-plume of the Munich area.

Car-traverses in the centre of Munich for which several measurements were taken, covered different urban structures in a relatively small area. As a result a great spatial variability of air pollutants has been found. For example in a university-campus backyard or in the "Englischer Garten", which is a popular recreation park in the city of Munich, the measured ozone-concentrations were found to be higher than in the surrounding urban area with its greater amount of traffic. Extreme high concentrations of CO and NO<sub>x</sub> were found in city-streets with high amount of traffic and inside a road-tunnel for all investigated air pollutants except ozone.

Computer simulations that could be evaluated by measurements showed the wind field in an urban street canyon depending on the wind above roof top level with its corresponding dispersion pattern of CO as a chemical non reactive pollutant.

### Zusammenfassung

Während des Zeitraumes von 1989 bis März 1993 wurde in München das Forschungsvorhaben „Immissionen durch den Kraftfahrzeugverkehr in Ballungsräumen“ (IMKRAL) durchgeführt. Untersuchungsziel von IMKRAL war es, die räumliche Verteilung und Ausbreitung verkehrsbedingter Luftschadstoffe (CO, NO, NO<sub>2</sub>) sowie die photochemischen Umwandlungen der Schadstoffe (O<sub>3</sub>) in städtisch bebauten Gebieten besser zu verstehen. Beispielhaft für die vielfältigen Einzeluntersuchungen aus IMKRAL werden Methodik und Ergebnisse einiger in München durchgeführten Fallstudien vorgestellt.

Bei zwei lufthygienischen Profilfahrten in westöstlicher Richtung, quer durch den gesamten Ballungsraum München, einmal bei östlichem, einmal bei westlichem Wind, konnte die vermehrte Ozonproduktion in der Abwindfahne der Großstadt deutlich gezeigt werden.

Auf einer mehrmals befahrenen Profilroute durch den nördlichen Münchner Innenstadtbereich und den Englischen Garten, bei welcher auf kurzer Strecke unterschiedliche Stadtstrukturen

erfaßt wurden, konnte eine große Variationsbreite der Schadstoffverteilungsmuster festgestellt werden. So wurden beispielsweise in einem Innenhof der Universität sowie im Englischen Garten (innerstädtische Grünanlage) deutlich höhere Ozonkonzentrationen als in den umgebenden Straßenzügen gemessen. In den stark verkehrsbelasteten Straßen und insbesondere innerhalb eines ebenfalls durchfahrenen Tunnels wurden teilweise stark erhöhte Immissionen von CO und NO<sub>x</sub> festgestellt.

Durch Modellrechnungen, welche auch durch Messungen untermauert werden konnten, konnten die Strömungsverhältnisse in einer innerstädtischen Straßenschlucht, die sich bei einer Queranströmung durch den Wind über dem Dachniveau einstellen und die daraus resultierende Ausbreitungssituation, für den chemisch inerten Luftschadstoff CO aufgezeigt werden.

### Einleitung

Angeregt durch die vielfältigen und wichtigen Erkenntnisse aus dem Forschungsprojekt „Stadtklima Bayern“ (BRÜNDL et al., 1986) entstand nach dessen Abschluß am Lehrstuhl für Bioklimatologie und Angewandte Meteorologie der Universität München der Wunsch nach einer Vertiefung der Kenntnisse der lufthygienischen Komponente stadtklimatologischer Fragestellungen. Während der Jahre 1989 bis März 1993 wurde daher im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen das Forschungsvorhaben „Immissionen durch den Kraftfahrzeugverkehr in Ballungsräumen“ IMKRAL (Mayer/Haustein, 1994) durchgeführt (Abb. 1). Ziel dieses Vorhabens mit Untersuchungsschwerpunkt in München war es, die Ausbreitung, die Verteilung und die chemischen Reaktionen verschiedener verkehrsbedingter Luftschadstoffe innerhalb typischer städtischer Bebauungsstrukturen, wie z.B. verkehrsbelasteter Straßenschluchten, Industriezonen, Parks, Wohngebiete mit hohem Grünanteil sowie Straßentunnel zu untersuchen.

### Meßsystem

Im Rahmen von IMKRAL wurden Modellrechnungen zur Luftschadstoffausbreitung sowie experimentelle Messungen durchgeführt. Zur Erfassung der meteorologischen und lufthygienischen Daten im Stadtgebiet wurde ein Meßwagen mit den Meßgeräten und einer für bis zu acht Stunden netzunabhängigen Stromversorgung eingesetzt. Neben der Trocken- und Feuchttemperatur der Luft in drei verschiedenen Höhen (0,5, 1,0 und 2,0 m über Grund), dem dreidimensionalen Windvektor (3,0 m) und der Globalstrahlung (2,0 m) wurden die klassischen Luftschadstoffe (CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>) gemessen. Alle diese Meßwerte wurden zehntausendfach auf Datenträger gespeichert. Mit dem Meßfahrzeug war es möglich, sowohl stationäre Messungen an einem bestimmten Ort (mit Netzanschluß auch

über acht Stunden), als auch mobile Messungen in Form einer lufthygienischen Profilmessung durchzuführen (Haustein/Mayer, 1992). Nach der räumlichen Zuordnung der gemessenen Konzentrationswerte stand somit in erster Näherung eine räumliche Verteilung der Schadstoffkonzentrationen entlang der jeweils mit dem Meßfahrzeug durchfahrenen Strecke zur Verfügung.

## Ergebnisse

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse von Fallstudien aus IMKRAL sollen einen Einblick in die Schwerpunkte der Untersuchungen geben. Eine umfassende Darstellung der Ergebnisse ist in Mayer/Haustein (1994) enthalten.

### Großräumige Ozonverteilung in Luv und Lee des Ballungsraumes München

Im Rahmen einer mehrtägigen Intensivmeßphase wurden am 20. und 21. Juli 1992 jeweils in der frühen Nachmittagszeit über etwa 3 Stunden Dauer lufthygienische Profilmessungen entlang einer Traverse von Ost nach West durch den gesamten Ballungsraum München durchgeführt. Startpunkt der Route war dabei jeweils die forstmeteorologische Station des Lehrstuhls für Bioklimatologie und Angewandte Meteorologie im Ebersberger Forst (ca. 90jähriger Fichtenaltbestand etwa 20 km östlich von München). Der Wendepunkt lag nahe am Gut Freiham westlich außerhalb des Ballungsraumes. Der Routenverlauf führte so direkt wie möglich durch das innere Stadtgebiet von München. Ziel dieser Messung war es, die unterschiedliche Verteilung der primären und sekundären verkehrsbedingten Luftschadstoffe über den gesamten Ballungsraum bei unterschiedlichen Windverhältnissen (Luv bzw. Lee) zu erfassen. An beiden Meßtagen herrschte hochsommerlich sonniges und zunehmend warmes Wetter bei leichter Cumulusbewölkung von 0 bis 2 Achtel, wobei der Wind am 20. Juli aus östlicher und am 21. Juli aus westlicher Richtung kam und eine Geschwindigkeit von etwa 2 bis 4 m/s aufwies.

In den Abb. 1 und 2 sind die  $O_3$ - und  $NO$ -Konzentrationen während der Ost-West-Profilmessungen durch München zusammen mit den zeitgleich im Ebersberger Forst durchgeführten stationären  $O_3$ -Referenzmessungen in 2 m (Boden) und 40 m (Bestandshöhe) über Grund dargestellt.

Am 20. Juli 1992, an dem Wind aus östlicher Richtung vorherrschte, stimmen zum Zeitpunkt des Beginns der Profilmessung im Ebersberger Forst die im Meßwagen ermittelten  $O_3$ -Konzentrationen gut mit der Referenzmessung in 2.0 m Höhe über Grund überein. Sie liegen hier bei ca. 55 ppb. Während des Aufenthaltes im Planegger Wald nahe am Gut Freiham im Westen außerhalb von München – bei der vorherrschenden östlichen Windrichtung im Lee des Ballungsraumes – treten unter Berücksichtigung des tageszeitlich bedingten  $O_3$ -Anstieges um bis zu 15 ppb höhere  $O_3$ -Konzentrationen als an der Referenzstation im Osten, d.h. im Luv des Ballungsraumes München, auf. Am Ende der Profilmessung im Ebersberger Forst stimmen die  $O_3$ -Konzentrationen aus dem IMKRAL-Meßwagen und der Referenzmessung in 2.0 m Höhe wieder gut überein. Das einsetzende strahlungsbedingte Auseinanderdriften der  $O_3$ -Konzentrationen in Bodennähe (2 m) und in der Bestandshöhe (40 m) macht sich zu diesem Zeitpunkt bereits bemerkbar.

Am darauffolgenden Tag, dem 21. Juli 1992 (Abb. 2), liegt der Ebersberger Forst aufgrund der dominierenden westlichen Winde im Lee des Ballungsraumes München. Die  $O_3$ -Konzentrationen erreichen hier etwas mehr als 90 ppb und sind somit, bedingt durch die fortschreitende Dauer der Schönwetterlage, deutlich höher als am Vortag. Die  $O_3$ -Konzentrationen der Referenzmessungen in 2.0 m Höhe und 40 m Höhe stimmen gut mit den zeitgleich gemessenen Werten des IMKRAL-Meßwagens überein. Im Planegger Wald – durch den westlichen Wind jetzt

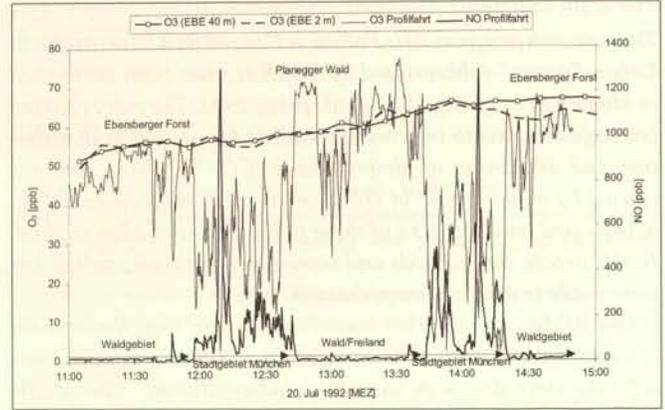


Abb. 1.  $O_3$ - und  $NO$ -Konzentrationen am 20.7.1992 (Ostwind) während der Ost-West-Profilmessung durch München sowie im Ebersberger Forst in 2.0 m bzw. 40 m über Grund (EBE 2 m, EBE 40 m)

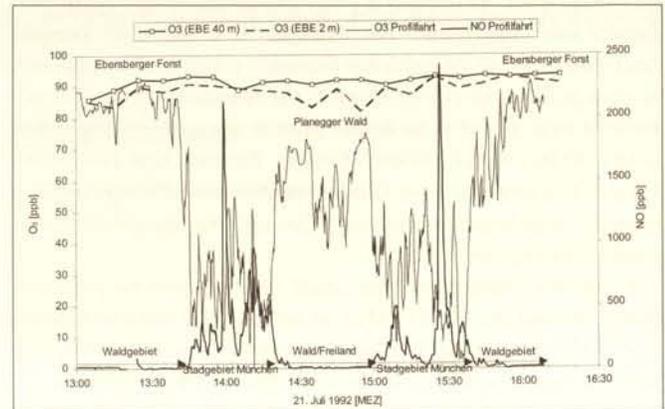


Abb. 2.  $O_3$ - und  $NO$ -Konzentrationen am 21.7.1992 (Westwind) während der Ost-West-Profilmessung durch München sowie im Ebersberger Forst in 2.0 m bzw. 40 m über Grund (EBE 2 m, EBE 40 m)

im Luv des Ballungsraumes München – wurden vom IMKRAL-Meßwagen um ca. 15 ppb niedrigere  $O_3$ -Konzentrationen als gleichzeitig an der Referenzstation im Ebersberger Forst gemessen. Bei Ende der Profilmessung an diesem Ort sind die  $O_3$ -Konzentrationen wieder nahezu identisch.

Dieser Luv-Lee-Effekt wird durch photochemische Reaktionen in der Abwindfahne einer Großstadt verursacht. Die im Vergleich zum Umland höheren Stickstoffoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen im Ballungsraum werden durch den Wind in das Lee der Stadt verfrachtet und bilden – mit Hilfe der Sonnenstrahlung – auf diesem Transportweg vermehrt  $O_3$ . Die auslösenden Stickstoffoxide selbst werden durch diese Reaktionen weitgehend aufgebraucht. Nachschub an Stickoxiden ist außerhalb der Stadt kaum mehr vorhanden, wodurch eine verstärkte  $O_3$ -Reduktion verhindert wird. Das nahezu vollständige Fehlen von  $NO$  außerhalb des Stadtgebietes ist bei beiden Profilmessungen deutlich zu erkennen (Abb. 1 und 2), während die Durchfahrt durch das

Stadtgebiet von hohen NO-Spitzenwerten gekennzeichnet ist. Durch die ohne Stickstoffoxideinfluß relativ lange Lebensdauer von O<sub>3</sub> von mehreren Tagen oder länger werden die höchsten O<sub>3</sub>-Konzentrationen meist in einiger Entfernung zu den Ballungsräumen gemessen, obwohl sie ursprünglich dort durch die Produktion der Vorläufersubstanzen verursacht werden.

#### Kleinräumige Schadstoffverteilung im innerstädtischen Gebiet

Zur Ermittlung der kleinräumigen Verteilung der wichtigsten verkehrsbedingten Luftschadstoffe wurde in der Umgebung der Münchner Universität (nördlicher Innenstadtbereich) eine Profiliroute (Englischer Garten) ausgewählt, die auf relativ kurze Distanz (Fahrzeit etwa 30 min) einige sehr unterschiedliche städtische Strukturen durchquert (Abb. 3). Dabei konnte die lufthygienische Situation u. a. in einem innerstädtischen Hinterhof, einer stark befahrenen Einfallstraße zum Stadtzentrum, einer großen innerstädtischen Parkanlage sowie innerhalb eines Straßentunnels des Münchner Altstadtringes untersucht werden. Eine derartige räumliche Auflösung der lufthygienischen Situation kann durch die routinemäßig in Großstädten durchgeführten Messungen im allgemeinen nicht erzielt werden. Die dargestellten Ergebnisse stellen eine Auswertung von insgesamt sechs, bei gut vergleichbaren Wetterbedingungen während der Frühjahrs- und Sommerperiode 1991, durchgeführten Meßfahrten dar. Die räumliche Zuordnung für die in Tabelle 1 zusammengefaßten Schadstoffkonzentrationswerte an den zehn typischen Referenzpunkten auf der Fahrtroute ist in Abbildung 3 dargestellt.

Alle Fahrten auf dieser Profiliroute fanden bei Strahlungswet-  
terlagen mit schwachen bis mäßigen Winden um die Mittagszeit statt. Es waren somit gute Produktionsbedingungen für Photooxidantien gegeben. Mit diesem Datenkollektiv war es möglich, mittlere Schadstoffkonzentrationen für die einzelnen Referenzpunkte zu berechnen (vgl. Tab. 1).

Die Konzentrationswerte für NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub> zeigen deutlich die unterschiedliche räumliche Verteilung der Schadstoffe innerhalb der erwähnten Stadtstrukturen. Während an den nicht unmittelbar vom Verkehr betroffenen Referenzpunkten 1 und 10 (Uni Hinterhof) bzw. 5 (Chinesischer Turm im Englischen Garten) O<sub>3</sub>-Konzentrationen von etwa 40 ppb auftreten, sind dort NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von ca. 20 ppb und NO-Konzentrationen,

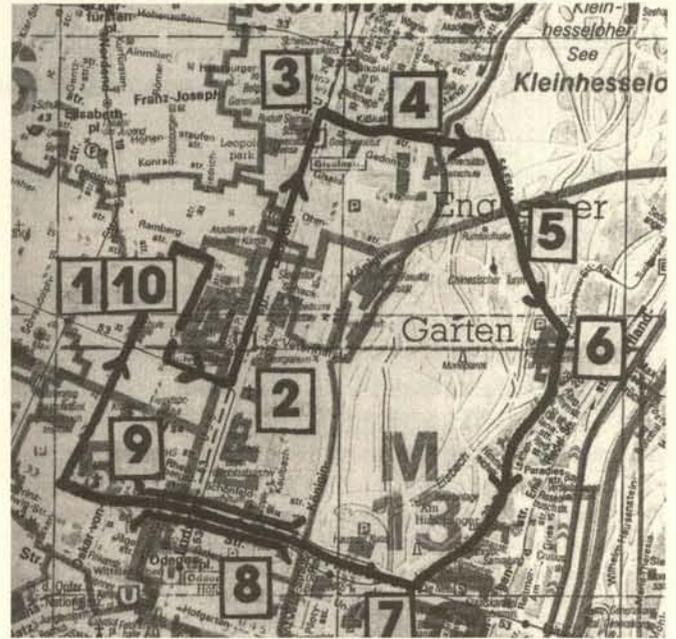


Abb. 3. Lage der lufthygienischen Profiliroute München Englischer Garten mit zehn Referenzpunkten (Ausschnitt aus dem amtlichen Stadtplan München 1:20000, Vergrößerung)

die nahe der Gerätenachweisgrenze liegen, vorhanden. Dieses Verhältnis kehrt sich an den verkehrsbelasteten Punkten 3 (Ecke Leopold-/Martiusstraße) und am Punkt 8 (Altstadtringtunnel) um. Während hier die Ozonkonzentrationen minimal werden, erreichen die Stickoxidkonzentrationen, insbesondere im Tunnelinneren, stark erhöhte Werte. Diese Unterschiede bei den Schadstoffkonzentrationen machen deutlich, daß im innerstädtischen meist dicht bebauten Gelände die Variationsbreite der Luftbelastungen sehr groß ist.

#### Wind- und CO-Konzentrationsverhältnisse in der Ludwigstraße am 16. Januar 1991

Für den 16. Januar 1991 wurde mit dem Strömungs- und Ausbreitungsmodell MUKLIMO (Sievers/Zdunkowski, 1986) eine Berechnung des Windfeldes für eine Windgeschwindigkeit von 4 m/s und einer Windrichtung von 110° an der Modellobergren-

Punkt	Position	Art der Bebauung	NO		NO <sub>2</sub>		O <sub>3</sub>	
			ppb	%	ppb	%	ppm	%
1	Universität Innenhof	Innenhof	0.009	159	12.5	61	44.1	34
2	Ecke Ludwig-/Schellingstr.	beidseitig	0.008	208	21.7	61	36.3	23
3	Ecke Leopold-/Martiusstr.	beidseitig	0.190	54	63.3	29	15.1	49
4	Einfahrt Englischer Garten (Westseite)	keine	0.084	36	44.2	17	26.0	53
5	Chinesischer Turm	keine	0.010	122	15.8	67	38.8	27
6	Ausfahrt Englischer Garten (Ostseite)	keine	0.012	120	14.2	65	37.1	30
7	Ecke Öttingen-/Prinzregentenstr.	beidseitig	0.038	104	32.5	57	23.3	45
8	Altstadttunnel	Tunnelmitte	1.064	40	92.5	41	8.3	82
9	Ecke Theresien-/Türkenstr.	einseitig	0.629	36	91.7	40	13.3	56
10	Universität Innenhof	Innenhof	0.013	44	17.0	79	34.7	31

Tab. 1. Referenzpunkte auf der lufthygienischen Profiliroute München „Englischer Garten“ sowie die mittlere gemessene NO-, NO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Konzentrationen und deren Standardabweichung

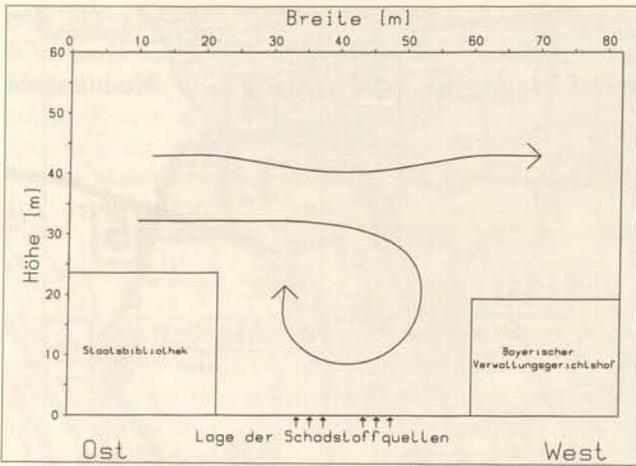


Abb. 4. Schematische Darstellung der Windströmung (Windrichtung 110°, Windgeschwindigkeit 4 m/s) aus der MUKLIMO-Simulation für die Ludwigstraße in München am 16. Januar 1991

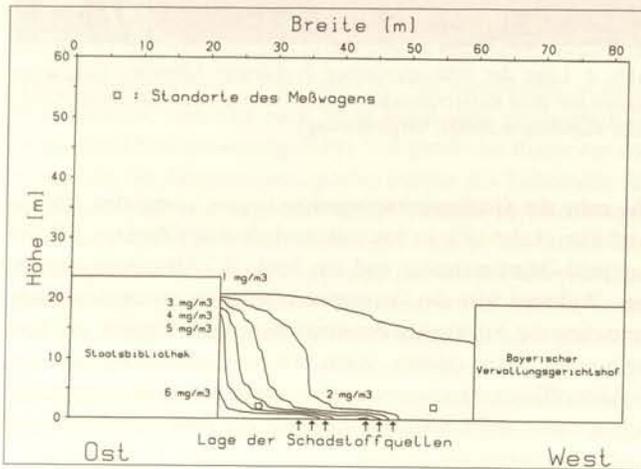


Abb. 5. MUKLIMO-Simulation des CO-Immissionskonzentrationsfeldes in der Ludwigstraße in München am 16. Januar 1991 (Überdachwindrichtung: 110°, Überdachwindgeschwindigkeit: 4.0 m/s; □ = Standort des Meßwagens)

Ludwigstraße	CO (Messung)	CO (Modell)
16. Januar 1991	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>
Westseite 10.00-10.30 Uhr	1.5	1.06
Ostseite 10.45-11.15 Uhr	3.9	5.8
Westseite 11.30-12.00 Uhr	1.4	1.06
Ostseite 1.15-12.45 Uhr	4.2	5.8

Tab. 2. Gemessene Halbstundenmittelwerte der CO-Immissionskonzentrationen für die einzelnen Meßzyklen sowie Simulationsergebnisse für CO, bezogen auf die Ost- bzw. Westseite der Ludwigstraße in München am 16. Januar 1991

ze (hier 60 m über Grund) durchgeführt. Diese Windverhältnisse waren während des Untersuchungszeitraumes am 16. Januar 1991 nahezu konstant. Durch die annähernde Queranströmung über dem Dachniveau bildete sich in der Straßenschlucht der Ludwigstraße ein Rotor aus (Abb. 4), der eine Verschiebung des CO-Immissionsfeldes von den Emissionsquellen über der Fahrbahnmitte auf die Leeseite der Straßenschlucht (bezogen auf die Überdachwindrichtung) bewirkte (Abb. 5). Dadurch entstand zwischen beiden Straßenseiten ein ausgeprägter Gradient der CO-Immissionskonzentrationen.

In Abbildung 4 ist die Windströmung in der Ludwigstraße am 16. Januar 1991 als Ergebnis der MUKLIMO-Simulationsrechnung schematisch dargestellt. Die Abbildung 5 zeigt die vom Modell MUKLIMO berechneten Immissionskonzentrationen für CO im Querschnitt durch die Ludwigstraße. Zugleich sind die Standorte des Meßwagens (durch Quadrate □ gekennzeichnet) jeweils auf der Ost- bzw. Westseite dargestellt. Die Meßzeiten, die gemessenen sowie die simulierten CO-Immissionskonzentrationen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Hierbei zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Modell und Messung. Erwartungsgemäß werden die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Straßenseiten vom Modell leicht überschätzt, da die von den Fahrzeugen ausgelösten Turbulenzen und die damit verbundene bessere Durchmischung der Luft in der Straßenschlucht vom Modell nicht erfaßt werden. Das Ergebnis zeigt jedoch, daß im städtisch bebauten Raum kleinräumig deutliche Unterschiede in der Luftqualität anzutreffen sind, besonders bei den primär emittierten Schadstoffen.

## Schlußfolgerungen

Anhand der Ergebnisse kleinräumiger Schadstoffverteilungen innerhalb der Münchner Innenstadt kann gezeigt werden, daß ein Stadtbewohner, der beispielsweise im Innenhof einer Wohnanlage oder einer Grünanlage Erholung sucht, nicht unbedingt hohen verkehrsbedingten Schadstoffkonzentrationen, vom photochemischen Folgeprodukt Ozon abgesehen, ausgesetzt sein muß. Größe und Lage der Grünanlage bzw. die Höhe und Art der umgebenden Bebauung von Innenhöfen wirken sich dabei auf die Beträge der Immissionskonzentrationen stark aus. Erhöhte Ozonkonzentrationen sind jedoch, wie die dargestellten Ergebnisse zeigen, an Schönwettertagen im Sommer auch im Umland der Stadt zu erwarten. Die Konzentrationen übersteigen hier sogar diejenigen innerhalb des Stadtgebietes, da das ozonabbauende Stickstoffmonoxid im Umland meist vollständig fehlt.

Diese Ergebnisse zur lufthygienischen Komponente des Stadtklimas stellen eine gute Ergänzung zu den Untersuchungen der thermischen Komponente und der damit verbundenen Behaglichkeit des Menschen im städtischen Raum dar. Die humanbiometeorologische Bewertung wird dadurch aber in ihrer Gesamtheit deutlich komplexer. Eine Entwicklung von brauchbaren Bewertungsmaßstäben für die Stadtplanung, welche alle Wirkungskomplexe gleichermaßen umfassen, sollte das Ziel weiterführender Forschungen sein.

## Literatur

- W. BRÜNDL/H. MAYER/A. BAUMGARTNER, 1986, *Stadtklima Bayern*, Abschlußber. zum Teilprogramm „Klimamessungen in München“, StMLU-Materialien Nr. 43
- H. MAYER/C. HAUSTEIN, 1994, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben *Immissionen durch den Kraftfahrzeugverkehr in Ballungsräumen*, StMLU-Materialien Nr. 105
- C. HAUSTEIN/H. MAYER, 1992, *Investigation on Immissions caused by Motor-Traffic using Car-Traverses*, Wiss. Ber. Inst. Meteor. Klimaforsch. Univ. Karlsruhe N2. 16, 73-84
- U. SIEVERS/W. G. ZDUNKOWSKI, 1986, *A Microscale Urban Climate Model*, Beitr. Phys. Atmosph. 59, S. 13-40

## Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Autor

# Computer Model Studies of the Atmospheric Corrosion of Copper

## Pollution and Corrosion

Copper has been used in Europe as a roofing material for centuries. Initially brown, its surface gradually changes to a pale and attractive blue-green color. If built up slowly and uniformly, this surface patina is relatively stable over time. In the early part of the 20<sup>th</sup> century, the time needed for a natural patina layer to form was two or three decades, as exemplified by a Danish saying: "When a young architect covers his roof with copper, it will turn green when his hair turns gray"<sup>1</sup>. That transition time is now much shorter in many areas, typically about a decade.<sup>2</sup> The change is universally regarded as due to an increase in airborne pollution.

Conceptually, corrosion can be related to the agent or agents that cause it by a "damage function" or "dose-response function" of the type

$$CR = f(\text{Causative Agents})$$

where CR is a measure of the corrosion rate.<sup>3</sup> In defining a damage function, the first step is to determine the identity of the corrosive agents. In the case of metal and stone, airborne sulfur dioxide, particulate matter, and water have been so identified for two-thirds of a century.<sup>4</sup> Near the seacoast, sea salt is implicated as well.<sup>5</sup> More recent laboratory and field studies have suggested that ozone and nitrogen dioxide should be added to the list since they accelerate the corrosion process.<sup>6</sup>

The suite of causative agents thus suggests a generalized damage function of the type

$$CR = A(\text{H}_2\text{O})^\alpha B(\text{SO}_2)^\beta C(\text{Particulate Matter})^\gamma D(\text{Sea Salt})^\delta E(\text{NO}_2)^\epsilon F(\text{O}_3)^\phi$$

where the function is integrated over time and where A-F and  $\alpha$ - $\phi$  are constants to be determined. Whether the individual terms take additive, multiplicative, or other forms is, however, poorly understood.<sup>3</sup> Until the form of the damage function is reliably established for each material of interest, little progress can be made in predicting the quantitative corrosion rates of the future.

## Computer Models of Metal Corrosion

As a tool to explore the interactions among atmospheric gases and particles, water, and metal surfaces, a computer simulation model has been developed.<sup>7</sup> It addresses the six distinct regimes that may need to be treated theoretically, as shown in Figure 1: G(gas), I(interface), L(liquid), D(deposition layer), E(electrode regime) and S(solid), so models treating such systems may be designated GILDES models. Within the regimes chemical reactions can occur to change the constituents. Transport of chemical species of interest between regimes can occur, as can condensation and dissolution; all must be assessed. The products of

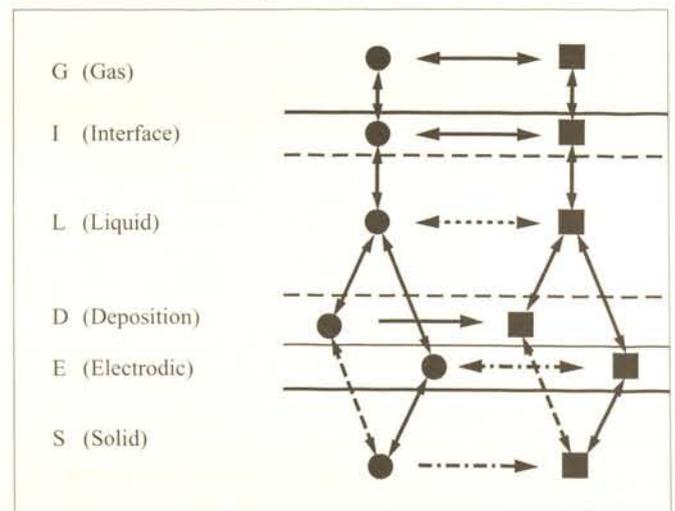
the chemical reactions are susceptible to transport and deposition or volatilization just as are the reactants.

For the six regimes, mathematical formulations must be specified to describe the transitions and transformations that occur. Some can be developed from first principles, while in other cases parameterization from data is indicated. This conceptual framework draws on the knowledge of a number of different disciplines and incorporates the insightful work of many specialists in relevant scientific fields, as follows: gas layer – atmospheric chemistry; interface layer – mass transport engineering and interface science; liquid layer – freshwater, marine, and brine chemistry; deposition layer – colloid chemistry and mineralogy; electrodic layer – electrochemistry; and solid layer – solid state chemistry.

## The Atmospheric Corrosion of Copper

One of the applications of the GILDES model has been to study the corrosion chemistry of copper.<sup>8,9</sup> It is known that the blue-green copper patina consists largely of cupric hydroxysulfate salts, thereby demonstrating that sulfur in some form (almost certainly SO<sub>2</sub>) is involved in the corrosion process.<sup>2</sup> According-

Fig. 1. A schematic representation of the six regimes and the transitions and transformations that make up the GILDES model of aqueous environmental chemistry. In the figure, the circles indicate initial reactants and the squares indicate reaction products. Solid lines connecting reactants and/or products denote processes that can be readily described by formulations based on first principles. Dashed lines indicate processes whose details are less straightforward and which are described by parameterized coefficients based on experimental data. The dotted line indicates that liquid phase chemistry can be described by first principles at low ionic strength but must be parameterized at high ionic strength. The dashed-dotted line indicates that chemical transformations in the solid state are not included in the current GILDES formulation, as they are thought not relevant to the problems of interest



ly, the model has the research of Persson and Leygraf as its experimental counterpart, chosen because that work has generated time-resolved quantitative data for the initial formation of sulfites on copper.<sup>10</sup> While the practical implications of this comparison are limited, since sulfates rather than sulfites are detected as natural corrosion products, it is a natural choice for comparison with the initial calculations since it treats the first step of the corrosion process.

In the base set developed for the model, 95 reactions in 39 species were considered. The resulting calculation enabled the discovery of the dominant species and the major chemical pathways for the corrosion of the copper surface. Figure 2 shows a summary of this analysis, in which the numbers on the reaction paths are the reaction rates 59 simulated minutes into the calculation. The numbers inside the boxes indicate the concentrations of the corresponding species, also after 59 minutes.

Consider first the surface species in Fig. 2, where the concentrations of  $S = \text{Cu}^+$  and  $S = \text{CuSO}_3^-$  are very similar. (The notation  $S = x$  indicates a surface species.) The concentration behavior is a consequence of the charge balance requirement. In solution there turns out to be an excess positive charge, mainly due to the dominance of  $\text{Cu}^{2+}$ . The positive net charge in solution is balanced by the negative surface charge arising from the small but significant difference in the concentrations of  $S = \text{Cu}^+$  and  $S = \text{CuSO}_3^-$ . The overall corrosion rate is limited by the rate of delivery of gas-phase  $\text{SO}_2$  to the system. This delivery rate in turn depends on the  $\text{SO}_2$  concentration, the deposition velocity, and the liquid layer thickness.

Once the charged surface complexes are dissolved into the liquid layer, the  $\text{Cu(I)}$  ions have two possible long-term fates, precipitation, or oxidation to  $\text{Cu(II)}$  followed by precipitation. The latter turns out to be more important than the former under the circumstances of the calculation.

The experimental data relevant to the calculations are shown in Fig. 3 together with two of the calculational results, those from the base set and those from another calculation that produced a lower corrosion rate. In all cases the total amount of sul-

Fig. 2. Significant species, their concentrations and their principal reaction networks, with rates for the base reaction set after 59 minutes of exposure. Copper and sulfur species concentrations are given in either ppb = parts per billion ( $1 \times 10^{-9}$ ) by volume, or ml = monolayers

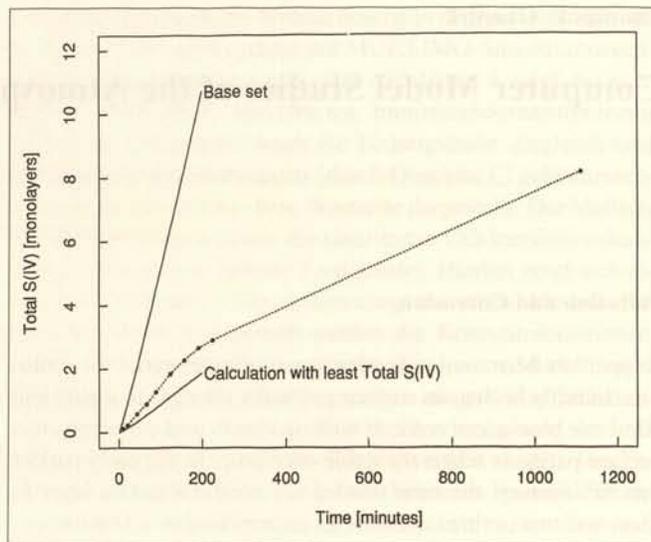
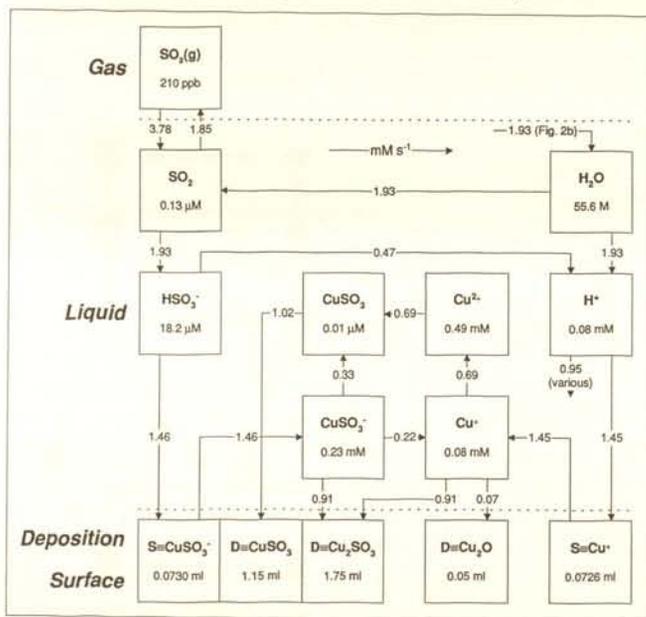
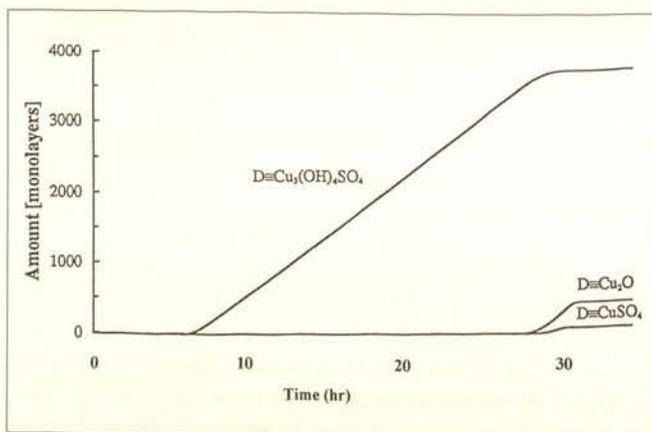


Fig. 3. Total amount of S(IV) as a function of time of exposure. The experimental points (dotted line) are from Persson and Leygraf<sup>10</sup> and the bottom curve from a calculation in which the dissolution rates for  $S = \text{Cu}^+$  and  $S = \text{CuSO}_3^-$  were decreased by a factor of ten compared with the base set

fite is given as a function of time. It is apparent that the model produces a reasonable simulation of the overall corrosion rate. It is notable, however, that after a relatively constant growth during the first three hours, the experimental data show a transition to a significantly lower deposition rate. Such a transformation in process is a detail not adequately described by the model in its initial formulation. However, it is clear that various model calculations, using reaction rate constants within the uncertainties in their magnitudes, can produce corrosion rates that bracket the actual experimental results that incorporate the initial and subsequent corrosion processes.

The results of the computer model show that chemical reactions within the thin water layer on the copper surface are less important than the direct reactions of dissolved atmospheric species with the surface. The rates with which those surface reactions proceed are, however, poorly known, so further research on these specific reactions is indicated. In a subsequent study,

Fig. 4. Time curves from the GILDES model of copper corrosion showing precipitated amounts (in equivalent monolayers) of the dominant corrosion products cuprite ( $D=\text{Cu}_2\text{O}$ ), chalcocyanite ( $D=\text{CuSO}_3$ ), and antlerite ( $D=\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ). The late precipitation of chalcocyanite and cuprite relative to antlerite reflects the fact that they are much more soluble, reaching saturation only as the water film on the copper surface nears total evaporation



the effects on copper corrosion of ammonium sulfate particles, known to be common in the atmosphere, were evaluated.<sup>11</sup> It was found that the cupric hydroxysulfates formed were a function of the particle concentration, and that a large fraction of the corrosion products forms near the end of the surface drying phase (Fig. 4). These results reproduce, at least qualitatively, existing laboratory and field data on the corrosion of copper.

Calculations including as reactants the gases NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> and sea salt particles remain to be performed. In studies of zinc chemistry, however, both NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> have been shown by experiments and GILDES calculations to accelerate the corrosion process.<sup>12</sup> It is anticipated that similar results will be achieved when these species are added to the copper chemistry model.

With the availability of the GILDES model, now increasingly guided by careful experimental data, the development of a damage function for copper seems within reach in a few years.<sup>10,13</sup>

### 21<sup>st</sup> Century Corrosion of Copper Statues and Monuments

One of the most useful characteristics of computer models is that once they have been validated against present conditions, they can be used to make predictions for hypothetical corrosion scenarios of interest. At this stage of model development, it is too early to have confidence in such predictive capability. Nonetheless, one can look forward to that possibility and make a few predictions.

In the case of the atmospheric corrosion of copper, the damage function contains two types of terms: the A-F and  $\alpha$ - $\phi$  constants that must be determined by computer model studies that draw upon relevant laboratory and field data, and the concentrations of the causative corrosion agents. Just as corrosion rates are related to the atmospheric concentrations of corrosive species, so those concentrations are related to the rates of emission of those species. Sulfur dioxide is probably the most important agent, and oxides of nitrogen probably next. Although SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> have some natural sources, most emissions are from the combustion of fossil fuels and other human activities.<sup>14</sup> The degree to which these activities occur in the vicinity of or upwind from statues and monuments will have a major impact on the longevity of those objects of art and heritage.

Since objects of culture and art are perceived as having been created for existence over long periods of time, it is instructive to ask what changes can be foreseen in SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in the coming several decades. The consensus of experts is that anthropo-

genic emissions of SO<sub>2</sub>, now at about 65 megatonnes of sulfur per year, will at least double over the next century, largely as a result of increased combustion of sulfur-containing coal.<sup>15</sup> In the case of NO<sub>x</sub>, now at 21 megatonnes of nitrogen per year<sup>14</sup>, the increases will be at least as high and probably higher.<sup>16</sup> Spatially, the increase will be far from uniform. The largest reserves of coal, the fastest growing populations, and the most rapid rate of industrialization all occur in Southeast Asia. Accordingly, emissions will grow strongly in that region. Figure 5 shows a projection of emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> for the year 2020 on each of Earth's continents.<sup>17</sup> It is obvious that if these predictions are even approximately correct, the statues and monuments of Southeast Asia will be those most at risk in the 21<sup>st</sup> century.

### Citations

- 1 A. N. CATHCART, *Journal of the Institute of Metals*, 49 (1932), p. 161.
- 2 T. E. GRAEDEL/K. NASSAU/J. P. FRANEY, *Corrosion Science*, 27 (1987), p. 639.
- 3 E. O. EDNEY, in: *Effects of Acid Deposition on Materials*, Report 19, Washington D. C., National Acid Precipitation Assessment Program, (1990) pp. 19-37 to 19-95.
- 4 W. H. J. VERNON/L. WHITBY, *Journal of the Institute of Metals*, 44 (1930), p. 389.
- 5 W. KRUMBEIN/P. BRIMBLECOMBE/D. E. COSGROVE/S. STANFORTH (Eds.), *Durability and Change. The Science, Responsibility, and Cost of Sustaining Cultural Heritage*, Chichester, UK: John Wiley (1994).
- 6 P. ERIKSSON/L.-G. JOHANSSON/H. STRANDBERG, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (1993), p. 53.
- 7 T. E. GRAEDEL, *Corrosion Science*, 38 (1996), p. 2153.
- 8 J. TIDBLAD/T. E. GRAEDEL, *Corrosion Science*, 38 (1996), p. 2201.
- 9 J. TIDBLAD/T. E. GRAEDEL, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), p. 2666.
- 10 D. PERSSON/C. LEYGRAF, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995), p. 1459.
- 11 R. E. LOBNIG et al., *Journal of the Electrochemical Society*, 141, (1994), p. 2935.
- 12 L. A. FARROW/T. E. GRAEDEL/C. LEYGRAF, *Corrosion Science*, 38 (1996), p. 2181.
- 13 H. STRANDBERG/L.-G. JOHANSSON, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), p. 2334.
- 14 C. M. BENKOVITZ et al., *Journal of Geophysical Research*, 101 (1996), p. 29239.
- 15 J. LEGGETT/W. J. PEPPER/R. J. SWART, in: *Climate Change 1992*, Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press (1992), pp. 69-95.
- 16 H.J.M. DE VRIES et al., *Water, Air, and Soil Pollution*, 76 (1994), p. 79.
- 17 J. N. GALLOWAY, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85 (1995), p. 15.

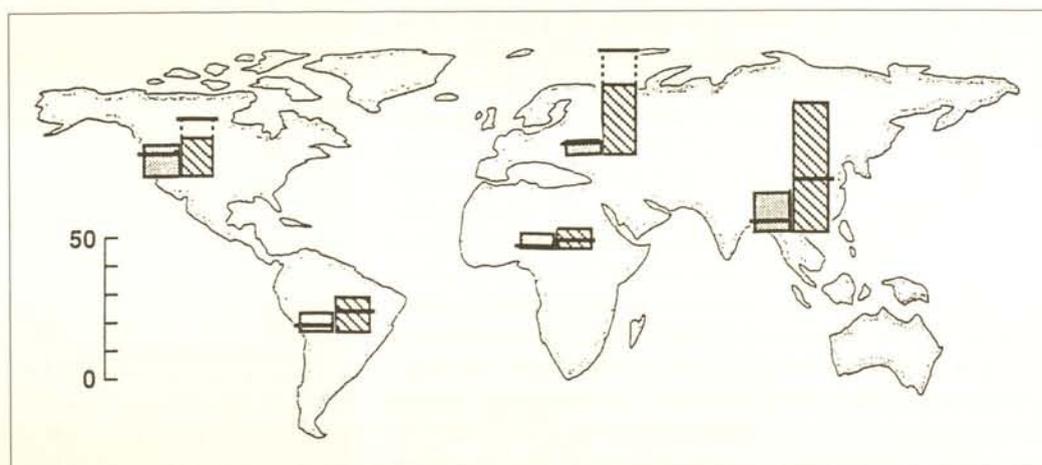


Fig. 5. The anthropogenic emission rates of SO<sub>2</sub> (right bars) and NO<sub>x</sub> (left bars) to the atmosphere on each continent, projected for the year 2020. The units are Tg (10<sup>12</sup> g S or N) per year; the horizontal bars indicate 1990 emission rates (adapted from reference)<sup>17</sup>

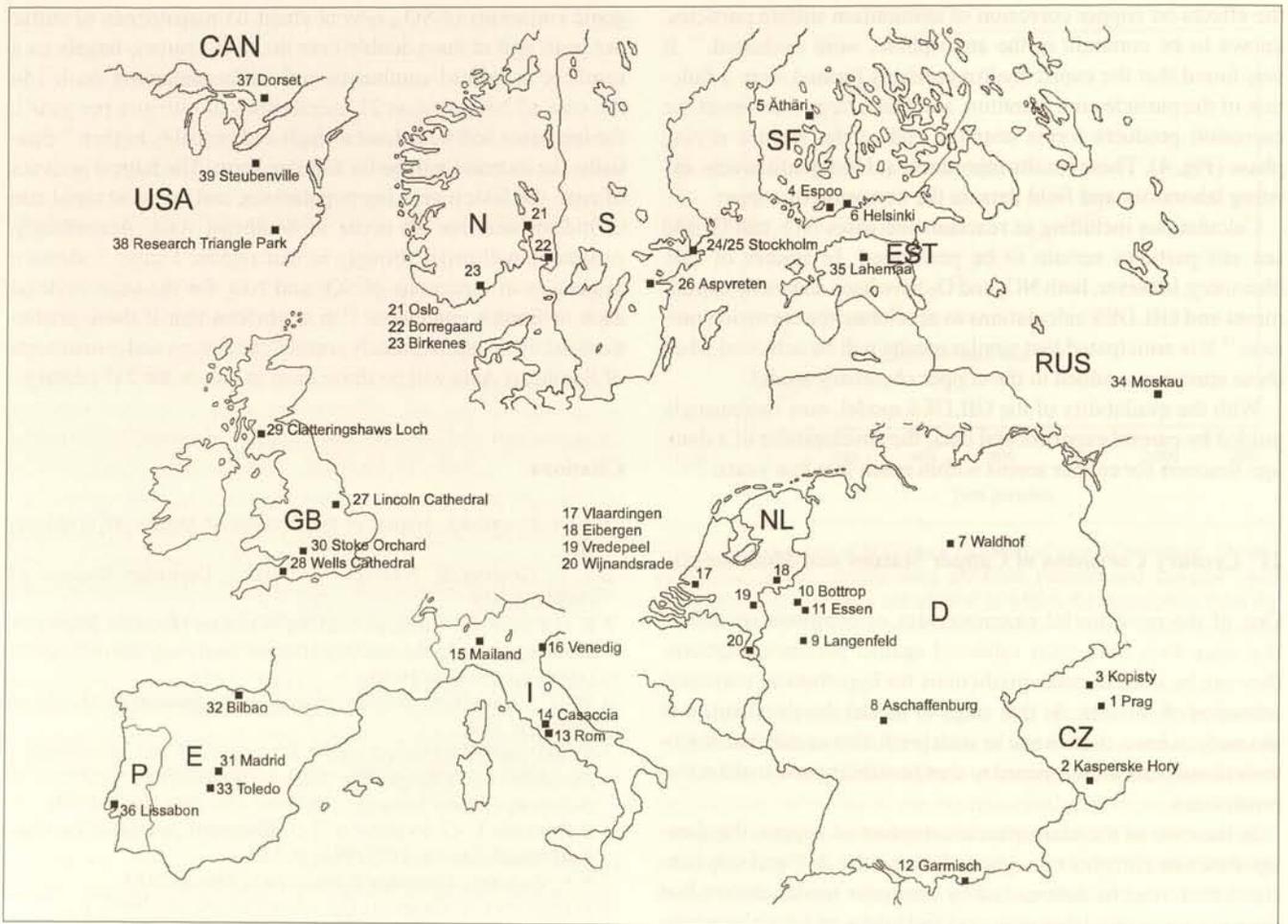


Abb. 1. Übersicht über die geographische Verteilung und die Numerierung der Expositionsorte

Bruno Stöckle, Andreas Krätschmer

## Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze

### Ergebnisse aus dem UN/ECE-Bewitterungsprogramm

#### Abstract

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

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

#### Einleitung

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

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

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

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

## Umweltdaten

Während der achtjährigen Expositionszeit wurden an allen Expositionsorten die meteorologischen Daten Temperatur, Luftfeuchtigkeit, und Niederschlagsmenge registriert. Ferner wurden die Konzentrationen der Schadgase Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und Ozon ( $\text{O}_3$ ) laufend gemessen und die

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



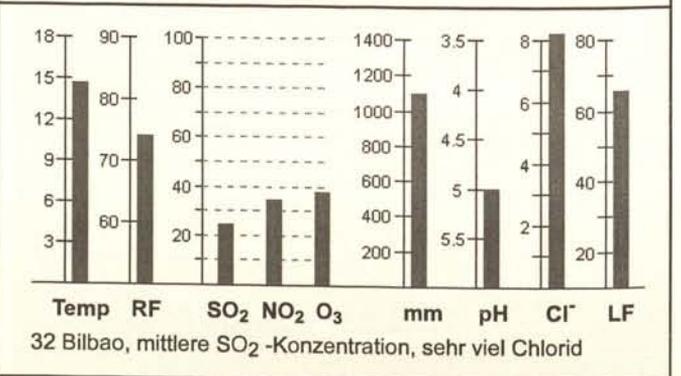
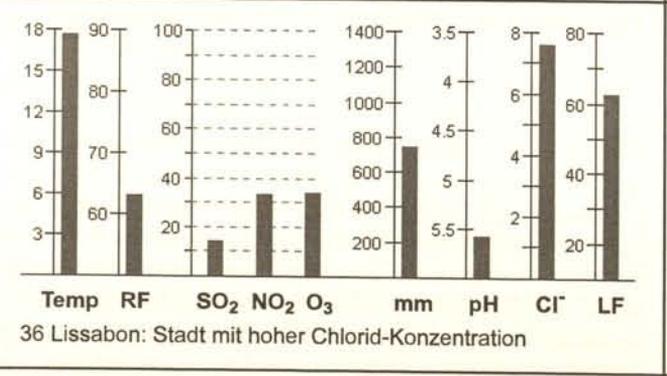
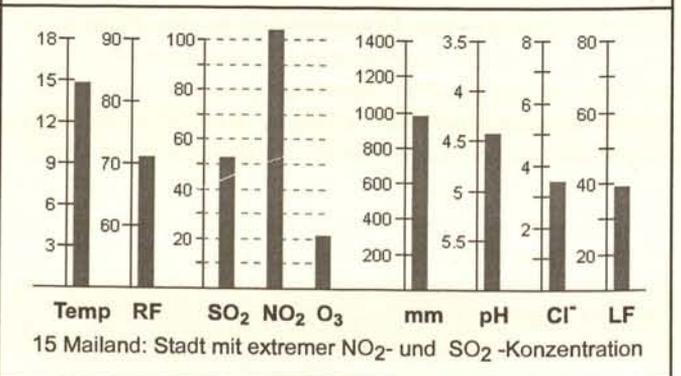
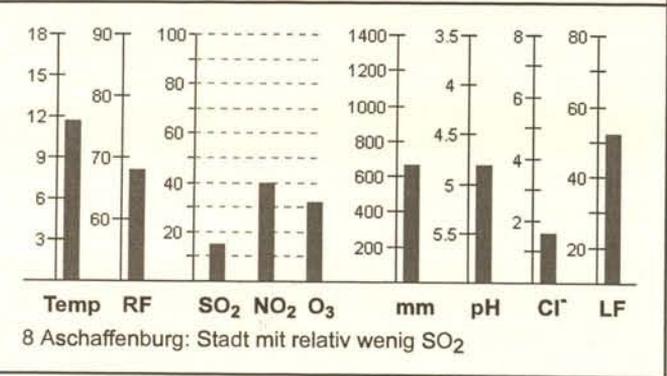
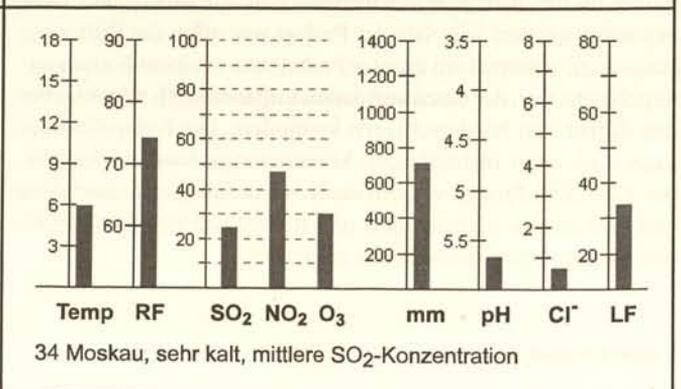
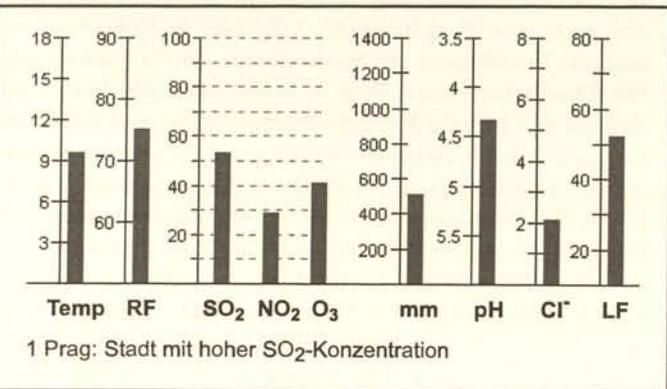
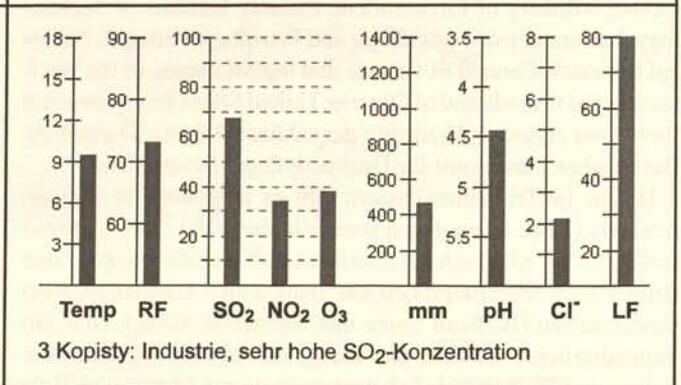
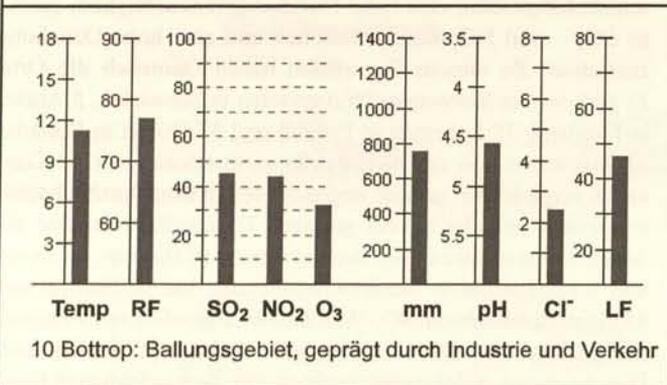
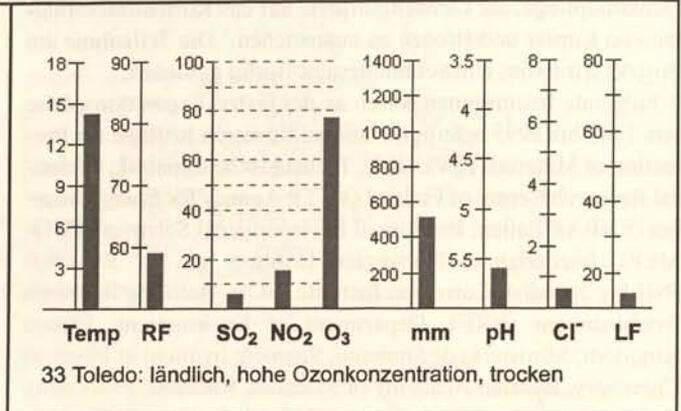
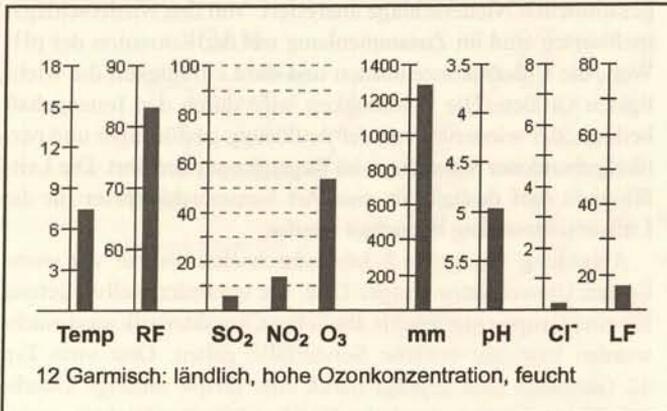
gesammelten Niederschläge analysiert. Von den Niederschlagsmeßwerten sind im Zusammenhang mit der Korrosion der pH-Wert, die Chloridkonzentration und die Leitfähigkeit die wichtigsten Größen. Die Leitfähigkeit wird durch den Ionengehalt bedingt, der wiederum von der Auflösung gasförmiger und partikelgebundener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

Abbildung 3 zeigt die 8-Jahresdurchschnittswerte<sup>2</sup> der wichtigsten Umweltdaten einiger Orte, die entweder stellvertretend für eine Gruppe mit jeweils ähnlicher Charakteristik ausgesucht wurden bzw. als extreme Sonderfälle gelten. Orte vom Typ 12 Garmisch sind geprägt durch eine relativ niedrige Durchschnittstemperatur, eine hohe Durchschnittsfeuchtigkeit, geringe  $\text{SO}_2$  – und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen und eine hohe Ozonkonzentration. Zu diesem Typ zählen neben Garmisch die Orte 23 Birkenes in Norwegen, 26 Aspöreten in Schweden, 5 Ähtäri in Finnland, 35 Lahemaa in Estland und 37 Dorset in Kanada. 33 Toledo ist von den Schadgaskonzentrationen mit 12 Garmisch vergleichbar, ist aber wegen der sehr hohen Durchschnittstemperatur und der extrem geringen Durchschnittsfeuchte als Sonderfall anzusehen. Von den drei Orten 10 Bottrop, 11 Essen und 9 Langenfeld in Nordrhein-Westfalen hat 10 Bottrop mit  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  den höchsten  $\text{SO}_2$ -Wert und 9 Langenfeld mit  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  den geringsten, während die übrigen Werte sehr ähnlich sind. Den höchsten 8-Jahresdurchschnitt der Schwefeldioxid-Konzentration von  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  besitzt 3 Kopisty in Tschechien, wo auch die Leitfähigkeit der Niederschläge extrem hoch ist. Der  $\text{SO}_2$ -Durchschnitt von 1 Prag ist immer noch sehr hoch – ein Zeichen daß hier die Rauchgasentschwefelung und der Ersatz von Kohle durch abgasärmere Energieträger noch nicht sehr weit fortgeschritten sind. 34 Moskau zeichnet sich durch einen hohen  $\text{NO}_2$ -Wert, einen mittleren  $\text{SO}_2$ -Wert und eine sehr niedrige Durchschnittstemperatur aus. Die Schadgaswerte von 8 Aschaffenburg sind ganz typisch für eine Stadt nach erfolgreichen Bemühungen zur  $\text{SO}_2$ -Reduzierung. Allerdings ist wie in allen Städten der fast ausschließlich verkehrsbedingte  $\text{NO}_2$ -Gehalt hoch. 15 Mailand hat mit über  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  den höchsten  $\text{NO}_2$ -Durchschnittswert und der  $\text{SO}_2$ -Wert ist gleich dem von 1 Prag. Die Ursache sind hohes Verkehrsaufkommen, Industrie und – besonders im Winter – austauscharme Wetterlagen. An 36 Lissabon fallen vor allem die hohe Durchschnittstemperatur, ein geringer Säuregrad der Niederschläge und ein starker maritimer Einfluß auf, der sich in einer hohen Chloridkonzentration und – dadurch bedingt – auch in einer hohen Leitfähigkeit des Niederschlagswassers äußert. Noch höher ist die Chloridkonzentration in 32 Bilbao, das mit ca.  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auch eine beachtliche Schwefeldioxidkonzentration aufweist.

## Untersuchungsmethoden

### Gewichtsveränderung

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



mit dem abfließenden Wasser abgespült. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt von chemischen Umwelteinflüssen, dem Klima und der Expositionszeit ab. In 1 Prag und 10 Bottrop, Standorte mit relativ hohem  $\text{SO}_2$ -Gehalt, werden die Kupferproben zunächst schwerer (Abb. 4). Das Maximum wird in 1 Prag nach etwa 3 Jahren erreicht, in 10 Bottrop nach etwa einem Jahr. Danach gewinnt der Gewichtsverlust die Oberhand und die Auflösungsrate erhöht sich mit steigender Expositionszeit. In 15 Mailand ist die Phase der Gewichtserhöhung entweder extrem kurz oder überhaupt nicht vorhanden; die Gewichtsabnahme ist nahezu linear. In 33 Toledo dagegen ist das Gewicht während der ersten 4 Jahre fast konstant und nimmt danach nur ganz leicht ab.

### Massenverlust

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

### Schichtdickenmessung nach dem Wirbelstromverfahren

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

△ Abb. 3. 8-Jahresdurchschnittswerte von Umwelt- und Klimadaten an 10 ausgewählten Orten. Temp = Temperatur, °C; RF = relative Luftfeuchtigkeit, %;  $\text{SO}_2$  = Schwefeldioxid,  $\text{NO}_2$  = Stickstoffdioxid,  $\text{O}_3$  = Ozon,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; pH = pH-Wert der Niederschläge; Cl = Chloridkonzentration der Niederschläge, mg/l; LF = Leitfähigkeit der Niederschläge,  $\mu\text{S}/\text{cm}$

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

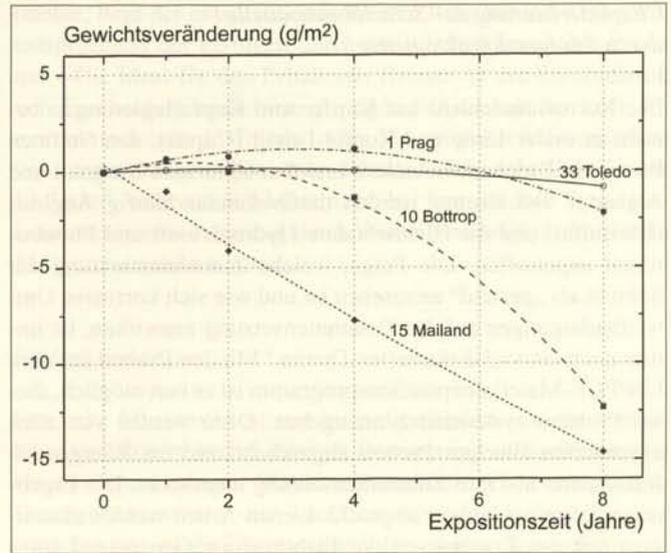


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Gewichtsveränderung von ungeschützt exponiertem Kupfer, an den Orten 1 Prag, 10 Bottrop, 15 Mailand, 33 Toledo

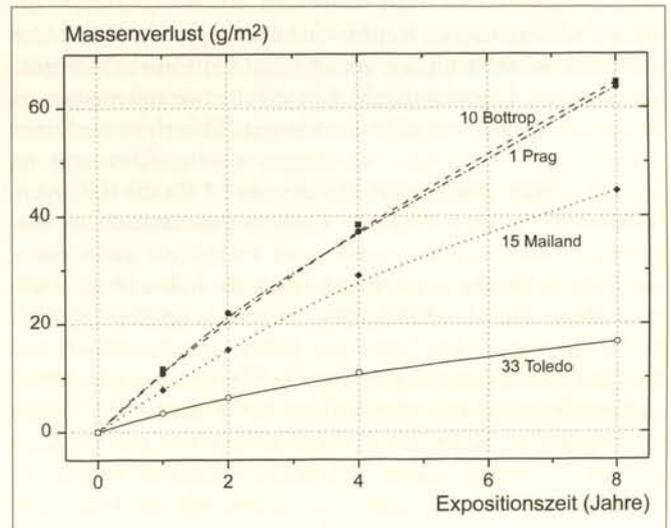
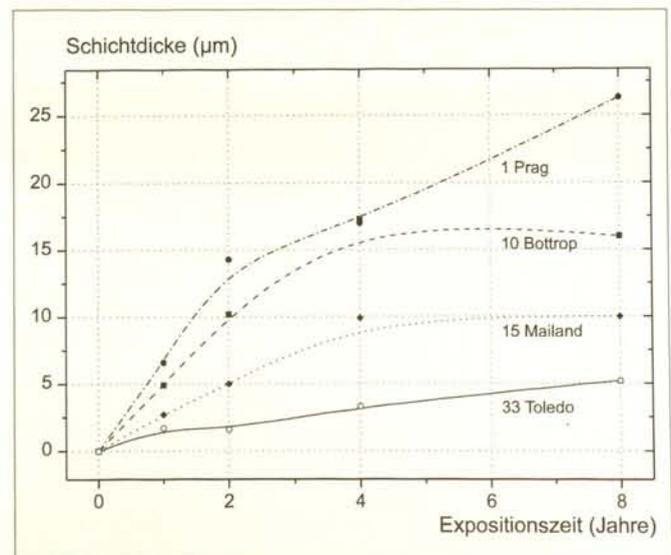


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf des Massenverlusts von ungeschützt exponiertem Kupfer, an den Orten 1 Prag, 10 Bottrop, 15 Mailand, 33 Toledo



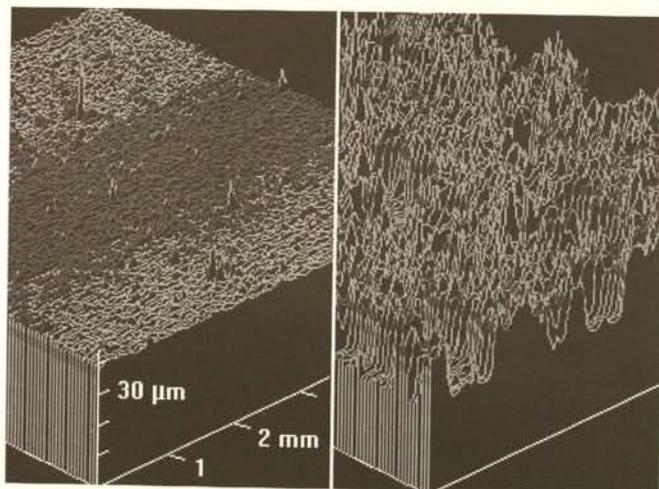
*Charakterisierung der Schichtbestandteile durch Röntgendiffraktometrie*

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

*Farbmessung*

Die Farben exponierter Kupfer- und Bronzeproben ändern sich sehr stark in Abhängigkeit vom Klima, den Umweltbedingungen und der Expositionszeit. Um die Farbveränderungen zu studieren, wurden von allen Proben mit Hilfe eines modernen Farbmeßgeräts<sup>6</sup> spektrale Messungen durchgeführt und im L\*a\*b\*-System ausgewertet. Dabei steht L\* für die Helligkeit, während die Achsen a\* und b\* einen zweidimensionalen Ausschnitt aus einem dreidimensionalen Farbkörper aufspannen. Die Achse a\* reicht von Rot nach Grün; die Achse b\* von Gelb nach Blau. Das L\*a\*b\*-System besitzt gegenüber anderen Farbmeßsystemen den Vorteil der hohen Anschaulichkeit und der Übereinstimmung äquidistanter Schritte mit der subjektiven Farbempfindung. Die Ergebnisse der Farbmessung lassen sich besonders eindrucksvoll – zusammen mit den digitalen Bildern der Proben und den visualisierten Umwelt- und Korrosionsdaten – mit Hilfe eines speziell entwickelten Computerprogramms<sup>7</sup> darstellen, das mit dem kompletten Datensatz auf CD-ROM archiviert wurde.

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



*3D-Rauhigkeitsprofile*

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

**Zusammenhänge zwischen Korrosion und Umwelt**

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

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

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

*Einfluß von Schwefeldioxid*

Das Ergebnis der multiplen Regressionsanalyse für Kupfer weist wie erwartet der Schwefeldioxidkonzentration die größte Bedeutung zu, gefolgt von der relativen Luftfeuchtigkeit, der Ozonkonzentration und der Säuremenge in den Niederschlägen. Die schädigende Wirkung von SO<sub>2</sub> läßt sich sehr eindrucksvoll durch einen Vergleich der 4 Expositionsorte 9 Langenfeld, 11 Essen, 10 Bottrop und 3 Kopisty belegen (Abb. 8), die sich in erster Linie durch den SO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft unterscheiden, während alle anderen relevanten Parameter sehr ähnlich sind. In dieser Reihe weist 9 Langenfeld mit 19 µg/m<sup>3</sup> den geringsten SO<sub>2</sub>-Gehalt auf, bei dem das ungeschützt exponierte Kupfer nach 8 Jahren einen Massenverlust von 36 g/m<sup>2</sup> erreicht. Der im

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

Wie die statistische Auswertung ergab, reagiert auch Bronze äußerst sensibel auf Schwefeldioxid. Abbildung 9 zeigt den zeitlichen Verlauf des Massenverlusts an 5 ausgewählten Orten mit unterschiedlichen  $\text{SO}_2$ -Durchschnittswerten. Die Abstufung des Massenverlusts entspricht für alle Expositionsperioden derjenigen der  $\text{SO}_2$ -Werte.

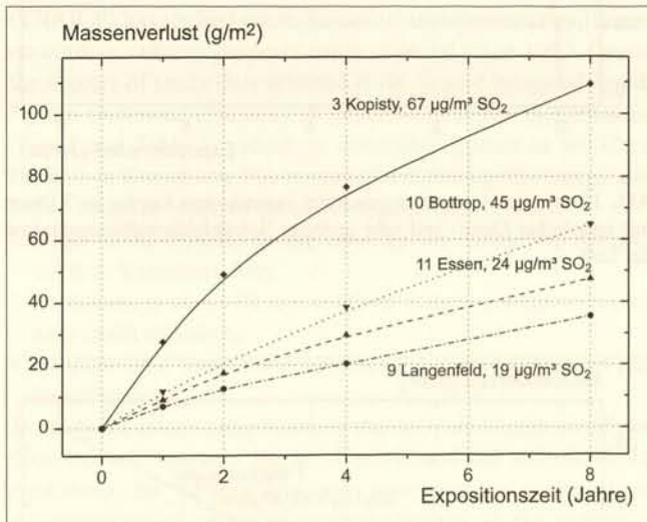


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf des Massenverlusts von ungeschützt exponiertem Kupfer an 4 Orten mit unterschiedlichen  $\text{SO}_2$ -Durchschnittswerten

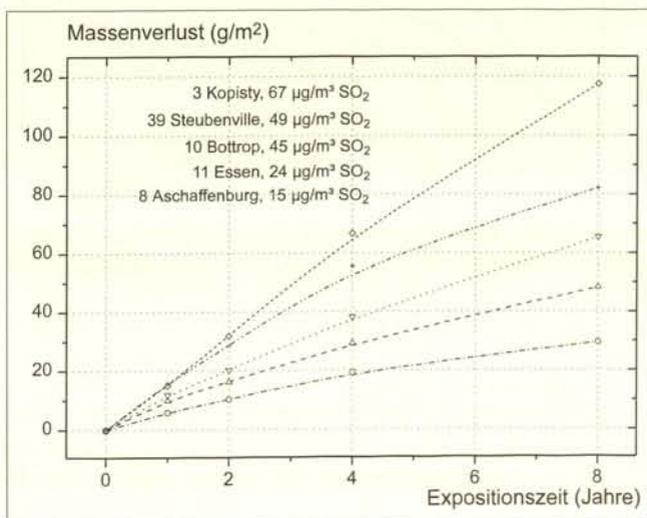


Abb. 9. Vergleich des Massenverlusts von ungeschützt exponierter Bronze an 5 Orten mit unterschiedlicher  $\text{SO}_2$ -Konzentration

#### Einfluß der Luftfeuchtigkeit

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

reichte, liegt der entsprechende Wert in Rom bei nur  $27,9 \text{ g}/\text{m}^2$ , entsprechend der geringen durchschnittlichen Feuchtigkeit von nur 64%. Ideal für den Erhalt von Bronze ist die Kombination von Trockenheit und einem geringen  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Luft: Im extrem trockenen 33 Toledo (Abb. 3) beträgt der Massenverlust von ungeschützt exponierter Bronze nach acht Jahren nur  $13,3 \text{ g}/\text{m}^2$ , während in 12 Garmisch bei fast gleichen Schadgaskonzentrationen aufgrund der höheren Feuchtigkeit immerhin  $21,0 \text{ g}/\text{m}^2$  erreicht werden.

#### Einfluß von Ozon

Der hohe Massenverlust wie auch die bläulich-violette Verfärbung von Kupfer nach 1-jähriger Bewitterung an ländlichen Orten mit sehr niedrigen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen und hohen Ozon-Durchschnittswerten wie 12 Garmisch oder 5 Ähtäri waren zunächst eine große Überraschung. Besonders die geschützt exponierten Kupferproben zeigen einen ganz charakteristischen Verlauf des Massenverlusts (Abb. 10). Bereits die Werte nach 2 Jahren, die nur unwesentlich über den Einjahresergebnissen lagen, deuteten darauf hin, daß es sich um eine Besonderheit in der Anfangsphase der Exposition handelt: Offensichtlich bewirkt das starke Oxidationsmittel Ozon eine sehr rasche Ausbildung von kompakten Oxidschichten, die im weiteren Verlauf der Exposition das darunterliegende Metall schützen und den zeitlichen Verlauf des Massenverlusts in Richtung auf die Horizontale einschwenken lassen.

Die Sensibilität von Kupfer gegenüber Ozon führt auch dazu, daß an ozonreichen Orten der Massenverlust von ungeschützt exponiertem Kupfer wesentlich über dem der Bronze liegt, für deren Korrosion kein signifikanter Zusammenhang mit Ozon festgestellt wurde. Sowohl in 7 Waldhof als auch in 12 Garmisch beträgt der Massenverlust von Bronze nur etwa 60% vom jeweils entsprechenden Wert für Kupfer (Abb. 11). Der Vergleich von 7 Waldhof und 12 Garmisch legt auch nahe, daß hohe Ozonkonzentrationen die schädigende Wirkung auch relativ geringer  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen auf Kupfer verstärken; ein Synergismus von Ozon und Schwefeldioxid wurde auch in Laborstudien festgestellt.<sup>9,3</sup>

Im Unterschied zu Kupfer ist bei Bronze kein Einfluß von Ozon festzustellen, vielmehr ist der Massenverlust an ländlichen Orten mit hohen Ozonkonzentrationen und sehr niedrigen  $\text{SO}_2$ -Werten besonders gering. Beispielsweise beträgt der Massenverlust von ungeschützt exponierter Bronze in 12 Garmisch nach 8 Jahren nur  $21 \text{ g}/\text{m}^2$  gegenüber  $35 \text{ g}/\text{m}^2$  von Kupfer am gleichen Ort (Abb. 11).

#### Einfluß von Chlorid

Ein weiterer Unterschied zwischen Bronze und Kupfer besteht in der wesentlich stärker ausgeprägten Sensibilität von Bronze gegenüber Chlorid. Liegt der Massenverlust von Bronze an ozonreichen Orten immer unter dem von Kupfer, so ist dies an Orten mit einer hohen Chloridkonzentration in den Niederschlägen genau umgekehrt (Abb. 12). Die schädigende Wirkung von Chlorid auf Bronze läßt sich auch sehr eindrucksvoll durch einen Vergleich von 12 Garmisch mit 28 Wells Cathedral belegen: Beide Orte haben eine sehr niedrige  $\text{SO}_2$ -Konzentration von  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die Chloridkonzentration der Niederschläge ist in Garmisch mit  $0,2 \text{ mg}/\text{l}$  gegenüber  $6,0 \text{ mg}/\text{l}$  in Wells verschwindend

gering. Dafür beträgt der Massenverlust nach 8jähriger Exposition in Garmisch nur 21 g/m<sup>2</sup>, während in Wells im gleichen Zeitraum genau der doppelte Wert erreicht wird.

### Schlussfolgerung

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

### Literatur

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

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

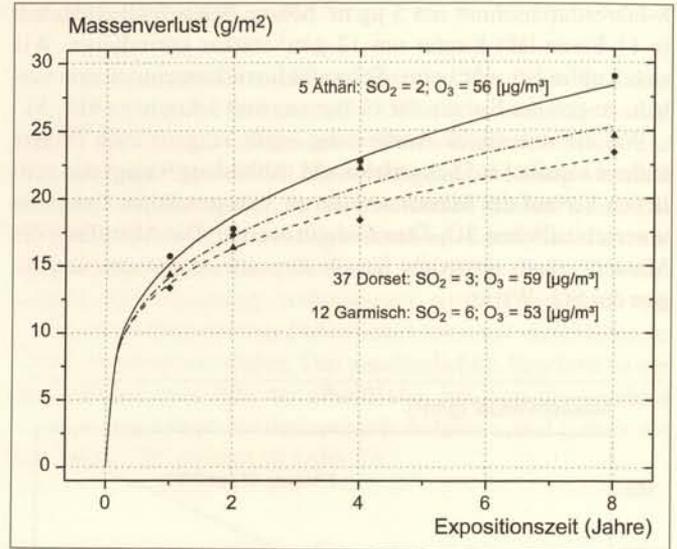


Abb. 10. Massenverlust von geschützt exponiertem Kupfer an 3 Orten mit sehr hoher Ozon- und sehr geringer Schwefeldioxidkonzentration der Luft

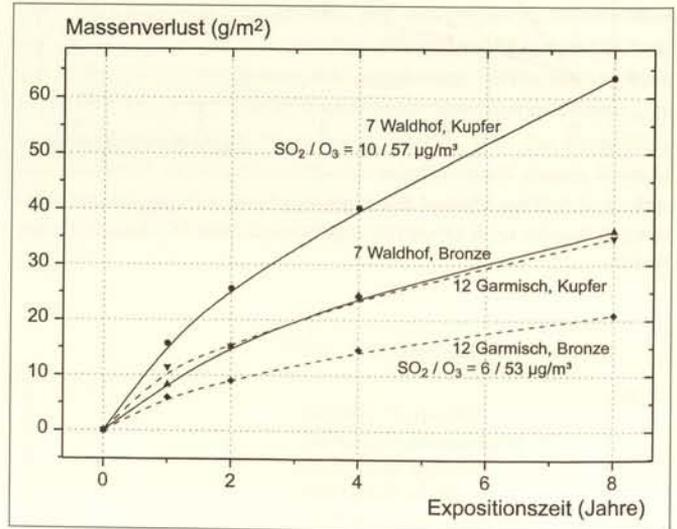
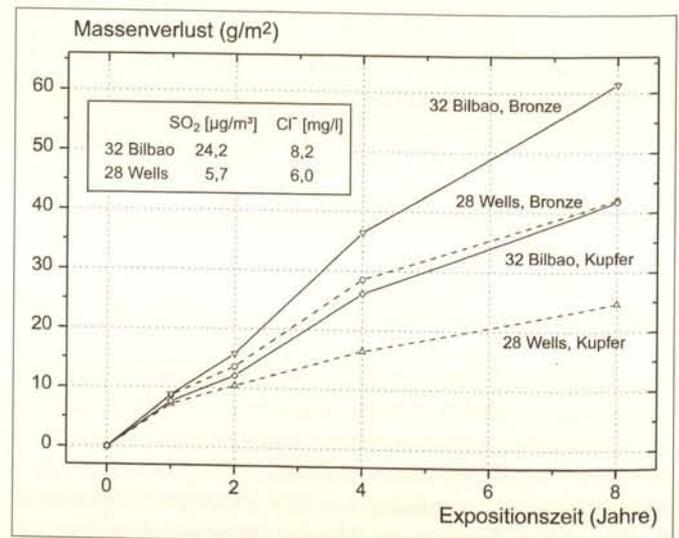


Abb. 11. Vergleich des Massenverlusts von Kupfer und Bronze nach ungeschützter Exposition an Orten mit hohen Ozonkonzentrationen



## Influence of Air Pollution on the Great Buddha in Kamakura

### Introduction

The Tokyo National Research Institute of Cultural Properties (TNRICP) has studied the influence of environmental pollutants on outdoor cultural property made of metal since 1992. One of the objects of study thus selected is the Seated Image of Amida Nyorai (National Treasure) of Kotoku-in Temple in Kamakura (Fig. 1 and Table 1), which is commonly known as the Great Buddha in Kamakura. The reasons for selecting this image are:

1. this image is made of bronze, a typical copper alloy,
2. it has stood exposed to the open air for about five hundred years in Kamakura City,
3. Kamakura is about 50 km south of Tokyo, a location within easy reach of Tokyo,
4. there are also many other objects of cultural value in its surrounding area.

To study the relationship between the corrosion behavior of outdoor cultural property made of metal and the environmental conditions, the Institute has been analyzing the compositions and structures of corrosion products formed on the surface of the Great Buddha since 1992, while at the same time conducting exposure tests using imitation materials of the image, making meteorological observations and monitoring air pollution in the surrounding area.

### Environmental Pollutants Around the Great Buddha

To study the influence of environmental pollutants on the Great Buddha in Kamakura, elution tests of contaminated gases, mist, acid precipitation, and exposure test samples were conducted in the precincts of this temple, Kotoku-in. Measurement started in January 1993.

#### 1. Sulfur Dioxide (SO<sub>2</sub>) and Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>)

##### Method of Measurement

SO<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> monitors (dia. 5 cm, height 2.5 cm) were exposed in places free from rainfall. After 30 days of exposure, the monitors were taken back and washed in ion exchange water. Their extract was then analyzed by ion chromatography.

##### Result of Measurement

Their concentrations after the exposure test period were shown in ppb.

##### Place of Measurement

Each monitor was exposed in an instrument shelter on the rooftop of the temple and in the body of the Great Buddha.

#### 2. Chloride Ion (Cl<sup>-</sup>), Nitric Acid Ion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfate Ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Sodium Ion (Na<sup>+</sup>), Ammonia Ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and Potassium Ion (K<sup>+</sup>)

##### Method of Measurement

Gauze-type mist collectors (dia. 10 cm, surface area 157 cm<sup>2</sup>) were exposed in places free from rainfall. After 30 days of expo-

sure, the collectors were taken in and washed in ion exchange water. Their extract was then analyzed by ion chromatography.

##### Result of Measurement

The respective amounts of chloride ion (Cl<sup>-</sup>), nitric acid ion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sodium ion (Na<sup>+</sup>), ammonia ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), and potassium ion (K<sup>+</sup>) collected by the gauzes during the 30-day exposure period were shown in mg/157 cm<sup>2</sup>.

##### Place of Measurement

Each collector was exposed in an instrument shelter on the rooftop of the temple and in the body of the Great Buddha.

#### 3. Chloride Ion (Cl<sup>-</sup>), Nitric Acid Ion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfate Ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Sodium Ion (Na<sup>+</sup>), Ammonia Ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Potassium Ion (K<sup>+</sup>), Magnesium Ion (Mg<sup>2+</sup>), and Calcium Ion (Ca<sup>2+</sup>) during rainfalls

##### Method of Measurement

The rain collected by a rain collector for periods of 30 days each was analyzed by both ion chromatography and an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES Type SPS1200A manufactured by Seiko Instruments Inc.).

##### Result of Measurement

The amounts of ions collected for each period of 30 days were shown in mg.

##### Place of Measurement

The collector was set up on the rooftop of the temple.

#### 4. Chloride Ion (Cl<sup>-</sup>), Nitric Acid Ion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfate Ion (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Sodium Ion (Na<sup>+</sup>), Ammonia Ion (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), and Potassium Ion (K<sup>+</sup>) during one rainfall

##### Method of Measurement

The rain collected during each rainfall of 1 mm was analyzed. These ions were measured and analyzed by ion chromatography.

Table 1. Chronological Table

1252	The Great Buddha completed and this hall (Great Buddha Hall) constructed
1335	Great Buddha Hall destroyed by a typhoon
1369	Great Buddha Hall destroyed again by a typhoon
1495	Great Buddha Hall washed away by a tsunami (tidal wave) and not reconstructed since then, leaving the Great Buddha outdoors
1923	The base of the Great Buddha destroyed by the Kanto Great Earthquake, and the image tilted a little to the front
1926	The base of the Great Buddha reinforced and its asaimatic structure repaired
1960	Large-scale restoration carried out: 1) The neck fixed with reinforced plastic 2) The base replaced by a stainless steel board
1922	TNRIP's preparatory study started
1995	TNRIP's main study started

### Result of Measurement

The amounts of ions collected during one rainfall were shown in ppm.

### Place of Measurement

The collector was set up on the rooftop of the temple.

### 5. Elution Test of a Bronze Plate

A bronze plate (4 x 3 cm, Cu 85%, Pb 5%, Zn 5%, Sn 5%) was subjected to exposure, and then its elution test was conducted.

#### Method of Measurement

The bronze plate was attached onto the south 45° slant of the tunnel in the collector. The rain that flowed down on the bronze plate was collected for periods of 30 days each. The rain was then analyzed by an ICP-AES (Type SPS1200A manufactured by Seiko Instruments Inc.) to measure the changes in weight of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### Result of Measurement

The changes in weight were shown in mg. The amounts of ions collected during the period of exposure were also shown in mg.

#### Place of Measurement

The rain collector was set up on the rooftop of the temple.

### 6. Elution Test of Marble

#### Method of Measurement

Pieces of marble (2.0 x 2.0 x 0.5 mm) were ultrasonic-cleaned and then subjected to exposure both outdoors (on the south 45° slant of the exposure stand) and indoors (hung in an instrument shelter).

After four months of exposure, they were taken back and ultrasonic-cleaned in 20 ml of pure water. The extracted water was analyzed by ion chromatography to measure the changes in weight of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{K}^+$  before and after exposure.  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were analyzed with an IEC-AES.

#### Result of Measurement

The changes in weight of these ions were shown in mg. Their amounts were shown in ppm.

### 7. Results and Discussion

- The concentrations of  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$  (quantitatively determined as  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in the atmosphere as observed in the simple monitors were found to undergo seasonal changes. The concentration of  $\text{NO}_2$  has a tendency to become lower in summer.
- The concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in mist were both remarkably high in summer. To put it differently, the concentration of contamination in mist tends to be higher in rainy months, while the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in mist tend to be lower in months of little rain.  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$  were found to be just contrary to the two above in their tendency (Fig. 2).
- The anions and cations collected during rainfalls in each month were compared with each other. The result shows a remarkable regional feature, namely that the amount of  $\text{Cl}^-$  and correspondingly that of  $\text{Na}^+$  are both greater in Kamakura than at the three other points outside Kamakura (Fig. 3).
- In Ueno, Tokyo, where TNRICP is located, rain in the initial stage of a rainfall is usually divided into two groups in pH value: one around 4 and the other around 7 on the pH scale. In contrast, it centered in the range of 4.0-5.5 in Kamakura (Kotoku-in Temple). On the whole, the EC value of rain in the initial stage of a rainfall was higher in Ueno. It has also been found that the EC value of the next rain has a tendency to become higher when rainless days continued for a long time.

$\text{NO}_3^-$  is considered to play a role as a factor of decreasing pH (Fig. 4).

- The elution amount of copper was found to be correlated with the amount of anions. The high amount of  $\text{Cl}^-$  shown in Figure 3 is due to the geographical feature of Kamakura which is located in a seaside district. It does not seem to be related to the elution of copper. The bronze plate is composed as described earlier, and Cu was in fact eluted in the greatest amount. The elements of the bronze plate were compared with each other by taking their composition ratios into account (taking the actual elution amount of Cu to be 1/17). As a result, it was found that Pb elution was most remarkable in the initial stage of exposure and that the elution amount of each element was in the order of  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$ . After some months of exposure, Pb sharply decreased in elution amount to the extent that Zn got ahead of Pb in this respect. Sn was scarcely detected in the period of exposure from the initial stage (Fig. 5).
- All marble fragments decreased in weight, although there were differences depending on the location and the time of exposure. Marble ( $\text{CaCO}_3$ ) is weak against acid. It is, therefore, considered to have been eluted by oxidized rain and also to have been affected by dry deposition. In fact, as the amount of anions in rain or mist increased, the result was a greater decrease in weight. This suggests that the decrease in weight of the marble was greatly affected not only by the elution effect of acid but also by water-soluble products generated by  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  which stuck to the surface of the marble ( $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are main substances that caused air pollution). The comparison between the decrease in weight of the marble fragments that were subjected to outdoor exposure and the amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  that was extracted from the marble fragments exposed indoors in the same period revealed that as the amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  increased, the decrease in weight of the marble fragments was greater. It can, therefore, be considered that the amount of  $\text{SO}_4^{2-}$  as a pollutant greatly affects marble (Fig. 6).

### Wind Around the Great Buddha – Wind Direction and Wind Speed

Meteorological observations have been conducted in the surrounding area of the Great Buddha to look into its atmospheric corrosion.

The data include:

- a) general weather condition in Kamakura City,
- b) characteristics of the wind directions in and around Kamakura,
- c) streams of wind around the Great Buddha.

Data available from the AMeDAS (Automated Meteorological Data Acquisition System) is used in addition to the results of our own observations. Item c) above was surveyed mainly by wind tunnel tests.

#### 1. Characteristics of the Wind Directions in and around Kamakura

The frequencies of occurrence of the wind directions in and around Kamakura as shown in Table 2 were analyzed to examine the characteristics of the wind directions in Kamakura. The data analyzed here was obtained at the following six observation points.

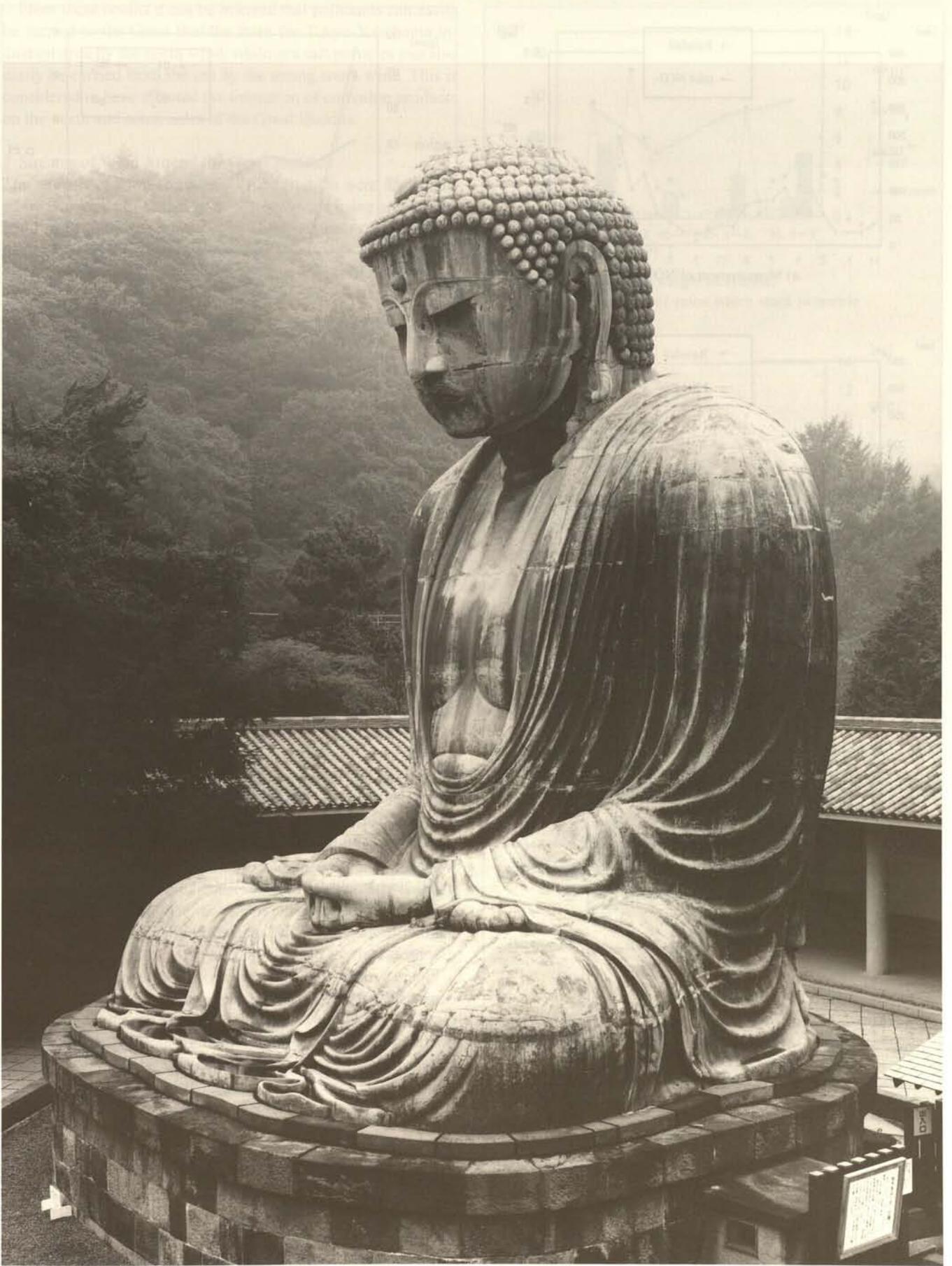


Fig. 1. The Great Buddha in Kamakura

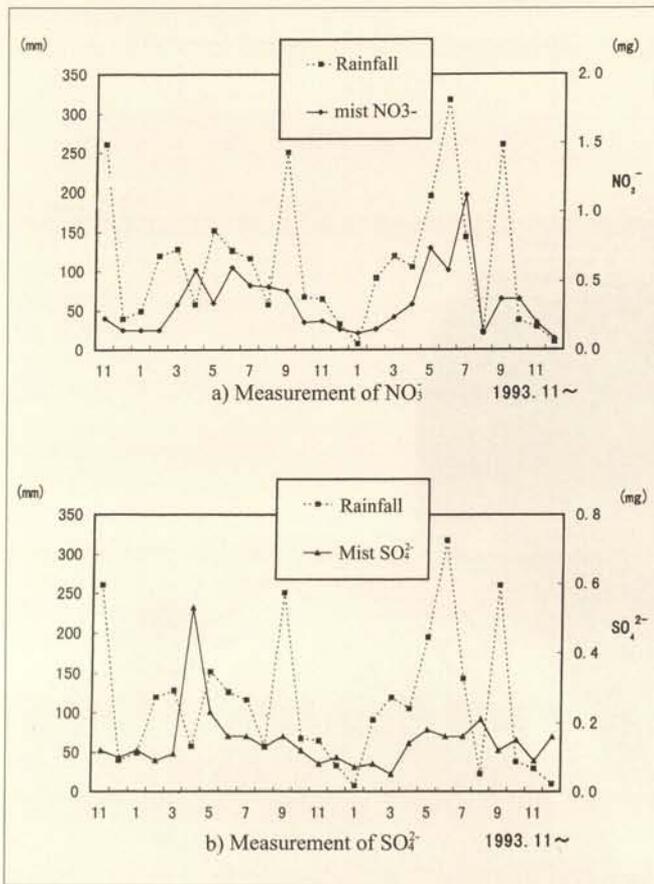


Fig. 2. The rainfall and mist contain  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  at Kotoku-in Temple

Fig. 3. The amount of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the rainwater in each month

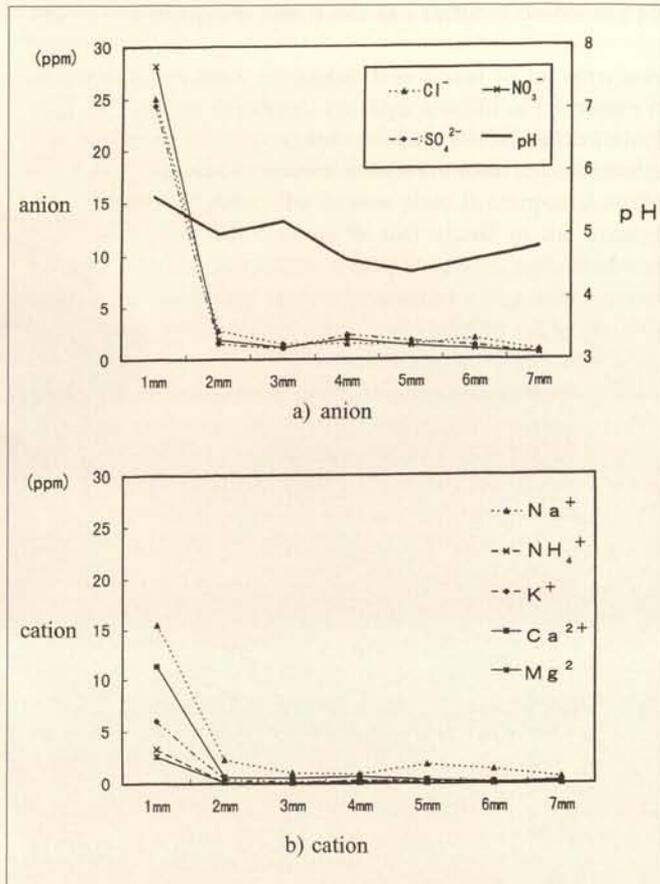
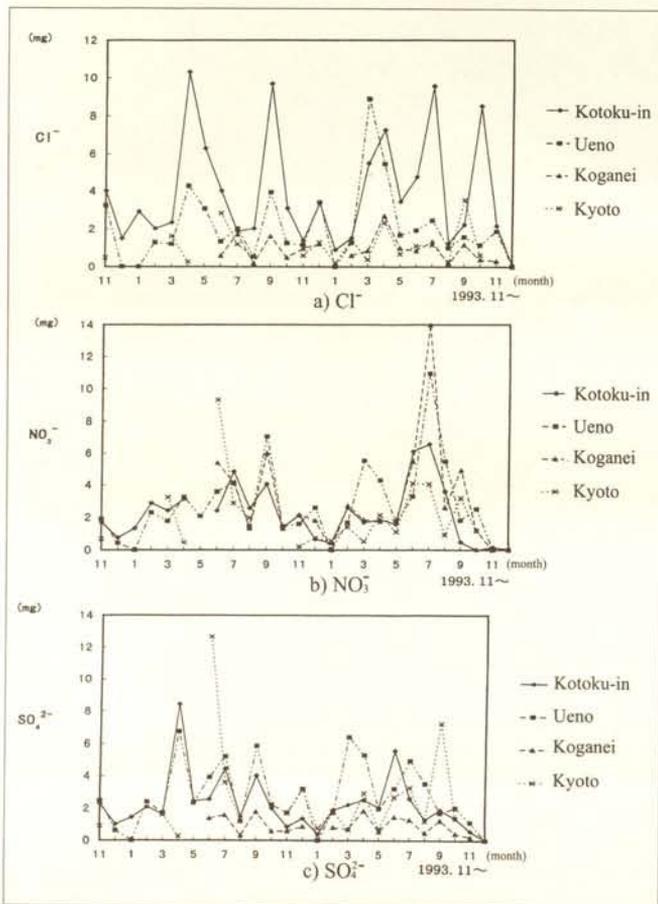


Fig. 4. The pH values of rainwater (1995.9.15) Kotoku-in Temple

The frequencies of occurrence of wind directions refer to the way the wind blows at what rate in a certain district. For example, at the observation point in Yokohama, about 25% of the annual total winds are from the north. This result further reveals that the east side and the west side divided at the Miura Peninsula are slightly different in the characteristics of the wind directions and that the wind blows parallel to the north-south axis at a higher rate on the west side (Kamakura side). In the neighborhood of the Great Buddha (observation point 2), the wind blows parallel to the NNE-SSW axis at a higher rate due to the geographical features of the area.

Figure 7 shows the frequencies of occurrence of the wind directions during a rainfall of 1 mm or more or while blowing at a wind speed of 8 m/s or more at each of the three observation points (Yokohama, the Great Buddha 1 and 2). As shown in the figure, the north wind blows at a higher rate during such rainfalls, and the wind, when blowing hard, most frequently comes from the south.

Table 2. Observation Points

Observation Point	Yokohama	Ebina	Tsujido	Miura	Great Buddha 1	Great Buddha 2
Altitude (m)	39	18	5	42	42	11
Height ground level (m)	19.6	6.5	9.5	10	10	15

From these results it can be inferred that pollutants can easily be carried to the Great Buddha from the Tokyo-Yokohama industrial area by the north wind, while sea salt particles can also easily be carried from the sea by the strong south wind. This is considered to have affected the formation of corrosion products on the north and south sides of the Great Buddha.

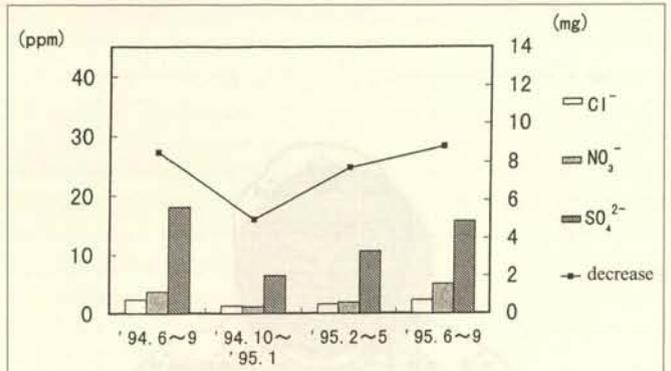
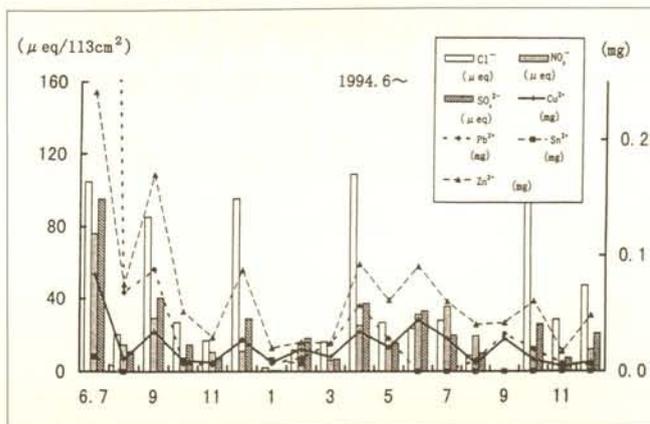
## 2. Streams of Wind Around the Great Buddha

The streams of wind around the Great Buddha were investigated by two kinds of tunnel tests: visibility test using smoke and wind pressure measurement test. The tests were conducted by using a model prepared on a scale of 1:100. The following is a brief summary of what has been found out from these tests.

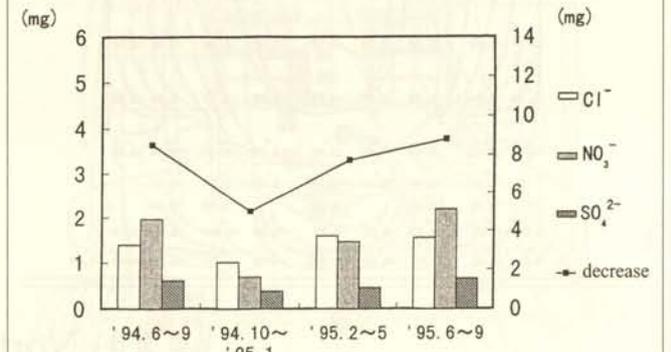
The NNW, N, and NNE winds are almost the same in their streams. Figure 8 shows the wind pressure distributions of the N and S winds. The wind pressure distribution here refers to the distribution of varying degrees of pressure acting on the surface of the Great Buddha. The positive value represents the pressure acting from the exterior to the interior, and the negative value the reverse. This means that, if there are openings or crevices on the surface, the wind blows in from the exterior at those spots where positive values are shown. This tendency becomes more prominent as the value increases. As shown in Figure 8 a, in the case of the N wind, the wind pressure value is positive on almost the entire area of the Great Buddha's back side, the side facing to windward, while the value is negative almost the entire area of the front. The same tendency is also seen in the S wind – the positive value on the front (windward side) and the negative value on the back side (leeward side). Compared with the N wind, the S wind is greater in wind pressure value, on the whole owing to the geographical conditions, as there are mountains on the windward side of the N wind. Consequently, those mountains serve as an obstacle to the flowing of the N wind. The S wind, on the other hand, has no such obstacle and can freely flow in.

What has been stated above, coupled with the result of our visibility tests using smoke, shows that, compared with the S wind, the N wind gently blows against the rear (windward side) of the Great Buddha and flows away leeward. There is also a tendency that its flow decreases in speed and becomes stagnant around the portion below about one fourth of the height of the image. The S wind, on the other, strongly blows against the front (windward side) of the Great Buddha and wraps round the image, flowing hard around its sides.

Fig. 5. The result of elution test of a bronze plate (this figure shows anion contained in the rainwater and the amount of bronze which began to melt from bronze plate)



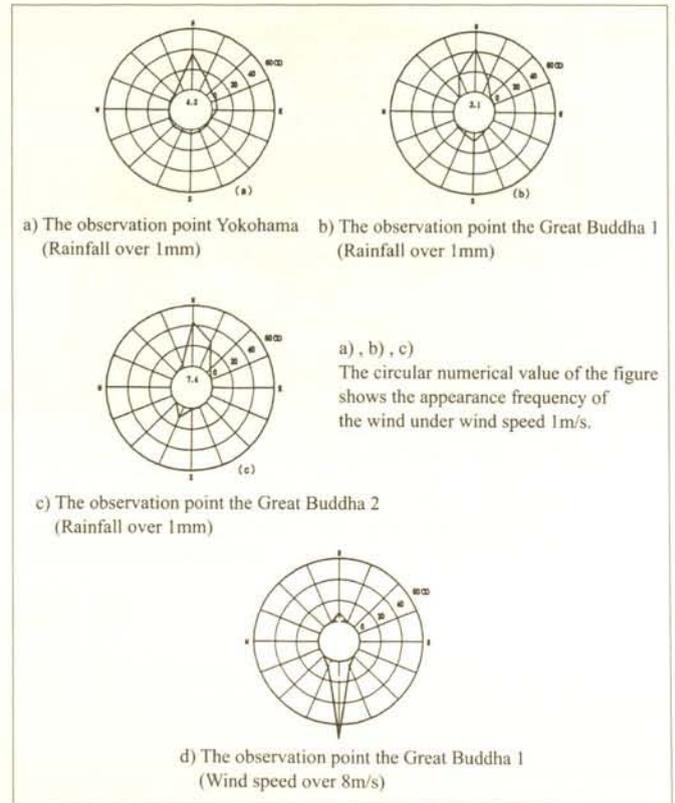
a) The decrease in weight of Marble, and the amount of anion which stuck to marble

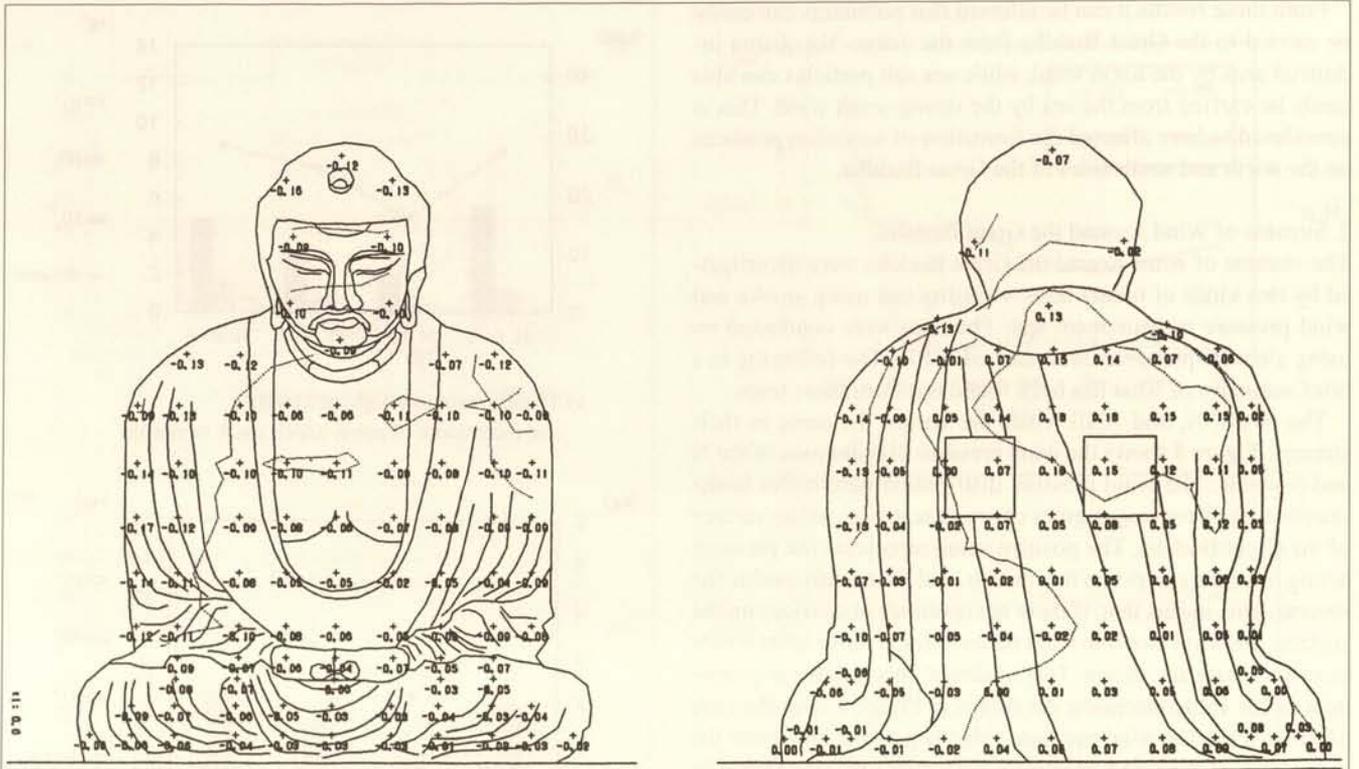


b) The decrease in weight of Marble, and the amount of anion in the mist

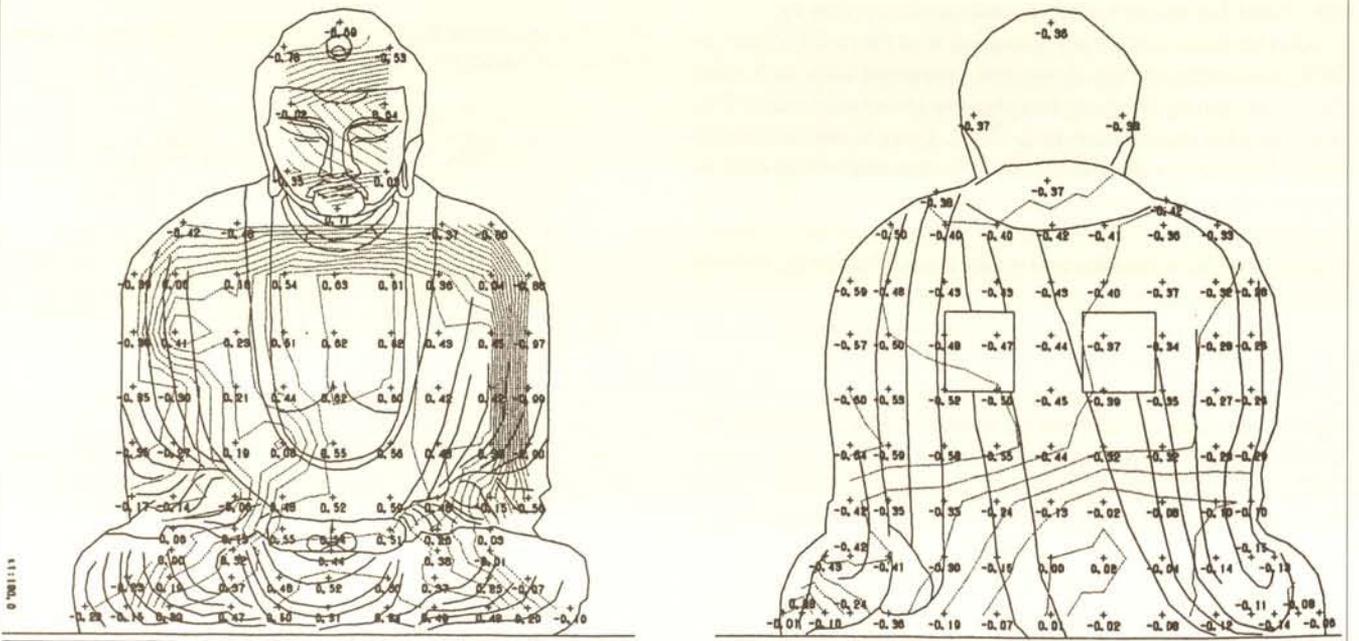
Fig. 6. The result of elution test of marble

Fig. 7. The appearance frequency of the direction of the wind seen at the time when it rained, and the strong wind





a) North wind



b) South wind

Fig. 8. The wind pressure force

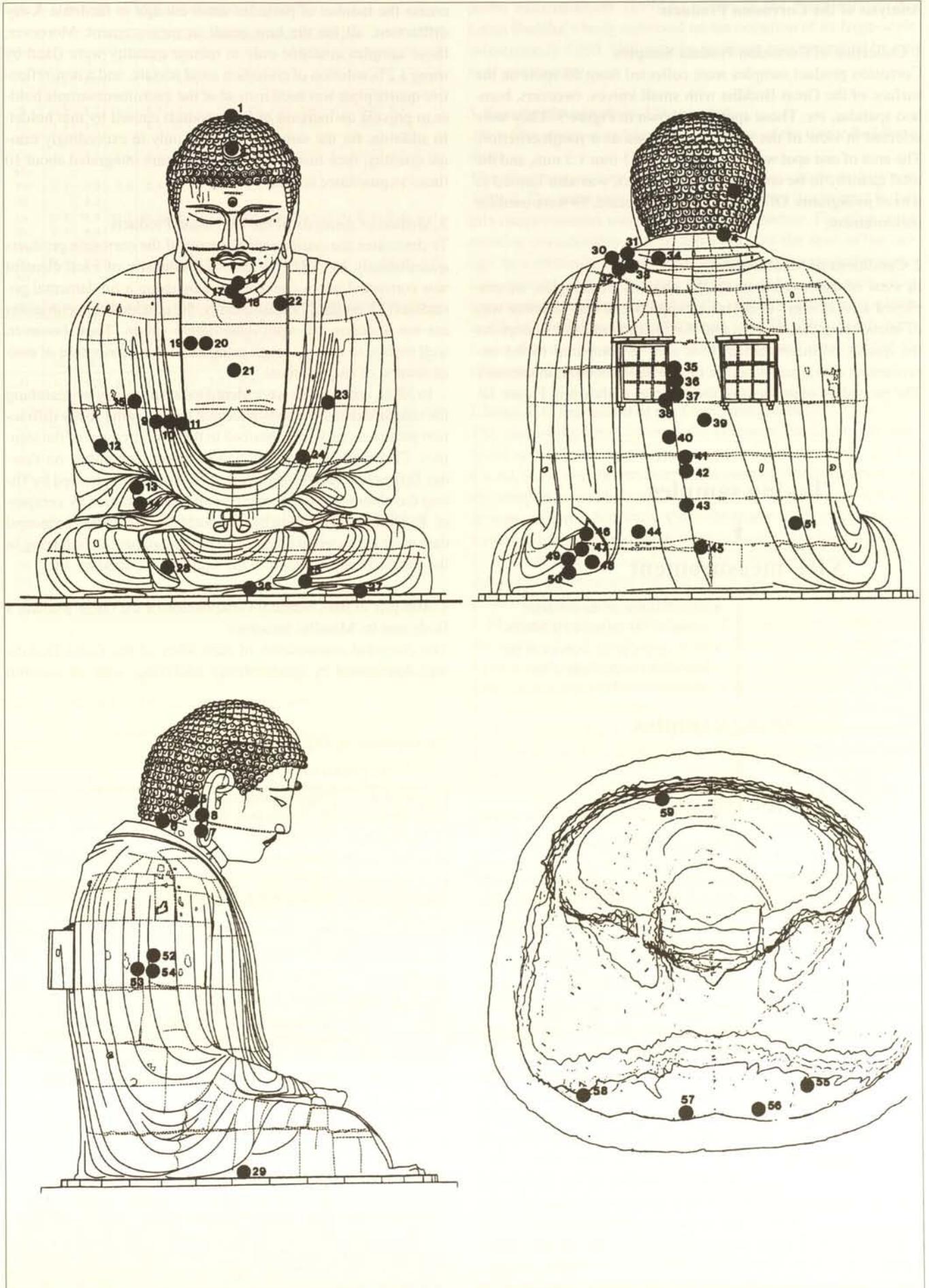


Fig. 9. The points where corrosion product samples were collected

## Analysis of the Corrosion Products

### 1. Collection of Corrosion Product Samples

Corrosion product samples were collected from 59 spots on the surface of the Great Buddha with small knives, tweezers, bamboo spatulas, etc. Those spots are shown in Figure 9. They were selected in view of the surface color tone as a rough criterion. The area of one spot was limited to about 3 mm x 3 mm, and the total quantity to be collected from one spot was also limited to tens of milligrams. Of all the samples collected, 59 were used for measurement.

### 2. Conditions of Measurement

In view of the restrictions on the quantity of samples, we employed a lot of ways to devise an appropriate and effective way of introducing the samples into the instruments and to improve the quality of measurement (this can be compared to the improvement of a signal-to-noise ratio in electrocommunications). The procedure of analysis of the samples is shown in Figure 10.

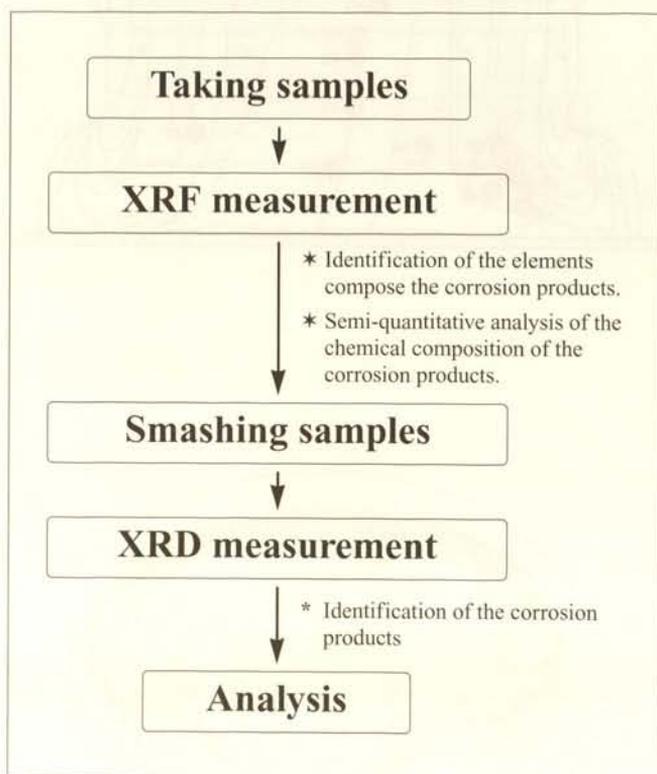


Fig. 10. The process of the analysis of corrosion product

First, the samples were analyzed by fluorescent X-ray spectroscopy (XRF), and the component elements of the corrosion products were identified. Their chemical composition was also determined semiquantitatively. They were then collected from the XRF sample holder and examined by X-ray diffraction (XRD). The conditions of measurement by XRF and XRD are shown in Table 3 respectively.

In XRF, fluorescent X-rays were absorbed by the Mylar film used to fix the samples. As a result, oxygen and other light elements could not be measured. Silicon could not be measured, either, because it is used as one of the materials of the sample holder.

In the measurement by XRD, those samples composed of large-sized particles were crushed up in an agate mortar to in-

crease the number of particles small enough to facilitate X-ray diffraction, all for the best result in measurement. Moreover, those samples available only in minute quantity were fixed by using a 2% solution of collodion amyl acetate, and a non-reflective quartz plate was used instead of the instrument sample holder to prevent an increase of backgrounds caused by that holder. In addition, for the samples available only in exceedingly minute quantity, their measurement results were integrated about 10 times to guarantee accuracy.

### 3. Method of Analysis of the Corrosion Products

To determine the component elements of the corrosion products quantitatively by XRF, the detected intensity of each element was converted into a concentration by using a fundamental parameter (FP method). Consequently, the obtained concentrations are not accurate but semi-quantitative values. They, however, well suffice to make a rough estimate of the distribution of concentration of each element.

In XRD, compounds were identified respectively by searching the standard data for a substance that has the same X-ray diffraction pattern as each one obtained in the measurement of the samples. The standard data used was the Joint Committee on Powder Diffraction (JCPD) database. The data were retrieved by fitting the obtained measurement result to the database by computer. To facilitate the fitting by computer, the thinkable compound data were extracted in advance from the database by referring to the chemical composition of the samples analyzed by XRF.

### 4. Analysis of the Chemical Composition of the Great Buddha's Body and Its Metallic Structure

The chemical composition of each alloy of the Great Buddha was determined by quantitatively analyzing, with an electron

The conditions of XRF and XRD

Table 3. The conditions of XRF

Apparatus	Rigaku-denki co. 3270E
Elements	F - U (Except Si)
X-ray Energy	50kV/50mA
Sample holder	Sample were set on the high pure silicon wafer with mylar film.
Quantitative analysys	Fandamental Parameter

The conditions of XRD

Apparatus	Rigaku-denki co. Rotaflex RAD-rVB
X-ray Energy	45kV/150mA
Slit	Divergence : 1° Scatter : 1° Receiving : 0.3mm
Sample holder	Powdered samples were set on the non-refractive quartz holder with 2% collodion amyle acetate solution.

Table 4. The quatitative analysis by EPMA

No.	Sn	Pb	Fe	Al	Zn	As	Si	Ag	Cu
1	8.64	17.5	0.10	<0.01	<0.01	0.28	<0.05	0.09	bal.
2	12.9	16.4	0.01	<0.01	<0.01	0.52	<0.05	0.16	bal.
3	9.03	11.4	0.10	<0.01	<0.01	0.31	<0.05	0.05	bal.
4	7.36	11.6	0.12	<0.01	0.29-3.50*	0.04-0.26*	<0.05	0.05	bal.

\*This mark shows that there is a difference in numerical value by the point that it was measured.

Table 5-1. Results of XRF measurement (1) (wt%)

Element	The point where corrosion product samples were collected (Fig.9)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	
Al	0.3	0.2		1.0	0.7		0.3	0.3	0.6		0.6	0.7	4.1	
P	1.4	0.9		3.3	0.6	1.5	1.1	0.9	0.7	0.6	0.8	1.3	2.5	
S	0.2	0.7	1.3	0.6	2.9	1.3	2.2	2.9	5.8	6.7	2.8	0.6		
Cl	1.8	5.1		6.2	10.6		3.1	9.9	2.0		6.3	4.0	2.0	
K											1.9			
Ca		0.2	1.6	1.6	0.5	10.9	1.7	0.9	1.4	2.5	0.6	3.3	12.0	
Mn											0.5			
Fe	2.9	0.8	3.0	2.4	1.9	3.9	1.1	0.6	1.3	1.6	1.7	6.5	17.5	
Ni		3.3												
Cu	18.6	76.8	42.7	18.3	59.9	21.9	41.6	51.4	69.3	65.6	60.6	23.4	7.3	
Zn	0.1	8.8											0.2	
As	1.1													
Sn	24.9	0.5			1.1	16.3	10.3	1.8	1.7			12.0	3.4	
Au								7.8						
Ag											1.0			
Pb	48.7	2.7	29.8	66.5	22.0	44.1	38.8	23.5	17.6	23.0	25.6	48.2	48.5	

Element	The point where corrosion product samples were collected (Fig.9)													
	15	16	17	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28	
Al	0.3	0.3	0.4	1.5	1.1	1.7	0.8		1.0	0		1.2		
P	0.2	0.5	0.2		2.1	2.0	2.2	0.4	0.7			0.1		
S	1.6	1.6	0.3	1.0		1.4	1.0	1.9	2.6	1.3	1.2	0.4	0.5	
Cl	12.1	12.1	16.3	26.6		12.9	6.2	7.5	6.9			1.5		
K												0.5		
Ca		0.4	0.5	1.1	3.7	3.4	1.0	1.1	1.4	2.9	2.1	10.0	1.9	
Mn														
Fe	0.7	1.3	1.0	2.1	1.8	2.2	2.5	0.6	1.5			3.5	0.7	
Ni														
Cu	61.4	51.2	77.4	57.7	54.0	55.7	27.4	83.1	63.4		1.4	64.3	12.6	
Zn														
As														
Sn	1.9	3.1	3.9				1.0					0.9		
Au														
Ag														
Pb	14.5	29.5		9.9	37.3	20.5	58.0	5.5	22.5	95.8	95.2	17.5	84.3	

Table 5-2. Results of XRF measurement (2) (wt%)

Element	The point where corrosion product samples were collected (Fig.9)													
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	
Al	1.1	1.1		0.5	0.5	0.3	0.2	5.8	2.2	0.1	2.6	1.0	4.6	
P	0.2	2.5	4.9	2.2	1.5	1.0	0.7	0.5	2.1	0.2	1.7	0.7	0.5	
S	2.5	0.7		0.4	0.2	0.2	3.1	0.7	0.2	2.6	0.7	2.5	0.7	
Cl		4.3		2.4	1.4	4.0	0.9	0.9	3.2		3.0	2.6	0.7	
K	0.2							3.2	1.4			0.6	2.3	
Ca	6.1	4.5		5.7		0.8	3.3		3.8	6.1	3.1	1.3	6.1	
Mn								0.4					0.3	
Fe	2.6	4.8		1.9	2.2	1.1	0.7	20.7	9.9	0.6	8.9	5.2	17.8	
Ni														
Cu	72.9	13.5	30.9	10.2	8.3	18.9	50.0	32.2	23.1	43.3	26.0	56.1	40.1	
Zn								0.2			0.2			
As					1.6		1.1			1.9				
Sn	0.5			18.3	34.7		11.6	3.9	1.7	22.5	2.9	1.9	5.5	
Au														
Ag										0.4				
Pb	13.8	68.6	64.2	58.5	49.6	73.8	28.4	31.5	52.4	22.1	51.1	28.1	21.4	

Element	The point where corrosion product samples were collected (Fig.9)													
	42	43	44	45	46	50	51	52	53	54	56	58	59	
Al	2.0	1.1		4.3	0.9	3.0	0.5	3.2	0.5	2.4	0.2	0.4	0.1	
P	0.2	0.4	0.3		0.6	1.3	0.4	0.4		0.7	0.2	0.1	0.2	
S	1.4	1.1	3.8	0.4	7.6	1.4	2.6	1.3	3.6	1.5	0.6	1.8	0.6	
Cl	0.6	1.5	3.2	1.0		2.8	3.3	2.5	2.0	3.1	11.5	15.9	2.1	
K	0.5				8	1.8		1.9	1.3					
Ca	3.8	2.8				3.9		3.8	4.6	4.4		0.8	5.5	
Mn					3.8									
Fe	3.7	7.5	0.6	7.2		55.9	1.6	10.6	1.6	8.1	0.3	0.7	1.0	
Ni				31.6										
Cu	50.6	52.3	32.6	33.5	10.0	15.2	60.2	45.1	55.8	46.5	61.5	59.0	31.5	
Zn				0.5				0.5	0.2					
As	0.8								1.8				0.7	
Sn	20.6	10.4	13.3	9.1			8.8	2.8	7.8	5.6	14.5	1.6	17.2	
Au														
Ag													0.5	
Pb	15.6	22.8	46.3	12.4	77.1	15.2	22.5	27.8	22.0	26.4	11.2	19.8	40.7	

probe microanalyzer (EPMA), some of the fragments of the Great Buddha's body collected on the occasion of its large-scale restoration in 1960. The metallic structure was examined by optical microscopy.

## 5. Results of Analysis and Discussion

### *Alloy Composition and Metallic Structure of the Great Buddha's Body*

The alloy composition of the Great Buddha's body is shown in Table 4. The most remarkable characteristic in this respect is that this image contains more Pb than normal bronze. The alloy composition considerably varies, depending on the spot of the image. In conformity with the alloy composition, its metallic structure consists of three different phases:  $\alpha$ -solid phase containing a comparatively large amount of Cu, eutectoid phase of  $\alpha$ -phase and  $\delta$ -intermetallic compound phase, and Pb phase. It has been found that the Pb phase is minutely dispersed between the  $\alpha$ -phase and the eutectoid phase.

### *Chemical Composition of the Corrosion Products*

The chemical composition of the corrosion products was analyzed by XRF and its result is shown in Table 5. Cu, Pb, Sn, Fe, Ca, Al, S, Cl, and P were detected in over 80% of the spots where the samples were collected. Au, Ag, As, etc. were also detected in some of them. Naturally, Cu is the major metal component in terms of quantity. Another distinct feature is that the Pb content is noticeably high. Ca and Al can be considered to derive from the soil component that was carried by the wind, while S and Cl from the atmospheric environment.

Most striking in the distribution of the component elements of the rust are S and Cl. That is, on the whole, S is more concentrated especially at the rear (north side) of the image, and Cl on the front (south side). This is considered to be related to the conditions of the Great Buddha's location as it stands facing the shore on its front and the Tokyo-Yokohama industrial area on its rear. The reason will be examined comprehensively in more detail when the results of our meteorological observations (such as rainfall and wind direction) now under way and the result of analysis of rainwater become available.

P was detected on the entire surface of the image. This cannot be considered to derive from the soil or atmospheric environment in the neighborhood. Its most probable source is droppings from doves and other birds that used to fly to the neighborhood of Kotoku-in Temple in flocks.

### *Distribution of the Corrosion Products*

By taking into account what was found about the chemical composition of the corrosion products as described in the preceding section, the structures of the corrosion products were identified on the basis of the measurement result by XRD. The result of analysis was classified into three grades of reliability from high to low according to the criteria as shown in Table 6. The result of analysis is shown in Table 7. To make this result easier to understand, the corrosion products were further classified according to the compounds composed of Cu, Pb, and Sn. The following has been found from Tables 6:

#### 1. Copper compounds:

- Brochantite: Brochantite was found to be the most principal patina component. It was detected in 63% of the spots where the samples were collected. It is distributed uniformly over the entire surface of the image and has no special features in

Table 6. Criteria for the result of analysis by XRD

Determination	Evaluation items	
	Degree of coincidence with the diffraction pattern	Comparison with the composition (by FXR)
High reliability	High	In agreement
Middle reliability	High	Slightly different
	Middle	In agreement
Low reliability	High	Different
	Middle	Slightly different
	Low	In agreement

Table 7-1. Results of XRD measurement (1)

Point (Fig.9)	Color	High reliability	Middle reliability	Low reliability
1	Pale Green	Cu <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	CuBr, AlPO <sub>4</sub> , SnO PbO <sub>2</sub> , PbAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
2	Dark Brown	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) CuO	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> Sn CuZn, Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>
3	Pale Green	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl, SnO <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub> , SnO, CuCl CuCO <sub>3</sub>
4	Black	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite) CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl (Paratacamite) Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
5	Dark Green	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O FeCO <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> SnS <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
6	Pale Green	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite) PbSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sn, SnO Sn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
7	Pale Green	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub>	CuCl, PbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>
8	Yellow (Surface) Blue (Inside)	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl, Au	Cu <sub>2</sub> O CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite)	CuCl, PbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>
9	Pale Green	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> Cl FeSO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Pb <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub>
10	White	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	CaSiO <sub>3</sub> , FeSiO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub>
11 12	Dark Green	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub>
13	Yellowish Green	Su <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) SnO	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite) Cu <sub>2</sub> Cl, FeSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>
14	White		Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH, Fe(OH) <sub>3</sub> , CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , AlPO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O FeOOH, CuCl <sub>2</sub> , FeSiO <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH), Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>

Table 7-2. Results of XRD measurement (2)

Point (Fig.9)	Color	High reliability	Middle reliability	Low reliability
15	Green	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> (Atacamite) Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub>	CuPb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (Posnjakite) Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite)
16	Pale Green	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> (Atacamite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	CuCl, Cu <sub>2</sub> S, FeOOH Sn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
17	Dark Green	Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite) CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite) (CuZn) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O Sn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
18	Yellowish Green	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> (Paratacamite)	Cu <sub>2</sub> O, PbCO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaSiO <sub>3</sub>
19	Pale Green	Cu <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl PbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH, CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
20	Yellowish Green	Cu <sub>2</sub> O, Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> (Atacamite)	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH Pb(FeCuAl) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub> , Pb, CaCO <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub>
21	Dark Brown	Cu <sub>2</sub> O Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl (Paratacamite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	PbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , Sn
22	Dark Brown	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Cu <sub>2</sub> O, Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite) Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	PbO <sub>2</sub> , FeO, SnO Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub>
23	Green (Surface) Reddish Brown (Inside)	Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (Brochantite)	PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>10</sub> ·H <sub>2</sub> O	FeS, FeOOH, CaSO <sub>4</sub> , PbO, Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl
24	Black	Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Pb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub>	CuO, CuCl, PbO FeOOH, SnCl <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub>
25	White	Pb <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>	Pb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·O CaCO <sub>3</sub>
26	White	Pb, PbCO <sub>3</sub>	PbSO <sub>4</sub> , Pb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	PbO, PbClOH, CaCO <sub>3</sub> , CuO

this respect. By judging from the result described in the preceding section, brochantite is considered to exist in a greater amount on the front (south side) of the image than at the rear (north side).

- Malachite: Malachite, also a patina component, was detected in 21% of the sample collection spots. It was always accompanied by brochantite. This suggests that malachite, which had originally stayed stable, came to be transformed into brochantite in recent years.
- Antlerite: Antlerite was detected in two spots on the rear (north side) and in one spot on the west side. It was not detected at all on the south side (the front) and the east side. This suggests that the north (the rear) and the west sides are exposed to the bitter strong acid environment.
- Atacamite: Atacamite was detected in 45% of the sample collection spots and shows a tendency to exist in a greater amount on the front (south side). This is considered to be related to the fact that the Great Buddha's front faces the shore.
- Copper oxides: Copper oxides were detected in over 80% of the sample collection spots as cuprous oxide. As a general rule, the cross section of a rust layer on copper is considered to have a structure of layers consisting of Cu<sub>2</sub>O, CuO, and patina from internal to external. In our study, both cuprous copper and patina were detected at the same time in almost all the sample collection spots. This result can well be understood by presuming that almost all the rust layers on the Great Buddha have a two-layer structure consisting of oxide (internal layer) and patina (external layer).

## 2. Lead compounds:

Lead compounds were detected in over 80% of the sample collection spots. They are mainly lead sulfate, basic lead phosphate, chlorolead phosphate, and lead carbonate. Of these, lead sulfate and chlorolead phosphate are present in greater amounts. On the whole, the former is distributed more at the rear (north side), while the latter more on the front (south side). This is considered to be due to the conditions of the Great Buddha's location as in the case of copper alloys. In addition, metallic lead, which flaked off the Great Buddha's body, was detected on the base and lower parts of the image.

## 3. Tin compounds:

Tin compounds were detected in 30% of the sample collection spots mainly as oxides. Besides, tin can be considered to be

Table 7-3. Results of XRD measurement (3)

Point (Fig.9)	Color	High reliability	Middle reliability	Low reliability
27	White	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite) CaCO <sub>3</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, FeS SnCu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O, Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>11</sub> SiO <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)
28	White	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	PbO, PbO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> S FeOOH 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
29	White	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> (Antlerite) Cu <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ·3H <sub>2</sub> O
30	Red Black	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	PbSO <sub>4</sub>	FeOOH, Cu <sub>2</sub> O, PbCO <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) CaCO <sub>3</sub> , Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
31	Red Black	CuO, Cu <sub>2</sub> O	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl, CuPO <sub>3</sub> Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , CuCl
32	Yellowish Green	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl	SnO, CuO	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) CaCO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
33	Green	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl		Cu <sub>2</sub> O, CuCO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> PbSO <sub>4</sub>
34	Red Black	PbO, Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> PbCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl (Atacamite) CuCl, Pb, PbO <sub>2</sub>
35	Pale Green	CuO, Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	SnO	Cu <sub>2</sub> Cl, CaCO <sub>3</sub> , CuCl
36	Red White	PbSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , PbO Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) Pb <sub>3</sub> Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> PbSO <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
37	Brown (Porous)	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> , CuPO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>
38	Pale Green	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> O, Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl SnO <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> , SnO SnO <sub>2</sub> (Amorphous?)
39	Brown (Porous)	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl SnO <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 3CuO·SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (Antlerite)	CuCO <sub>3</sub> , GaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
40	Dark Green	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> , Cu <sub>2</sub> O CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	PbAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> Cl <sub>16</sub> (OH) <sub>12</sub> O <sub>4</sub>

Table 7-4. Results of XRD measurement (4)

Point (Fig.9)	Color	High reliability	Middle reliability	Low reliability
41	Brown	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> (Malachite) Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2.4H <sub>2</sub> O FeSiO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> , Cu <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
42	Green	Cu <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	CuCl <sub>2</sub> ·3[Cu(OH) <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite) Cu <sub>2</sub> Sn K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
42	Green	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·3[Cu(OH) <sub>2</sub> ] Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.2H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	SnO, Cu <sub>2</sub> Sn
43	Gray	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite) Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
44	White	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , SnO, CuCl, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
45	Red	SiO <sub>2</sub> , PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (CuZn) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> S, C
46	White	PbSO <sub>4</sub>	PbO <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> O, Al(OH) <sub>3</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> , Pb <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>
47	Green	PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl (Paratacamite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) FeCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	PbCl(OH) <sub>2</sub> , SnO, SnO <sub>2</sub> CaSiO <sub>3</sub>
48	Yellow	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite)	FeS, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl Pb <sub>3</sub> O(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH, Pb
49	Green oral Brown (layer)	Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> (Atacamite) Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub>
50	Red	Pb, Cu <sub>2</sub> O, PbSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> FeCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)
51	Black	PbSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> (Atacamite)	SnCl <sub>4</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , C Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub>
52	Black	SiO <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)		Cu <sub>2</sub> O, FeSiO <sub>3</sub> , CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH

Table 7-5. Results of XRD measurement (3)

Point (Fig.9)	Color	High reliability	Middle reliability	Low reliability
53	Pale Green	Cu <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite)	FeS, FeCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O C, PbS	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) SnZnAs, Pb
54	Black (Snrface) Pale Green (Inside)	Cu <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>12</sub> (Atacamite) Pb <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	CuCl <sub>2</sub> , Si, CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> K <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
56	Green	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite) CuCl <sub>2</sub> ·[Cu(OH) <sub>2</sub> ]	CuCl, PbSO <sub>4</sub> , SnO	Cu(OH)Cl, Pb <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaCuO <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
58	Green	PbSO <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ·H <sub>2</sub> O (Atacamite)	Cu <sub>2</sub> O, Fe <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSiO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
59	Green	PbSO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> O, Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (Malachite) Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Brochantite) CaCO <sub>3</sub> , FeCO <sub>3</sub> Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O

present as complex components of patina. However, the amount of tin as corrosion products on the image is comparatively small.

4. Other compounds:

Aluminum silicate (a soil component) and quartz, among other compounds, were detected in 80% of the sample collection spots. They are considered to be part of the grains of sand that flew to the image and adhered to its surface together with corrosion products. Iron rust was also detected in some of the spots.

5. Conclusion

To conserve the Great Buddha in Kamakura properly, a wide range of studies was conducted: measurement of various environmental pollutants that are considered to have been affecting the image, observation of the directions of wind that carries those pollutants, and analysis of the corrosion products on the surface of the image. The results can be summarized as follows:

1. The distribution of rust and its change on the surface of the Great Buddha were studied by performing computer image processing of color photographs taken in 1965, 1985, and 1994. As a result, it was found that a greater change had taken place in the 20 years from 1965 to 1985 than in the years from 1985 to 1994. The years around 1965 were a period when the emission of sulfur dioxide and other environmental pollutants was a serious problem. The drastic change in this period is also in agreement with the eyewitness account by the chief priest of Kotoku-in Temple. The light conditions at the time of shooting and the scaling of rust tones were difficult problems for the image processing of the photographs, but image processing has been found to be an important non-destructive way of examination.
2. As a result of our meteorological observations, it has been found that the wind blows mainly from the north in and around Kamakura. Especially in case of 1 mm or more of rain, almost all the wind is from the north. Strong winds of 8 m/s or more, however, are often from the south. From these facts it can be inferred that pollutants are carried to Kamakura by the north wind from the Tokyo-Yokohama industrial area, a huge emission source of environmental pollutants, and that sea salt particles are carried from the sea by the strong south wind. Naturally, all this is considered to have an effect upon the gen-

eration of corrosion products on the north and south sides of the Great Buddha.

3. By taking the observation data of the wind into account, the streams of wind around the Great Buddha were examined by wind tunnel tests. The north wind was found to blow against the rear of the image, thereby producing positive wind pressure on almost the entire area of its rear, which in turn causes rain of low pH in the initial stage of a rainfall to be permeated deeply into the rust layer formed on the image. The result of our wind tunnel tests is in agreement with the distribution of antlerite, which is considered to be generated by acid rain.
4. In the analysis of the corrosion products, sulfate patina mainly composed of brochantite was detected on the entire surface of the Great Buddha. Its amount was greater at the rear.
5. Antlerite was detected on the rear and left side of the Great Buddha. This is in agreement with the result of the wind tunnel tests.
6. A great amount of atacamite, a kind of chloride patina, was detected on the front of the Great Buddha. This is in agreement with the result of the wind tunnel tests.
7. Malachite, a kind of carbonate patina, was always detected together with brochantite. It can, therefore, be inferred that

some of the old malachite was transformed into brochantite due to the effect of environmental pollutants.

8. The corrosion products of lead, an alloy component of the Great Buddha, were detected in large amounts on the entire surface. They are mainly chlorophosphate on the front and sulfate at the rear.
9. The amount of the corrosion products of tin was comparatively small. This is in agreement with the result that Sn was scarcely eluted in the elution test of the bronze plate.

#### Literature

- ROBERT BABOIAN/E. LAWRENCE BELLANTE/E. BLAINE CLIVER, *The Statue of Liberty. Restoration*, in: NACE International, New York 1986.
- SHIROU MATUDA, *Corrosion and that Anticorrosion*, in: Institute of Sumitomo Mining, 1991.
- SHIROU MATUDA/SHIGEO AOKI, *Analysis of Corrosion Products Formed on the Great Buddha Image of Kotoku-in Temple in Kamakura*, in: Conservation Science 35, 1996.

#### Photo Credits

All figures by the authors

## II. Das Material und seine Konservierung



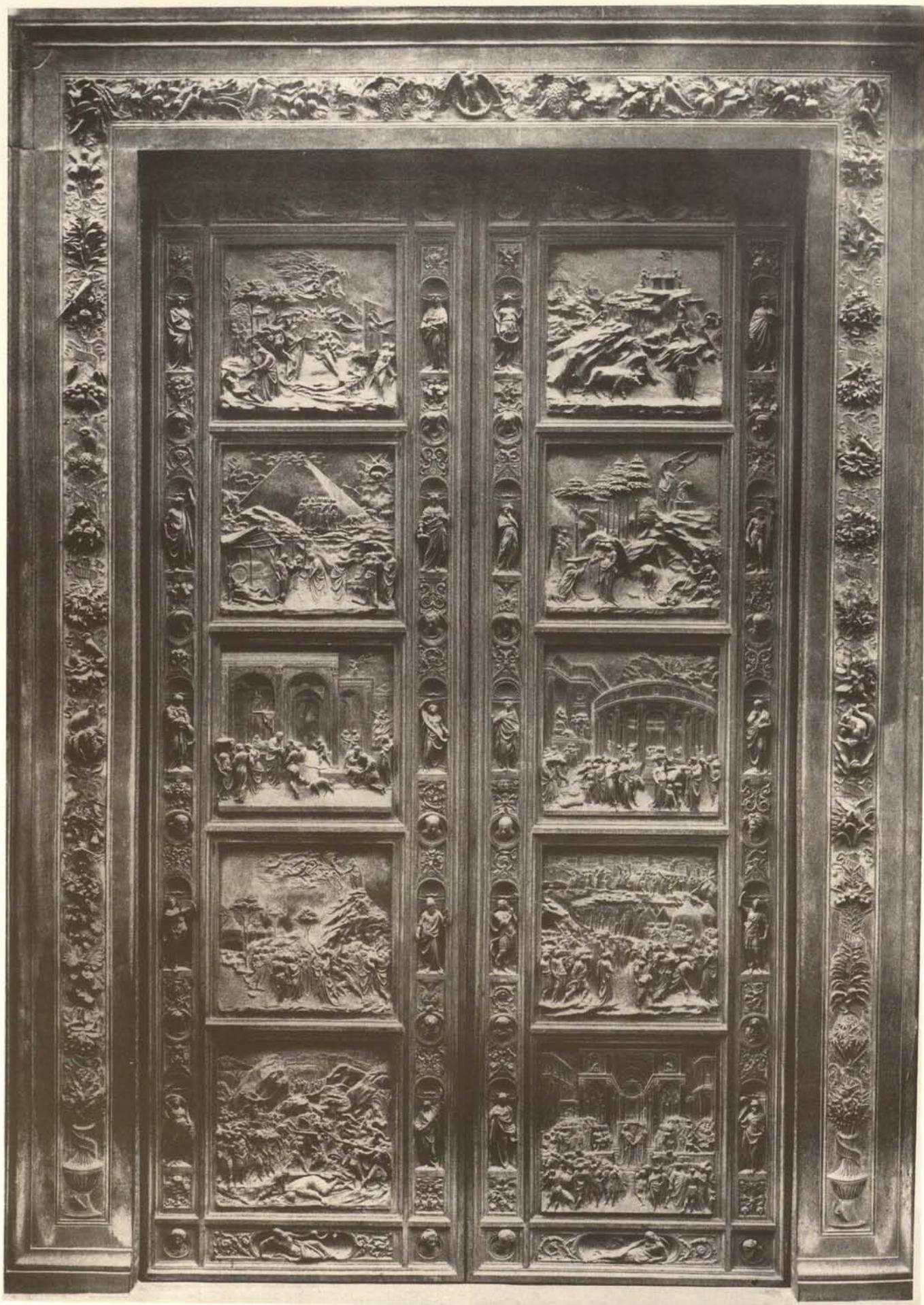


Fig. 1. The Ghiberti's Paradise Doors on the east side of the Florence Baptistery; historical photography about 1900

# The Gilded Bronze Paradise Doors by Ghiberti in the Florence Baptistery

## Scientific Investigation and Problems of Restoration

### Introduction

Towards the end of the 1970's the conservation of the first two gilded bronze panels of the Paradise Doors of the Florentine Baptistery was preceded by one of the most extensive and complete diagnostic campaigns ever carried out on a bronze artefact.

The so-called Gate of Paradise (Fig.1) is the third and last door to have been executed for the Florentine Baptistery. Of exceptionally high craftsmanship, it was executed by Lorenzo Ghiberti between 1429-1452. Each wing contains five gilded bronze panels, approximately 90 x 90 cm in size, inserted within a bronze framework cast in one piece. The gilding was achieved with the amalgam technique. The panels depict scenes from the Old Testament. A perimetrically modelled frame surrounds them, also in gilded bronze, made up of 24 separate pieces. Panels and frame pieces were directly mounted into prepared door slots.

In short, the Paradise Doors are composed of:

- two bronze wings,
- 10 (5 + 5) gilded bronze panels,
- a total of 48 gilded bronze frame pieces (12 + 12 niches and 12 + 12 tondi).

It is also clearly a work of structural complexity where the artist has skilfully fused both a deep expression, which had a significant impact within the architectural context of the Baptistery, and highly refined and sophisticated detail (Ghiberti was an expert goldsmith). The modelling reveals a finish of very high quality even under microscopic magnification.

Immediately after World War II (when the Doors were removed to safety), an important restoration was undertaken between 1946 and 1948 by Bruno Bearzi. He carried out the cleaning of the Doors with rather drastic means (which were, unfortunately, used at that time). The grey-black-greenish incrustations which almost completely obscured the gilding, indeed its very existence had been virtually forgotten, were first removed with concentrated solutions of sodium hydroxide followed by nitric acid.

It is likely that these treatments further compromised the condition of the Doors, which already at that time were suffering from severe pollution damage.

During the great flood of 1966 which struck Florence, the rapid advance of water led to the detachment of six of the ten Door panels, causing them to fall to the ground. Consequently, even further damage, this time of a mechanical nature, was inflicted on the Doors. The detached panels were reattached to the doors with nails applied from behind the framework, resulting in perforation of the latter.

In 1979, on Umberto Baldini's initiative, the current director of the Opificio delle Pietre Dure of Florence, and under the responsibility of Loretta Dolcini, a new conservation campaign was begun. The Doors appeared to be covered again with the same type of incrustations which Bearzi had previously removed, and which had re-formed in the short span of only 30

years. At this moment, the above mentioned scientific investigation began, coordinated by the Scientific Laboratory of the Opificio, directed by myself together with Arcangelo Moles.

While the Laboratory was investigating conditions of degradation and researching an efficient cleaning method for the removal of contaminants but at the same time respectful of the original materials in their precarious state, researchers from the University of Florence as well as other research institutes carried out a series of complex studies related to the physical and historical aspects of the monument. The object of study was the panel depicting scenes from "The life of Joseph", the first to be conserved. The following investigations were undertaken:

- study of the technique of execution,
- gammagraphy for the study of fusion bubbles within the alloy,
- analysis of alloys (Table 1),
- a photogrammetric relief of the front and back with calculations of thicknesses,
- thermographic investigation for the study of thermal behaviour,
- double-exposure holography again for the study of thermal behaviour.

This systematic investigation not only brought to light a series of aspects relevant to the object, but helped to stimulate improvement of many investigative techniques which had previously only been sporadically employed in the study of monuments.

	sample N.3	sample N.5	sample N.6	sample N.7	sample N.9B
Ag	0.16	0.15	0.14	0.14	0.12
Sb	0.80	0.93	0.82	0.68	0.66
Fe	0.29	0.40	0.43	0.42	0.46
Ni	0.17	0.23	0.22	0.21	0.22
Pb	3.32	1.44	1.32	1.27	1.01
Zn	2.19	1.02	1.11	1.21	1.17
Sn	2.38	3.08	2.84	2.48	2.28
Cu	87.6	90.8	90.5	90.8	91.1

Table 1. Elemental analysis of bronze alloys in five samples taken from different points on the "St. Joseph" panel. The alloy in sample no. 3, taken from a small re-melted figure, is different from the others

### Condition Survey

Relevant to a precise study of the condition of the work of art and determination of the individual processes which threaten its integrity, the following findings emerged from the investigation. The gilding was (and still is today), undoubtedly, the most threatened part of the object.

It represents one of the most expressive features of the artefact which gives it its very precious characteristics.

The amalgam gilding was very thin, approximately 5  $\mu\text{m}$  thick on average, and its loss in a few areas in certain panels could be intuitively predicted. Indeed, as a result of the surface being largely obscured by dark grey-greenish incrustations, as mentioned above, it was not an easy task to gain a precise idea of the condition of the gilding. This, however, became much clearer after the first cleaning tests, which revealed the presence of micro-flaking of the gold, on average 0,5-1,5 mm in diameter and homogeneously distributed throughout all the panels (Colour Plate III.3). These manifestations were the first to be investigated.

By making a tiny opening with the point of a scalpel in a few of the small blisters (Colour Plate III.1, 2), it was possible to observe under the microscope the presence of greenish-blue compounds on the interior, most likely consisting of copper hydroxy salts. Samples were then taken and analysed by means of I. R. Spectrometry revealing the presence of hydroxy-sulphates and, more precisely, Brochantite and Antlerite.

Further in-depth and very detailed analysis of this phenomenon was later undertaken with the Electronic Microprobe and Auger Spectroscopy (Fig. 2).

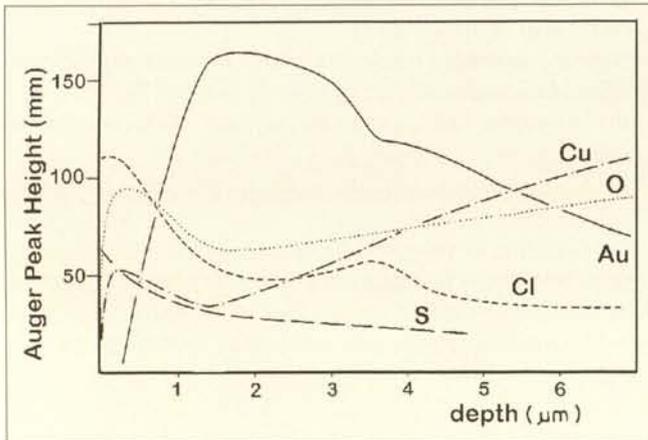


Fig. 2. Distribution of the elements in relation to depth from the surface, obtained by means of Auger Spectrometric analysis on the section of a gilded fragment

The formation of blisters is of galvanic origin, and certainly the case at the outset, which was progressively aggravated by the advent of industrial pollution and as a result of previous treatments with nitric acid.

Copper in the bronze alloy begins to oxidate on contact with the probably porous gold. Subsequently, dielectric substances (gypsum, cupric hydroxy salts) gradually accumulate between the two metals, accelerating the galvanic processes (Colour Plate III.4). The first corrosive action, in the form of pitting, which almost always occurs in bronzes, is due to chlorides: in the first place cuprous (Nantokite), then cupric (soluble chlorides, Atacamite, Paratacamite). Whereas chlorides corrode bronze provoking micro-craters in minuscule points beneath the gold, sulphates evolve from the latter, which are more voluminous and their crystallization pressure deforms and locally uplifts the gold film, creating blisters. The process continues until the gold micro-fragment detaches itself and is lost. The newly liberated salts migrate, spread and crystallize at the surface of the gilding where they meet and interact with the deposited products, in the first instance, with gypsum and then with carbonic and silicate particles. Gradually a discontinuous hard

grey-greenish crust is formed in which gypsum acts as the main tenacious binder, the hydroxy salts, as secondary binders while carbon and silicates are embedded as particulate inclusions. The typical characteristics of colour and sheen of the gilding are lost. The surface increasingly resembles that of non-gilded bronze overlaid with disrupted patina-crusts which have originated from individual blisters.

This was the condition and appearance at the beginning of the 1980's when the first two panels (two of the six which had become detached during the flood) were brought to our laboratories for diagnostic investigation and then conservation. It must be pointed out that cross-section examination revealed an already uniform loss of direct gold/bronze contact in all of the locations sampled. Indeed, even in areas adjacent to the blisters, intervening corrosion compounds between the gold and bronze were always present, in the best of cases, oxides, otherwise oxides mixed with salts. In other words, this layer of oxides and salts constitutes the adhesive bed itself of the gold, a delicate and precarious condition.

### Conservation Methodology

The fairly unstable physical condition of the gilding prevented the use of any mechanical method for the removal of patinas and crusts. We should not forget, however, that the latter not only severely altered the object's aesthetic appearance, but furthermore posed a direct threat to the conservation of the gilding itself due to its composition. For both these reasons, the incrustations should be removed.

Table 2 lists the principle alteration compounds identified by XR Diffraction and IR Spectrometry. As is shown in the table, in addition to inert insoluble particles, with an obscuring effect, such as carbon (clearly visible in the cross-sections), silicate particles etc., high percentages of gypsum, hydroxy sulphates, hydroxy chlorides and hydroxy nitrates are present. The latter are generally infrequent in outdoor bronzes. Their presence in this particular object may be explained by the previously mentioned treatment with nitric acid.

Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	predominant
quartz	$\text{SiO}_2$	elevated amount
feldspars	silicates	
tetrahydrate calcium nitrate	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
antlerite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{SO}_4$	
copper hydroxy nitrate	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	
paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	

Table 2. Principal mineral contaminants identified with FT-IR and XRD on the surface of the "St. Joseph" panel

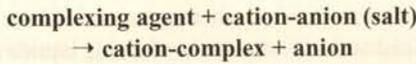
The diagnostic investigation reached the following conclusions:

1. the removal of only deposits on the surface would have fulfilled the aesthetic needs without, however, completely satisfying conservation requirements;
2. cleaning could only be undertaken by chemical and not mechanical means;
3. it was necessary to decontaminate selectively, where possible, even at the gold/bronze interface, where unstable (partially soluble) and, therefore, dangerous substances were present,

whereas the insoluble and, therefore, stable oxides – the actual support bed for the gilding – should be safeguarded.

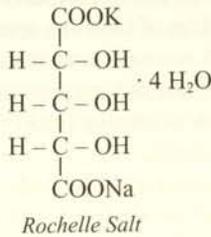
It was not easy to satisfy these requirements, which necessitated finding very selective reagents, capable of discriminating between oxides and hydroxy salts. These should be applied in solution and preferably by immersion of the object, so as to enable their diffusion through natural micro-openings even in internal parts below the gilding.

The complexing agents appeared the most suitable products which satisfied the above needs. These reagents in aqueous solution can sequester ions (generally cations) from salts, increasing their solubilisation.



As to the properties of the complexing agent, the stability constant of the complexes needed to be higher than the solubility product of the hydroxy salts to be eliminated but inferior to that of the oxides to be conserved. The selective action was thus assured.

Following a specific experimental kinetic study, a suitable complexing agent was found in “Rochelle Salt”, sodium potassium tartrate, an already well known agent in the field of bronze conservation, but normally employed only in a strong alkaline aqueous solution. EDTA and other more commonly employed agents, which were considerably less selective, were, however, inappropriate.



Rochelle Salt in a concentrated aqueous solution (approximately 25% in water) has a neutral pH (7) and is, therefore, neither an acidic nor basic reagent, simply a neutral sequestrant capable of complexing both calcium (thus strongly increasing gypsum solubility) and copper (thus favouring the solubilisation of the hydroxy salts). On the contrary, it is completely ineffective on copper oxides, both on the very insoluble black monoxide (Tenorite) and on the insoluble red dioxide (Cuprite) (Table 3).

Although the action of the reagent is slow, given the neutral pH, it fulfils certain requirements. There is sufficient time for permeation of all the pores and micro-cavities of the surface. The laboratory experiments necessarily had to be followed up by preliminary tests on the object.

The first controls were carried out on the central door panel of the right wing depicting scenes from “The life of St. Joseph”. Horizontally laid, a natural cavity within the modelling was exploited by delimiting it with plasticine to form a small tank (approximately 100 cm<sup>2</sup>), in which the first cleaning test was carried out (contact time ca. 2.5 hours – a saturated solution of Rochelle salt in distilled water – room temperature – periodic movement of the liquid without touching the surface). The result was most surprising and very effective. All the surface incrustations had completely disappeared and the brilliancy of the gilding had been perfectly recuperated. At the same time, the oxides were preserved (indeed, in *lacunae* of the gilding directly ex-

	time (seconds)	bronze alloy	Cu <sub>2</sub> O	CuO
<b>Rochelle Salt</b>	20	< 0.1	0.3	< 0.1
	40	< 0.1	0.4	< 0.1
	90	< 0.1	0.3	< 0.1
	180	< 0.1	0.4	< 0.1
<b>alkaline Rochelle Salt</b>	20	< 0.1	0.4	< 0.1
	40	< 0.1	0.4	< 0.1
	90	< 0.1	0.4	< 0.1
	180	< 0.1	0.4	< 0.1
<b>tri – sodium EDTA</b>	20	< 0.1	2.0	< 0.1
	40	< 0.1	5.0	< 0.1
	90	< 0.1	12.5	< 0.1
	180	< 0.1	23.0	0.1
<b>“mixed bed” ion exchange resins</b>	20	< 0.1	9.2	0.6
	40	< 0.1	14.4	0.6
	90	< 0.1	19.4	1.0
	180	< 0.1	19.8	1.3

Table 3. Percentage values of bronze alloy and copper oxides dissolved by the reagent solutions

posed to the action of the reagent the typical brownish-red tone of Cuprite was preserved). The small bath area was subsequently enlarged by a few centimeters and the operation identically repeated. Contact time of the Rochelle salt in the new zone was 2.5 hours, whereas it was doubled to 5 hours in the old area (2.5 and 2.5 hours).

No change was observed in the central area (5 hours) in relation to the preceding appearance (2.5 hours). Similarly, no difference was registered between the two adjacent zones subjected to different contact times (2.5 and 5 hours). This provided firm evidence that the neutral Rochelle Salt solution behaves as an intrinsically selective reagent, whose action, in the context of the panel, does not depend on contact time but only on the solvent properties themselves. An appropriate reagent for the conservation treatment was thus available.

A full methodology was then planned with different treatments on the panel primarily within a glass tank (preliminary cleaning of the back (non gilded bronze) by means of mechanical removal of casting clay and deposits):

1. removal of soluble fatty substances (washing with acetone),
2. preliminary elimination of hydrosoluble compounds and dust with distilled water,
3. elimination of deposits and corrosion products by Rochelle Salt treatment (saturated solution) for 3-4 hours, mildly stirring the liquid,
4. careful rinsing with distilled water to safety conductivity values (10-15 μSiemens) (“Rochelle” is a salt and once water conductivity returns to normal levels, it may be considered to have been completely removed),
5. temporary drying with a warm air current (40-50 °C),
6. localised finishing,
7. final rinsing with distilled water,
8. drying (as above),
9. rinsing with acetone (for complete water removal),
10. final drying,
11. recovery of the panel in a controlled environment (inert dry atmosphere).

Following the Rochelle bath treatment a few of the less accessible notches and hollows with thicker incrustations showed in-

crustation residues. These were diligently removed by the conservators with small point-like swabs saturated with Rochelle aqueous solution. On a few occasions on later treated panels, it was necessary to also employ the stronger alkaline Rochelle (Rochelle Salt to which a small amount of sodium hydroxide has been added), though in very limited areas. This reagent is more powerful and less selective than the former and must, therefore, be adopted only for localised use and followed by immediate rinsing (Colour Plate III.5, 6).

#### *The long-term conservation problem after cleaning*

After only approximately seven months, a very thin greenish veil of corrosion products began to manifest itself above the gilding (barely visible to the trained eye but clearly visible under the microscope) on the first cleaned panel kept in the laboratory and not yet in the controlled atmosphere box. This phenomenon, though slight, was not dangerous in itself but was worrying on a long term basis. Despite decontamination, the gold leaf/oxide/bronze system appeared out of equilibrium. Indeed, normal ambient humidity was sufficient to reactivate the galvanic and corrosive processes.

We could have thought of applying a protective coating to the gold. However, tests carried out resulted in a dulling effect and loss of expressive identity. Since there was no need to make a hasty decision (we had, after all, only just begun the compelling and predictably lengthy task of restoring the Paradise Doors) we opted to intervene upon the environment rather than upon the object itself. Once established that humidity was the main condition for degradation processes, it was decided to conserve the artefact in a humidity-free atmosphere. However, instead of choosing a vacuum environment, an inert gas ambience was preferred. With the help of technicians from the Institute Climatology Department, a tin-sealed plexiglas box was designed and filled with nitrogen at atmospheric pressure. The container was provided with a double base with grill into which silica-gel bags were lodged in order to keep internal humidity levels to a minimum. Any eventual tiny humidity infiltrations on the interior, in the case of imperfect sealing, would be absorbed by the silica-gel. Periodic maintenance was foreseen (nitrogen and silica substitution etc.). Plexiglas was preferred to glass for aesthetic reasons. It was not easy at that time to find glass without a greenish tint which gave the gold a cool tone. It must be pointed out that plexiglas is not the ideal material. Small quantities of volatile substances originating in the plastifiers added to the polymer may gradually contaminate the atmosphere within the container. Nevertheless, they could have been eliminated through periodic maintenance and, consequently, did not represent a real problem. Given the much greater choice of completely colourless glass today, this problem no longer subsists and plastic may be substituted with glass.

From the beginning of the 1980's when the first panels were conserved, and slowly and subsequently the other four, they were constantly kept in the containers in the Museo dell'Opera del Duomo in Florence. Over the years their condition has remained the same. The gold has maintained its re-acquired brilliance and unmistakable character. Considerable importance has been attributed to these factors. In those years, the completed Doors (two wings and remaining parts) were removed from Florence Baptistery and substituted by a gilded bronze copy, financed by a Japanese sponsor. The copy was produced from moulds made in 1948 after the previous restoration.

#### **Conservation of the Panels and Frame Still Attached to the Doors**

Six panels have been conserved to date. They were the ones which had become detached from the doors during the 1966 flood and which had been reattached with screws from behind. The conservation of the entire Doors could have been completed a considerable while ago had it not been for certain serious difficulties posed by panels and frame elements which were still mounted on the doors. It was a very difficult task to decide whether detachment of each piece from the doors should be attempted in order to carry out the cleaning of each piece separately with the tried and tested method (immersion in a bath and subsequent treatments), or whether to avoid detachment and create artificial tanks to contain the cleaning liquids in situ after laying the door horizontally. The former solution certainly seems more ideal though it presents the problem of detachment of the pieces from the doors, an undoubtedly invasive and dangerous operation.

Here are a few of the procedures discussed and evaluated:

1. Application of screws from behind the door through thread holes (at least three in each panel or cornice element). By tightening the screws, pressure may be exerted from behind on the perimeter of the piece until its detachment is obtained. This, however, poses many problems. One of them is the extremely invasive (perhaps we should say destructive) nature of the operation which requires making a large number of holes in the bronze door wings. Although less esteemed than the modelling, they are still of considerable historic worth. Then there is the problem of targeting specific perimetrical points of the panel with screws from behind, where the thickness is greater, so as to avoid putting pressure on thinner and weaker areas with the risk of causing cracks or lesions. This hypothesis has been discarded.
2. Application of screws from the front and extracting the pieces by traction. Again we are faced with the destructive action of making holes and this time in the immediately visible anterior area. This hypothesis also seemed improbable and was discarded.
3. Extraction of the panels and cornice elements, still by means of traction from the front, without the aid of holes and screws. In this case, a rigid counterform is placed in contact with the surface of the panel followed by application of a vacuum pressure so as to transform both elements into a single solid which may then be gradually extracted. Considering the rather precarious condition of the gilding, there is the fear of provoking damage if the counterform is not perfectly complementary.
4. Extraction of the panel by means of traction from the front without making holes but by fixing a metallic frame to the perimeter of the piece with adhesives, by far the best method (and, in fact, this intervention will be adopted) which entails removing the patina from the perimeter of each piece to ensure perfect adhesion (all the pieces have a perimetrical non-gilded bronze cornice approximately 1 cm thick). A metallic auxiliary frame will then be adhered, to which traction will be applied orthogonally to the surface.

The other hypothesis (undertaking the cleaning without detaching the pieces) poses a series of problems. It is by no means easy to create artificial tanks on the surface of the door in relation to the individual elements. The majority of pieces have fissures and small losses through which the agents in solution would pass and penetrate between the back of the pieces and the bronze

frame. It could then be difficult to completely remove the reagents from this not easily accessible interstice with the risk of leaving residues within. All the other stages (both the various bath treatments as well as the final operation of conserving a panel in a controlled atmosphere while continuing work on another) would be hampered. For these reasons, support was given to the solution indicated in point number 4, the adherence of a counter-frame.

Preliminary tests simulating the feasibility of this hypothesis were carried out by our conservator Fabio Burrini in the laboratory. The chosen adhesive was a type of Araldit (epoxy resin) which was used to laterally adhere a metallic bronze element and a stainless-steel one. This adhesive offers an elevated resistance to traction, but due to its rigid properties, it is relatively easy to break the joint and liberate the pieces with a subsequent light lateral knock.

The procedure envisaged is the following. A metallic frame the size of the piece to be removed (panel or cornice) is made with four separate fillets linked together with bolts to form a single unit. This frame is then laterally adhered to the perimeter of the panel with the epoxy adhesive (the patina of the perimeter should be first removed to ensure good adhesion). Finally, gradually increased pressure is applied to the frame until the panel detaches itself from the door.

At this point, the four elements are disconnected by removing the bolts and, with a light tap to each, they are separated from the perimeter of the panel. Any possible adhesive residues on the border are removed with appropriate solvents.

The above described cleaning procedure may be applied on each of the individual pieces of the Doors. Once this operation is completed, the perimeter of the pieces will be re-patinated. This kind of intervention appears to satisfy the majority of requirements with the least risk of damaging the artefact as well as permitting the same cleaning procedure used for the other already conserved panels. This intervention is expected to begin in the coming months.

At the very end of the entire operation (all pieces completed including the two frames of the doors) the task of recomposing the Doors remains, thus reconciling the need for unison with conservation requirements. A suitably large and perfectly sealable

container to insure the necessary inert atmosphere, will have to be designed.

Yet again, an invaluable and precious monument, conceived for an outdoor artistic-architectural destination, will be sheltered in a controlled climatic environment in a museum and substituted in situ by a copy. This seems to be the inevitable destiny of a large part of our outdoor cultural heritage.

## Literature

- GIOVANNA ALESSANDRINI/GRAZIA DASSU, PIETRO PEDEFERRI/GIORGIO RE, *On the conservation of the Baptistery doors in Florence*, in: *Studies in Conservation*, 24, 1979, pp.108-124
- MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES, *Florence Baptistery's panels. Degradation and cleaning procedure*, in: *Atti del International Conference on Digital Signal Processing*, Florence 1981, pp. 52-61
- MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES, *Kinetic control of the reactivity of some formulations utilized for the cleaning of bronze works of art*, ICOM Committee for Conservation 6<sup>th</sup> Triennial Meeting, Ottawa 1981, 81/23/4
- PAOLA FIORENTINO/MAURIZIO MARABELLI/MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES, *The condition of the 'Door of Paradise' by L. Ghiberti. Tests and proposals for cleaning*, in: *Studies in Conservation*, 27, 1982, pp. 145-153
- MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES, *Lorenzo Ghiberti: Storie di Giuseppe e di Beniamino; bassorilievo in bronzo dorato della Porta del Paradiso. Stato di conservazione*, in: *Metodo e Scienza Operatività e Ricerca nel Restauro*, 1982, pp. 172-176
- MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES, *Lorenzo Ghiberti: Storie di Giuseppe e di Beniamino; bassorilievo in bronzo dorato della Porta del Paradiso. Metodologia di pulitura*, in: *Metodo e Scienza Operatività e Ricerca nel Restauro*, 1982, pp. 181-184
- MAURO MATTEINI/ARCANGELO MOLES/MARIA CRISTINA SQUARCIALUPI/ISETTA TOSINI, *A study of soluble components in the surface alteration layers of outdoor bronzes*, in: *Science and Technology for Cultural Heritage*, Pisa, I, 1992, pp. 143-152

## Photo Credits

Fig. 1 Reproduction by Edm. Melzl in: *Ganz Italien*, Verlag Caesar Schmidt, München 1900 (Photograph Brogi, Florenz)

All the other figures by the author Mauro Matteini

## The Assessment of the Cast Quality of Monuments on the Basis of the Analysis of the Copper Alloy Casting Properties

The quality of large cast sculptures depends first of all on the foundrymen. The skills of the foundrymen were based on the theory and practice of foundry manufacture of a certain time and on the availability and quality of materials, which depended on different facts like the political and economic situation in different countries. There are only a few descriptions of casting technologies of large cast monuments, e.g. those included in the scientific program "COPAL" but they are not detailed enough.

It is most important to understand that the expert foundryman will be able to do the scientific analysis of the cast features of the monuments by the knowledge of the chemical composition of the alloys from which the sculpture was cast. The availability of the data on the chemical composition of the alloys of the COPAL monuments allows an analysis of the different casting properties on the basis of the modern theory of casting processes, mainly by postulates, that connect alloy properties with information from the phase diagrams of the alloys. The author presents the analysis on the data for 6 alloys, from which the monuments, investigated under the program "COPAL" were cast. These alloys could be divided into two groups: Cu – Sn – Pb and Cu – Zn – Sn (Fig. 1).

The main technological properties of casting are:

- Fluidity and castability;
- Shrinkage (linear and volumetric);
- Hot-shortness;
- Liquation;
- Scabformation;
- Interaction with gases.

The quantitative values of the casting properties for specified alloys were taken from modern literature and the author's works. Some of them were investigated at the laboratory of casting at the Moscow State Evening Metallurgical Institute, where the author works. The values of the casting properties of the alloys, according to the modern theory of casting processes, are first of all correlated with the values of the crystallization range of the alloys:  $\Delta T = T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$  (that is in the temperature range where the metal exists in liquid and solid state).

### Fluidity and Castability

Fluidity and castability are the ability of a liquid metal to fill the mold. The significance of the crystallisation temperature range and the fluidity of six alloys are indicated in Figure 2. The alloys with the narrow crystallisation temperature range (Cu – Zn) have a higher value of fluidity than alloys with the broad temperature range (Cu – Sn).

How could this affect the quality of casting?

The filling of the molds with the liquid Cu – Zn alloys (brass) occurs with increased volumetric and linear speeds of cast, i. e. it takes less time when the other parameters of cast like pouring temperature, mold properties, value of pressure of a liquid metal are constant. By this way cavities of the mold will be filled be-

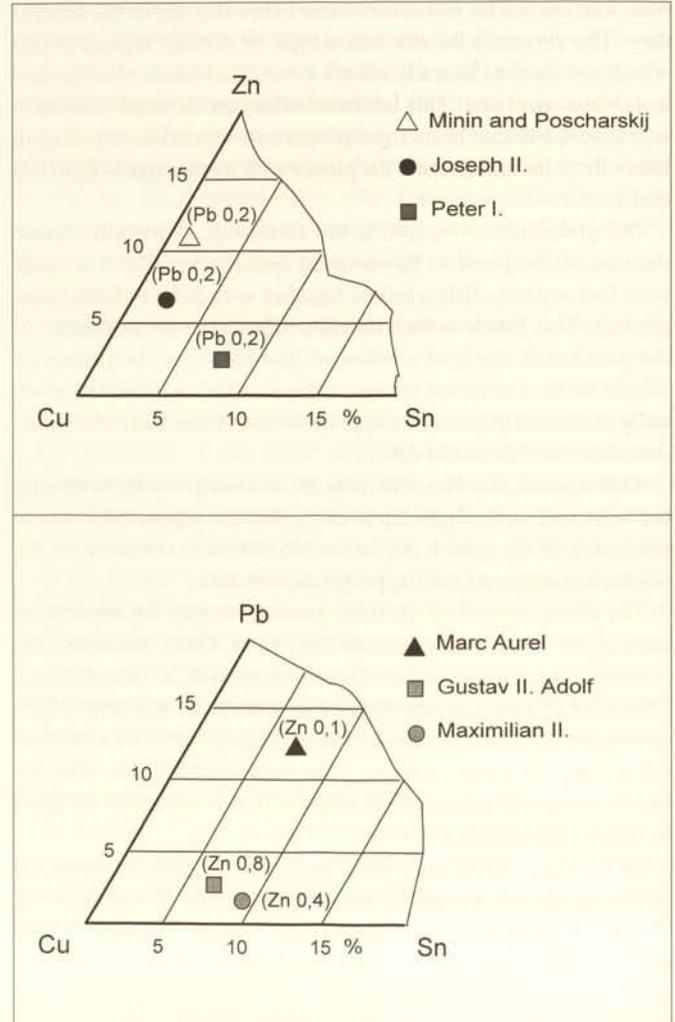


Fig. 1

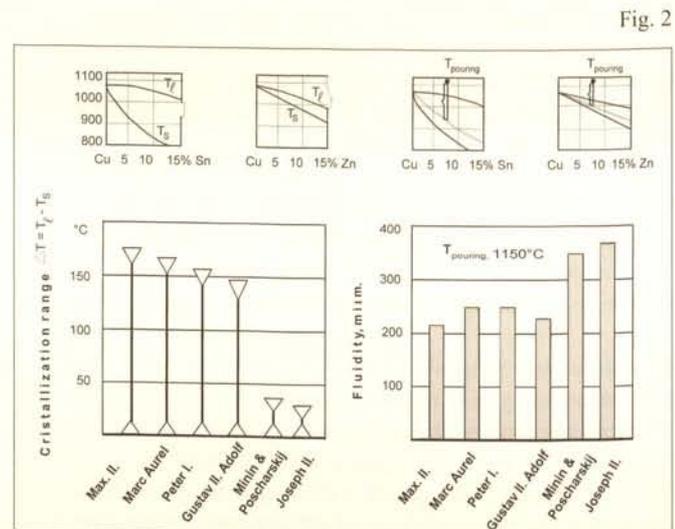


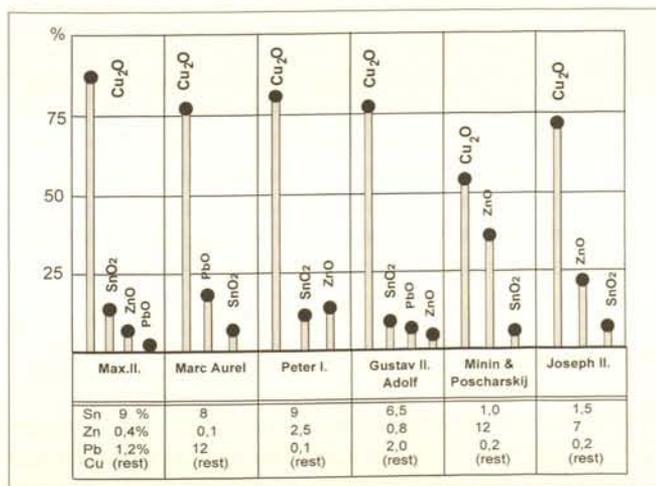
Fig. 2

fore the metal loses its fluidity. However, the high speeds give a stream filling of molten metal. This could result in the unfilling of separate casting fragments (especially of lateral fragments of the castings). Therefore casting defects like small-sized underfills, misruns and runs will be detected.

The alloys with a wide crystallization range (Cu – Sn) require a longer pouring time to obtain the same sizes of casting, but the filling of the molds occurs more quietly and with smaller linear and volumetric speeds of filling than in the case of brass. This fact seems to be positive, but on the other hand the molten metal can lose its fluidity. During the cooling of the metal there is a danger of partial filling with the formation of significant cavities in the castings. It is difficult to cure these defects. Therefore, tin bronze cast requires an increased overheating of the liquid metal or the mold. This was inconvenient and did deteriorate the surface quality of the castings.

The quality of filling of the molds with a liquid metal depends not only on its fluidity, but also on the structure and properties of oxide films, which are formed on the surface of the liquid metal. The use of zinc, instead or together with tin in copper art alloys was caused not only by economical reasons (zinc was always cheaper than tin), but also by the necessity to improve the casting properties of art alloys. Until the application of phosphorus as a deoxidation additive in tin bronze (~ 1860), the presence of viscous films ( $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SnO}_2 + \text{PbO}$ ) on a surface of bronze made the filling of a thin-walled casting difficult. On Fig. 3 the composition of oxide films is presented, removed from surface of melts of 6 types of copper alloys (without addition of phosphorus). Oxide inclusions not only reduce the fluidity of the bronze, but also form inclusions in the volume and on the surface of the castings. This reduces the quality of casting and the macrogeometry of the surface of a sculpture. These allocations are the centres of local corrosion due to being more hygroscopic stains. The availability of zinc in tin bronze reduces the strength of oxide films and promotes the increase of fluidity of a metal. The cast of alloys in Cu – Zn system has its own features. At the temperatures of pouring evaporation of zinc occurs, which interacts with oxygen from the air and forms solid flaky oxides of white colour. The small-sized zinc oxide inclusions are partially removed from the mold. However a significant part of them remains on the casting surface in the shape of small-sized stains. As time passes the major part of these inclusions is removed by atmospheric precipitations, however their traces re-

Fig. 3

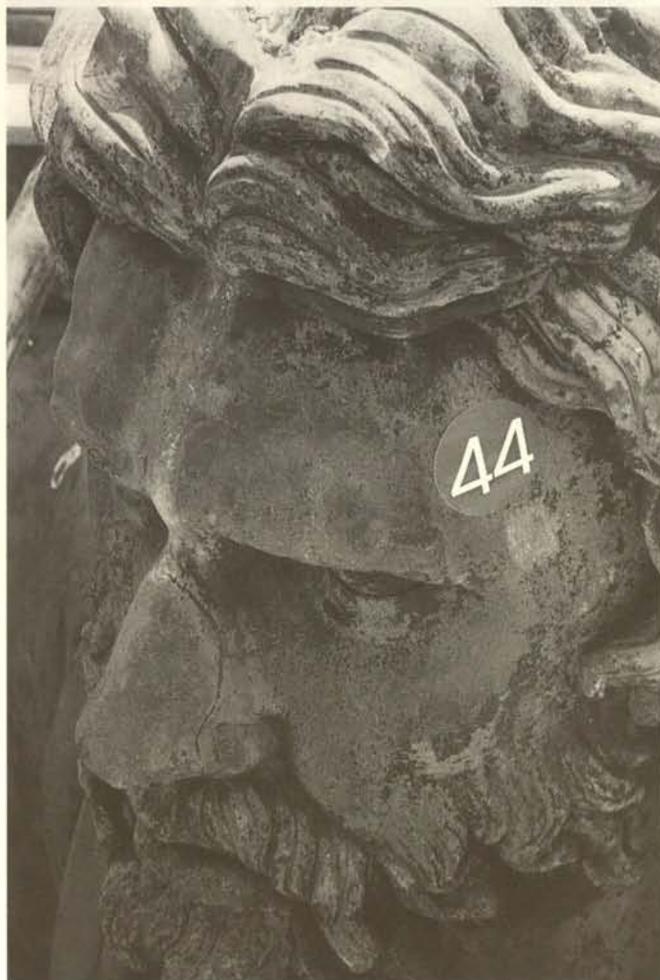


main. In Figure 4 details of the sculpture of M. and P. are shown with this kind of traces. These traces are caused by the named defects explained by the author.

### Shrinkage Processes

The interval of crystallization affects the mode of solidification, the form and the extent of shrinkage. The alloys with narrow crystallization range (brass) form predominant concentrated shrinkage in those places where the metal solidifies at the last moment. Tin bronze poured in the molds solidifies in the vol-

Fig. 4



ume mode and shrinkage is realized in the shape of a scattered shrinkage porosity: micro (20-400  $\mu\text{m}$ ) and macro (0,1-1,0 mm). In Figure 6 the significance of linear and volume shrinkage is compared for the six alloys. The microstructures of the cross sections (Colour Plate IV.1-6)<sup>1</sup> of separately cast specimens (thickness 5 mm) show that alloys with wide crystallization range have the heaviest shrinkage porosity.

The ratio of the values of scattered and volumetric shrinkage in casting depends also on temperature parameters of casting technology. The majority of large art castings were poured over hot (300-700  $^{\circ}\text{C}$ ) molds. This promotes the occurrence of the partially scattered porosity in alloys (brass) with narrow crystallization range. In alloys with wide crystallization range



Fig. 5a



Fig. 5b

(tin bronze) the macro and micro shrinkage porosity is increased. The transit microporosity is the most dangerous for the quality of metal. These volume areas of the castings are permeable for water and gases (ungermetic?). Above all the presence of micro- and macroporosity results in an increased contact surface of the castings with the aggressive and damp environment. The type of macrostructure of the casting is of importance. The casting structure consists of a small dense layer of cast surface of metal (thickness 0,1-2,0 mm) and an internal part with an equiaxial structure of casting grains possessing a lower density. The ratio of the sizes of these two zones depends on the chemi-

cal composition of the alloys, the thickness of casting walls and other technological parameters of cast. In certain conditions the surface skin could be absent or mechanically removed during the primary and subsequent processing. The castings of this type have a large surface area with porous structure. The state of the cast surface skin is especially important for art castings made from tin bronze (Cu – Sn). The availability of cast micro- and macroporosity can influence the corrosion rate of copper alloys. The rates determined on specimens and presented in the literature are about  $8 - 30 \times 10^{-4}$  mm per year. With regard to cast porosity, coalescence of profile, streamlining of form, general configuration, the availability of hollows and some other factors, in real casting the corrosion rate of copper alloys could increase by one order of magnitude. The availability of macro and micro porosity in cast sculpture is especially dangerous in northern re-

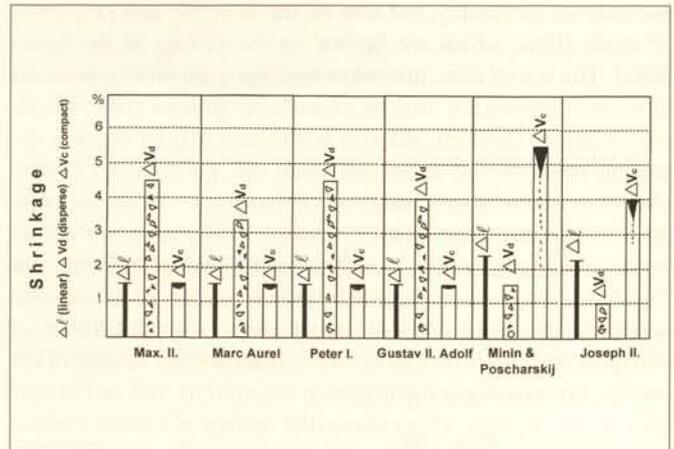


Fig. 6

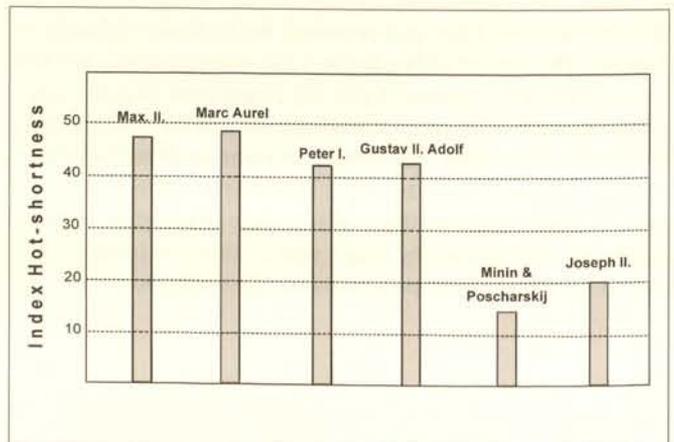


Fig. 7

gions with extreme temperature fluctuations during the winter periods. The conversion of moisture into ice in macro- and micropores, accompanied by increase of volume, lowers the tightness of cast metal and reduces its corrosion resistance.

### Hot-Shortness

Hot-shortness results in the cracks in castings. The “hot” and “cold” cracks must be distinguished. The “hot cracks” are formed in crystallization range (in solid-liquid state) and connected with

the chemical composition and structure of alloys. The “cold” cracks are formed below solidus temperature due to the internal stress arising in the metal at shrinkage. In Figure 7 the indexes of hot-shortness for the considered alloys are indicated. Hot-shortness of tin-bronze is higher than hot-shortness of brass. The risk of formation of “cold” cracks is higher for the brass.

In large art casting the cracks are found in places where thin sections of the castings meet thick sections. These cracks will also be formed in places where the shrinkage of the metal in the mold is hindered (inner core of mold, metal skeleton). All these cracks concern to “hot” and their formation is directly connected with hot-shortness of alloys.

The “cold” cracks reasonable will be seldom formed at cast tin-bronze. The thermal internal stress arising at the solidification of art castings poured in hot molds is usually small and does not exceed the strength of alloys.

### **Liquation – Inhomogeneity of the Chemical Composition in Casting**

Direct and inverse liquation must be distinguished. Inverse liquation results in casting defects, direct liquation does not. Inverse liquation is displayed in extrusions on the surface of a casting where low temperature liquid parts formed at solidification of alloys with wide crystallization range: for example, tin bronze contains the increased concentration of tin (8-12%) and lead (10-15%). The availability of increased concentration of tin in casting surface skin can be considered as a positive phenome-

non, as the surface corrosion resistance of the castings is increased. If the segregation of high tinbronze occurs in the shape of discrete sphere deposition (“tin-sweat”) or plates, this has to be considered as a casting defect. In a body casting, where “tin-sweat” has been formed, there are blanks channels in the form of transit porosity. This porosity lowers the corrosion properties of castings. Therefore, such plates should be closed by mechanical way (strain hardening).

### **Gases in Copper Alloys**

Apart from the oxidation during the melting and pouring of copper alloys the dissolution of hydrogen into the metal has to be taken into consideration. The hydrogen allocation in shrinkage increases them in size.

### **Conclusion**

On the basis of the connections between casting properties and chemical compositions of the alloys it is possible to get additional information about the cast quality of historic bronze monuments.

### **Citation**

- 1 The cross sections were prepared by Prof. Dr. Bernhard Pichler, Institut für Silikatchemie und Archäometrie, Vienna.

## Historische chinesische Bronzegußtechnologie mit besonderem Schwerpunkt auf der Erzeugung zinnreicher Oberflächen

### Abstract

*Bronze casting in China started about 4700 B.C. Some very famous and complicated objects produced by means of a broad variety of techniques were shown in the lecture. Plant ash containing amorphous  $\text{SiO}_2$  and other materials were added to the historical mould material to improve casting properties.*

*Recent results of the author shown in the lecture will help to understand how tin rich decorative surfaces for swords were manufactured in early China. It has been shown by comparative experiments that the famous sword of king Goujian of Eastern Zhou Dynasty (770 B.C. until 221 B.C.) was made by painting with a tin rich paste on the blade of the sword. The paste was heated and left a decorative pattern of tin rich surface areas on the blade. Those parts of the surface which had not been covered by the tin rich paste corroded much more quickly and formed a dark and black surface whereas the tin rich parts remained bright and shiny.*

*Furthermore, it was possible to reconstruct the way the famous bronze mirrors were produced in early China. In contrast to the hot application described above mirrors were made by polishing the bronze surface manually with a tin paste at room temperature. Cross sections have shown that the tin rich layer is about  $0.1 \mu\text{m}$  thick, contains up to 63% tin and is covered by a very thin layer of microcrystalline  $\text{SnO}_2$  which is very much resistant to corrosion.*

Das derzeit als frühester Bronzeguß Chinas geltende Objekt ist ein Messer aus Zinnbronze. Es wurde vor etwa 6700 Jahren gegossen und bei einer Ausgrabung im Westen Chinas, nämlich in der Provinz Gansu, entdeckt. Man geht heute davon aus, daß die chinesische Bronzezeit – d. h. die Epoche in der Bronze flächendeckend als Werkstoff verwendet wurde – im 25. Jahrhundert v. Chr. begann und im 5. Jahrhundert v. Chr. endete. Viele Reste von Bergwerken, Schmelzöfen und Gießereien aus diesen 2000 Jahren wurden bereits entdeckt, sehr oft wurden auch Gußmodelle und -formen gefunden.

In der chinesischen Bronzezeit bediente man sich der unterschiedlichsten Verfahren, genannt seien der Guß in Stein-, Ton- und Metallformen, der Einzel- und Serienguß, die Verbrennungstechnik und das Wachsaußschmelzverfahren. Die Mehrzahl der kultischen Gefäße und Musikinstrumente wurde in mehrteiligen Formen aus Ton gegossen, diese Technik ist deshalb für die Geschichte der Metalltechnologie in China von überragender Bedeutung.

Chinesische Bronzen zeichnen sich durch eine hervorragende Technik mit besonders fein gearbeitetem und vielfältigen Oberflächen Dekor sowie durch eine raffinierte Endbearbeitung aus. Die Spanne reicht von tonnenschweren, großen Objekten bis hin zu filigranen Kunstwerken mit nur einem Millimeter Wandstärke.

Der vorliegende Artikel konzentriert sich auf die Diskussion um Zusammensetzung, Herstellungstechnik und Funktion der

alten Ton-Gußformen. Zur Illustration werden Meisterwerke des Gusses in mehrteiliger Tongußform und im Wachsaußschmelzverfahren gezeigt und die für Dekorzwecke und zur Oberflächenveredelung eingesetzte Technologie der zinnreichen Bronzeoberfläche erläutert.

### Mehrteilige Gußform aus Ton

#### Bestandteile der alten Tonformen

1. Die Erde für die Herstellung der alten Tonform war vor Ort abgebauter, normaler Lehm, der sich von Schamotte, Bentonit- Kaolinit- und Illit-Erde unterscheidet (Abb. 1).
2. Den alten Tonformen wurde aus Pflanzen stammendes Siliciumdioxid beigemischt. Es handelte sich um die Asche oder den Humus von *Gramineae* Pflanzen bzw. um Holz. Pflanzliches Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) ist amorph und hat eine große spezifische Oberfläche (Abb. 2). Durch die Beimischung von Siliciumdioxid wird die Wärmeleitfähigkeit des normalen Lehms reduziert, wodurch sich das Formfüllungsvermögen der Tonform verbessert (Abb. 4).
3. In den alten Tonformen war außerdem noch Schamotte enthalten um die Schrumpfung der Tonformen im feuchten Zustand zu verringern.

#### Herstellungstechnik der alten Tonformen

Durch wissenschaftliche Beobachtung und Simulationstests weiß man heute, daß es in der Regel folgende Arbeitsgänge erforderte, um alte Tonformen herzustellen:

- Gewünschte Materialfraktion abtrennen (Sortieren der Teilchengröße durch Schlämmverfahren)
- Beimengungen zugeben (örtlicher normaler Lehm + Asche von *Gramineae* Pflanzen oder Holzpflanze + Schamotte + Wasser)
- Lehm kneten
- Humifizieren
- Tonform herstellen
- Im Schatten trocknen (langsam trocknen) und wiederholt festklopfen
- Rösten
- Ornament gravieren
- Teilformen zusammensetzen
- Backen (die Temperatur ist etwas niedriger als Rösten)

#### Die Grundfunktion der alten Tonformen und die Hauptwerke

1. Die Festigkeit der alten Tonformen ist dreifach bis vierfach höher als die der modernen Gußformen aus Lehm und Sand, so daß es kein Problem war, dünne und schmale Teilformen

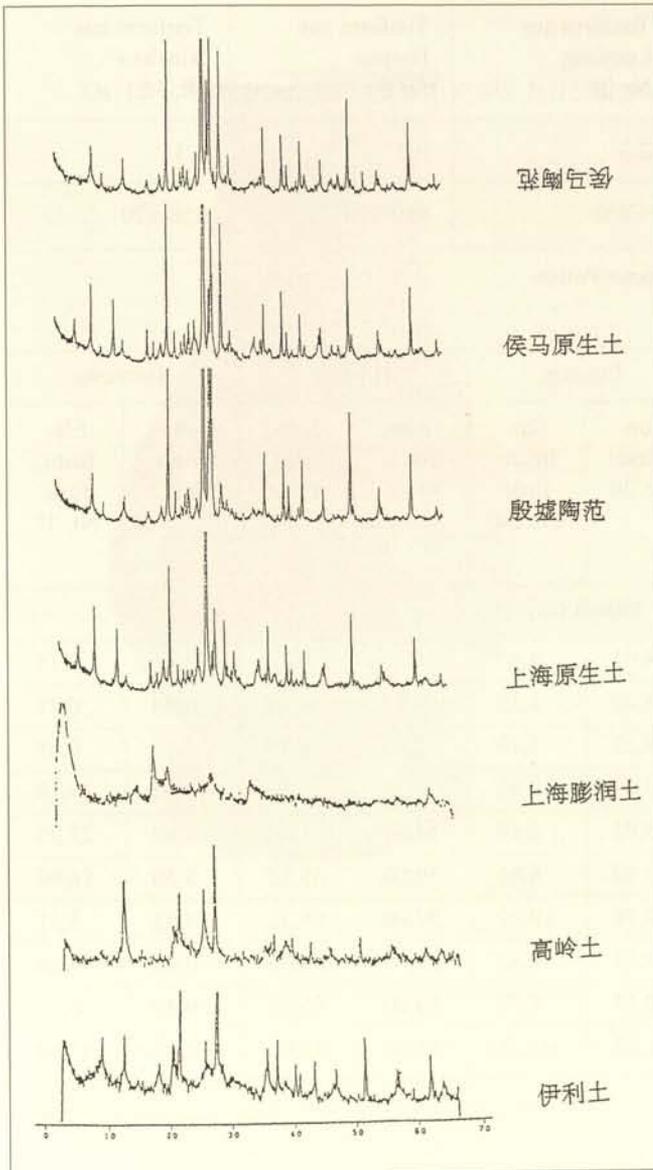


Abb. 1. XRD-Kurven von der alten Tonform, dem normalen und feuerbeständigen Lehm (von oben nach unten: die alte Tonform von Houma, Erdreich in Houma, die alte Tonform von Ruinen aus der Yin-Zeit in der Henan Provinz, Erdreich aus Shanghai, Pengyun-Erde, Kaolinerde und Illiterde)

Abb. 2. Die Oberfläche des aus Pflanzenmaterial erzeugten Siliciumdioxids, hier: verbrannte Reishülsen im Transmissions-Elektronenmikroskop

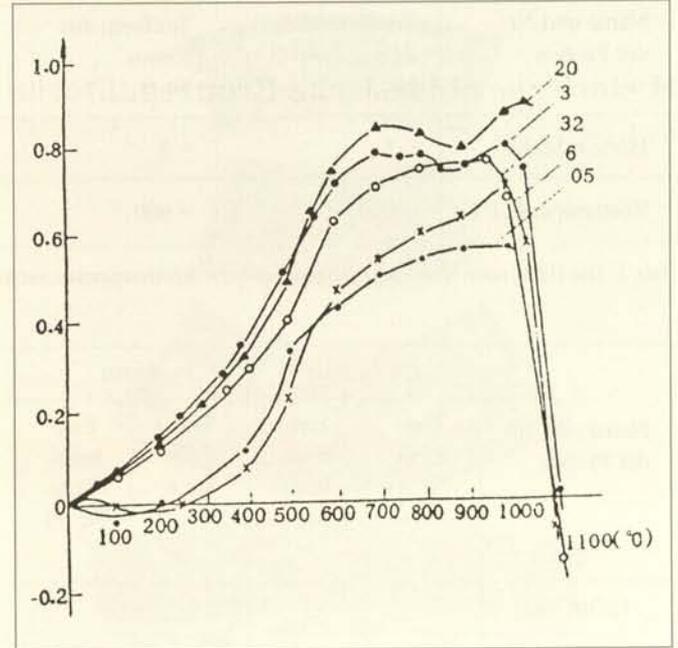
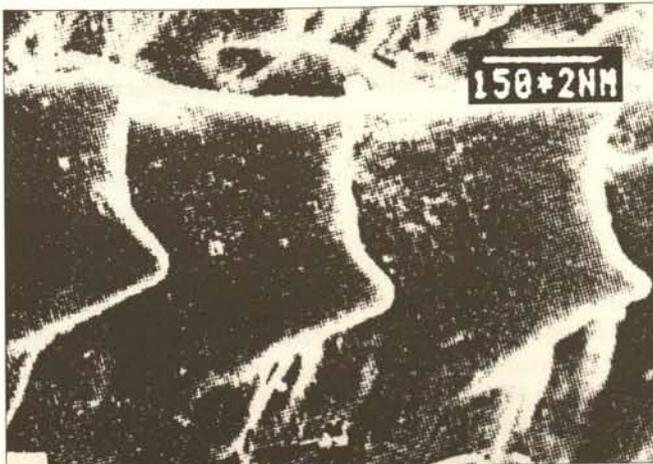


Abb. 3. Wärmeausdehnungskoeffizienten alter Tonformen, die in Resten von chinesischen Gießereien der Bronzezeit gefunden wurden: 20 – Tonform aus Luoyang; 3 – Tonform aus Zhengzhou Erligang; 32 – Tonform aus Xinzheng; 6 – Tonform aus der Yin-Zeit; 05 – Tonform aus Houma

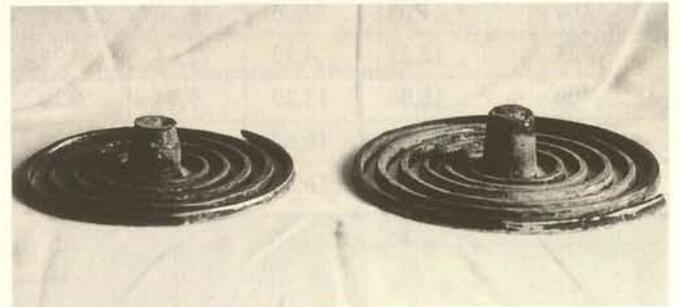


Abb. 4. Bronzeußproben mit unterschiedlichen Materialien für die Gußform; links ohne pflanzliches Siliciumdioxid: die Spirale ist kurz, an vielen Stellen der Oberfläche eingesunken; rechts mit pflanzlichem Siliciumdioxid: die Spirale ist lang, die Oberfläche eben

herzustellen und zusammensetzen sowie feine Ornamente zu gravieren. Die alte Tonform war für den Serienguß und für den Guß von großen Objekten geeignet.

- Die Feuerfestigkeit erreichte 1260-1310°C und hielt deshalb die Gußtemperatur der Bronze aus.
- Da der Wärmeausdehnungskoeffizient generell unter 0,9% (Abb. 3) liegt, blieb die Verformung der Tonform während des Röstprozesses gering. Dies war Voraussetzung für das präzise Zusammpassen der Teilformen.
- Die alte Tonform wurde nicht zu Tongut, weil die Sintertemperatur beim Rösten nicht erreicht wurde (Abb. 3, Tab.1), deshalb trat nur eine kleine Schrumpfung auf. Während sich das flüssige Metall beim Erstarren zusammenzog, gab die Tonform ein wenig nach, so daß der Bronzeuß nicht riß und die Form sich besser füllte.
- Die Formen zeichneten sich durch gute Plastizität und Schnitzbarkeit aus, denn das Material der Tonform war sehr fein (Tab. 2) und hart. Abbildung 7 zeigt eine Tonform aus

Name und Nr. der Proben	Tonform aus Zhengzhou Nr. 3	Tonform aus Yinxu Nr. 6	Tonform aus Luoyang Nr. 20	Tonform aus Houma Nr. 05	Tonform aus Xinzhen Nr. 32
Härte n.Mohs	~ 3	~ 3	2-3	~ 3	~ 3
Rösttemperat. (°C)	~ 900	~ 900	< 850	850-920	850-920

Tab. 1. Die Härte nach Mohs und die mutmaßliche Rösttemperatur verschiedener Proben

Name und Nr. der Proben	Zhengzhou		Yinxu		Loyang		Houma		Xinzheng	
	Tonform Nr. 3	Einheim. Erde Nr. 1	Tonform Nr. 6	Einheim. Erde Nr. 11	Tonform Nr. 20	Einheim. Erde Nr. 24	Tonform Nr. 05	Einheim. Erde Nr. 22-Q <sub>3</sub>	Tonform Nr. 32	Einheim. Erde Nr. 37
Größe (µ)	Gehalt (%)									
70	1,65	5,23	8,36	0	14,01	8,12	0	0,25	45,41	0,15
100	2,20	4,40	3,24	0	8,42	1,13	9,50	0,21	5,84	0,11
140	3,50	7,39	1,36	0,20	8,22	1,19	2,60	0,30	5,62	0,48
200	8,45	9,10	3,04	11,02	3,47	0,92	6,38	0,46	7,82	18,48
270	5,45	7,32	3,00	20,98	5,92	1,19	14,90	1,44	3,69	22,29
300	11,65	22,06	19,20	26,18	1,10	6,62	39,00	55,32	5,50	16,90
325	12,21	4,12	22,64	3,39	12,70	19,92	39,00	55,32	4,02	5,21
400	16,00	15,29	9,74	0,20	19,37	8,82	39,00	55,32	0,90	0,28
Boden	16,08	10,67	2,98	0,12	14,13	8,39	39,00	55,32	0,39	0
Erde	21,27	16,83	25,62	37,62	11,82	41,73	27,50	42,02	17,57	37,19

Tab. 2. Sieblinien und Lehmgehalt einiger Proben

Sorten	Tonform aus Houma	Tradit. Lehmform*	Tradit. Lehmform**	Tradit. Lehmform***	Moderne Sandform vom Lehmtyp (naß)
Durchlässigkeit	18	< 20	< 20	< 25	52

Tab. 3. Die Durchlässigkeit der Tonform von *Houma*, der traditionellen Lehmgußform und der modernen Sandform vom Lehmtyp für Bronzeuß

\* Löß mit Reisspreu, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

\*\* Löß mit Reisgrannen, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

\*\*\* Rote Erde mit Reisspreu, Volumenverhältnis 1:1, nach dem Trocknen am Feuer.

dem ehemaligen Lehensstaat *Jin* (585 v. Chr.-416 v. Chr.) mit sehr feinen Ornamenten, die in *Houma*, Provinz *Shaanxi* ausgegraben wurde.

6. Schlechte Gasdurchlässigkeit, dafür aber gute Formfüllfähigkeit. Die Tonform hat deshalb schlechte Gasdurchlässigkeit, weil das Material der Gußform sehr fein und die hergestellte Tonform kompakt ist (Tab. 3). Da viel pflanzliches Siliciumdioxid im Material der Form vorhanden ist, verfügt die Tonform über gute Formfüllfähigkeit, obwohl die Gasdurchlässigkeit nicht gut ist. In den Tonformen aus *Houma* wurde ein großer Mengenanteil an Holzkohlenasche künstlich beigemischt, um die Formfüllfähigkeit zu verbessern. Die Kanne mit Vogel-, Tier- und Drachennustern (Weingefäß) in Abbildung 5 wurde

in *Houma* gegossen. Sie ist 44,2 cm hoch, an nicht dekorierten Stellen mißt ihre Wanddicke nur 1,5 bis 2 mm, weshalb sie nur 6,82 kg wiegt, an anderen Stellen ist sie fein verziert (Abb. 6).

7. Da dem Material der Gußform Schamotte und Pflanzenasche beigemischt sind und die Gußform während des langsamen Trockenprozesses immer wieder festgeklopft wurde, kann die Schrumpfquote des Formmaterials im nassen Zustand auf unter 0,8% reduziert werden. Dies ist für Maßstabstreue, Formtreue und zur Erzielung gleichmäßiger, dünner Nahtstellen der Teilformen notwendig. Abbildung 8 zeigt eine *Zun* (Weingefäß) in Form eines Ochsen aus *Houma*. Die *Zun* ist aus mehreren formgetreuen Teilformen mit gleichmäßig dünnen Nähten hergestellt.



Abb. 5. Weingefäß (*Hu*), 583 bis 416 v. Chr., Wandstärke 1,5 bis 2 mm, Dekor: Vogel-, Tier- und Drachennmuster

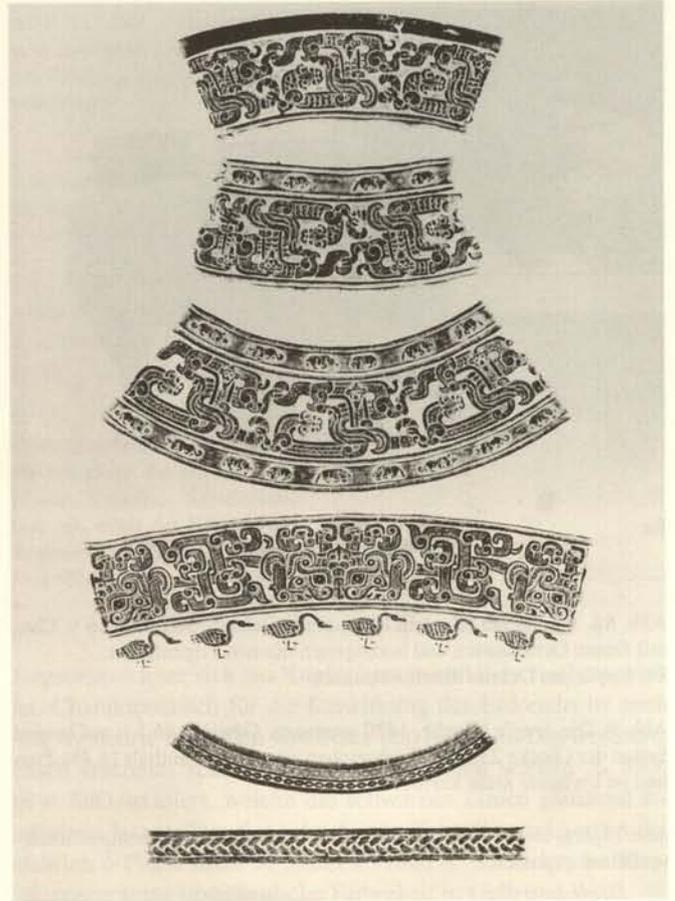


Abb. 6. Kopie des Dekors durch Abpausen

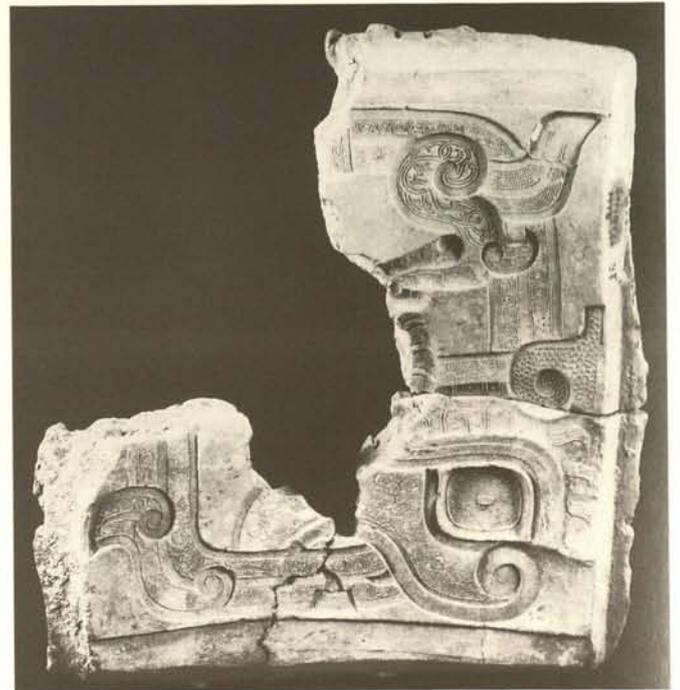
Mit der oben genannten Technik können nicht nur Bronzewaren mit feinen Ornamenten, komplizierten Formen und dünner Wandstärke nach alten Tonformen hergestellt werden, sondern auch große und schwere: Die große *Yongle* Glocke im Tempel in Beijing (Abb. 9) stammt von 1420, sie wiegt 46,5 t. Auf beiden Seiten des Glockenkörpers und an der Glockenaufhängung wurden 23.018 Schriftzeichen mitgegossen, die heute noch klar zu entziffern sind. Die dickste Stelle des Glockenkörpers beträgt 18,5 cm, der erzeugte Schall klingt über 70 Sekunden nach, bedingt durch ihren hohen Zinngehalt von 16,4%. Die Glocke zeigt bisher keine Korrosionsschäden.

Abb. 7. Tonform, 583 bis 416 v. Chr. (1:2), mit feinem Dekor

### Hauptwerke des Wachsaußschmelzverfahrens

Aufgrund vorliegender archäologischer Befunde ist zu vermuten, daß das Wachsaußschmelzverfahren in China bereits im 7. oder 6. Jahrhundert v. Chr. erfunden wurde. Während der späten *Shang*-Dynastie (12. Jahrhundert v. Chr.) wurde das sogenannte Stoffverbrennungsverfahren erfunden. Als Modell wurde ein Material benutzt, das beim Brennen der Tonform vollständig zu Asche zerfiel. Für strickförmige Henkel wurde z. B. ein Modell aus geflochtenen Seiden-, Leinen- oder anderen Fasern eingesetzt, die fertige äußere Form mußte wegen vollständiger Verbrennung nicht abgenommen werden und der gegossene Henkel blieb frei von Fugen (Farbtafel V.4).

Das Stoffverbrennungsverfahren wurde später durch das Wachsaußschmelzverfahren ersetzt. Bereits die ersten im Wachsaußschmelzverfahren hergestellten Bronzen zeigen ein



hohes technisches Können und beeindruckend durch ihre komplizierten Formen und den zeitgenössischen Dekorationsreichtum. Abbildung 10 zeigt eine 33,1 cm hohe bronzene *Zun* aus dem Jahre 433 v. Chr. Die in drei Ebenen angeordneten plasti-



8a



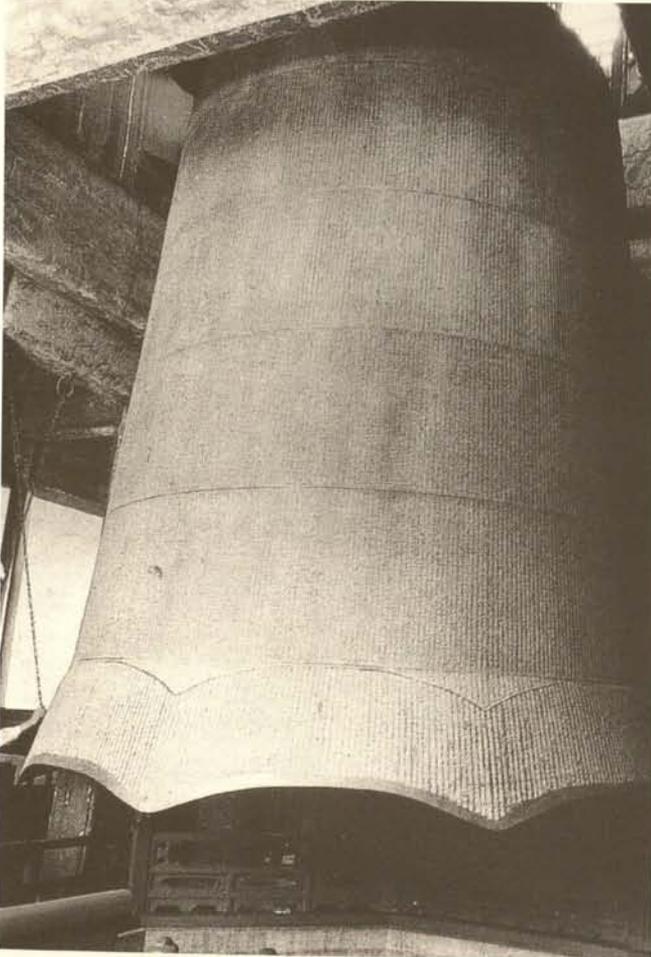
8b

Abb. 8a. Weingefäß (*Zun*) in Form eines Ochsen, 583 bis 416 v. Chr., mit feinen Ornamenten und homogenen dünnen Fugenlinien; 8b. Kopie des Dekors durch Abpausen

Abb. 9. Die *Jongle* Glocke, 1420 gegossen, Gewicht 46,5 t; auf beiden Seiten der Glocke 23018 Schriftzeichen; die Glocke enthält 16,4% Zinn und ist bis heute nicht korrodiert

Abb.10. Das zusätzliche plastische Dekor wurde im Wachsausschmelzverfahren gegossen

9



10



schen Ornamente liegen eng aneinander, sind aber nicht miteinander verbunden; sie wurden einzeln gegossen und in einem weiteren Arbeitsschritt miteinander verbunden. Farbtafel V.1 zeigt eine kupferne Armlehne aus dem 17. Jahrhundert, sie ist 26 cm lang. Die Armlehne ist mit einem Hochrelief verziert und zeigt als Szene die 12 sogenannten Arhats bei der Überquerung des Meeres. Die Darstellung ist nur ca. 25 mm hoch und trotzdem detailgenau gegossen. Die feine qualitätvolle Bronze ist frei von jeglichen Gußfehlern.

### Die Technik der zinnreichen Oberfläche

Diese Technik kennt zwei Varianten und stammt noch aus der Bronzezeit, sie hat sowohl Schutz- als auch Dekorationsfunktion.

#### Die Technik der zinnreichen Oberfläche für Bronzeschwerter

Während der östlichen Zhou-Dynastie (770 v. Chr. bis 221 v. Chr.) trugen Adlige Schwerter. Die Schwertgußtechnik am mittleren und unteren Yangzi war damals in ganz China berühmt. Historische Quellen berichten, daß Goujian, der Herzog vom Lehnstaat Yue, sechs Schwerter besaß. Das Angebot, tausend Rosse und eine Stadt gegen eines dieser Schwerter, das „Chunjun“, zu tauschen, wurde abgelehnt.

1965 wurde ein Schwert des Goujian ausgegraben, mit einer in Gold eingelegten Inschrift: „Yuewang Goujian, zizuo yongjian“ (das eigens für Goujian, den Herzog des Lehensstaates Yue gegossene Schwert) (Farbtafel V.2). Die Klinge des Schwertes ist vollständig mit Rautenmustern versehen (Abb. 12). Chinesische und ausländische Spezialisten haben sich intensiv für die Herstellungstechnik dieses Schwertes interessiert und nahmen zunächst an, daß das Schwert sulfidiert oder korrodiert sei.

Das Shanghai-Museum untersuchte zusammen mit dem Shanghai Forschungsinstitut für Materialkunde das Fragment eines Schwertes mit den gleichen Rautenmustern (Farbtafel V.6). Dabei wurde festgestellt, daß das Material der Klinge des Schwertes ca. 19% Zinn enthielt. Genau wie bei den damaligen normalen Bronzeschwertern zeigte sich eine metallographische Struktur  $\alpha + (\alpha + \delta)$ . Die  $\alpha$ -Phase im Bereich der schwarzen Linien ist offensichtlich korrodiert. Mit den  $\alpha$ -Dendriten der Schwertklinge ist die  $\alpha$ -Phase des Dekors verbunden, alles wurde auf einmal gegossen (Abb. 11a). Auf der Oberfläche ist außerhalb der schwarzen Linien deutlich eine Zone mit feinen Kristallen zu erkennen. Die Klinge des Schwertes ist an dieser Stelle nicht korrodiert (Abb. 11b). Die Zone mit feinen Kristallen enthält mehr als 32% Zinn, mit einer metallographischen Phasenzusammensetzung von:  $\delta + (\alpha + \delta)$ .

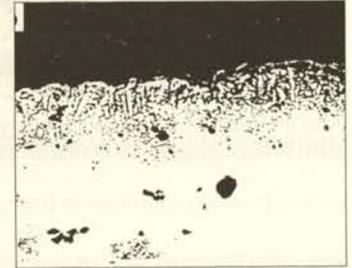
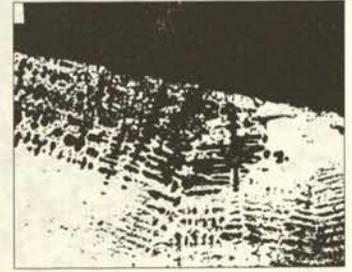
Simulationstests haben ergeben, daß der Oberflächendekor des Schwertes vermutlich durch Auftrag einer zinnhaltigen Paste erzeugt wurde. Nach Erhärtung der, feines Zinnpulver enthaltenden Paste wurden Linien auf die Oberfläche geritzt und das Schwert im Ofen erhitzt. Das Zinn drang mit seinen feinen Kristallen in die Oberfläche des Schwertes ein und bildete eine hell weiß erscheinende Zone, während die Linienpartien gelb wie der Körper des Schwertes blieben; es entstand das gelbweiße Rautenmuster (Farbtafel V.5).

Das Rautenmuster des Fragments ist heute schwarz und grauweiß, weil in der Erde, wo das Schwert vergraben war, flüssige Huminsäuren auf die  $\alpha$ -Phase der Linienpartie einwirkten und sich chemische Komplexe und Oxidationsprodukte bildeten. In-

Abb. 11. Das metallographische Bild vom Querschnitt eines Bronzeschwertes mit Rautenmustern:

a) Links ist die Zone mit schwarzen Linien, die Dendriten sind mit dem Grundkörper verbunden; auf einmal gegossen. Die  $\alpha$ -Phase ist bereits korrodiert. Auf der Oberfläche rechts liegt die Zone der feinen Kristalle (80fache Vergrößerung)

b) Vergrößerung der Zone der feinen Kristalle, ebenfalls Dendritenbildung. Da die Zone der feinen Kristalle Schutzfunktion hat, blieb der Körper von Korrosion verschont (500fache Vergrößerung)



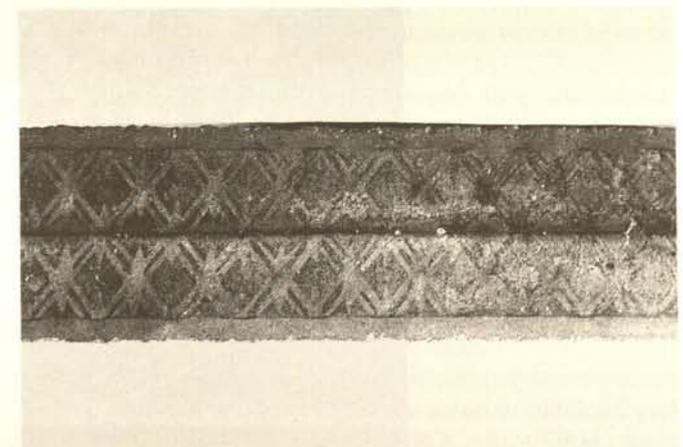
folgedessen löste sich das Kupfer heraus und Zinn reicherte sich an. Charakteristisch für die Einwirkung des Erdreichs ist auch das vermehrte Auftreten von Eisen und Silicium. Das oxydierte Eisen erscheint schwarz, Silicium und Zinn werden zu  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SnO}_2$  oxidiert, welche die schwarzen Linien glänzend erscheinen lassen. Die Zone der feinen Kristalle wird wegen der stabilen  $\delta$ -Phase nicht so leicht korrodiert. So verlor das Rautenmuster seine ursprüngliche Farbigkeit in Gelb und Weiß.

#### Die Technik, die die Oberfläche des Bronzespiegels hell macht

Spiegel der späten chinesischen Bronzezeit enthalten bis zu 25% Zinn. Sie sind gelbweiß, einige unkorrodierte besitzen noch nach der Ausgrabung eine wie Silber glänzende Oberfläche (Abb. 15). Über die Herstellungstechnik gibt es widersprüchliche Meinungen. Durch die Zusammenarbeit zwischen dem Shanghai-Museum und dem Shanghai Forschungsinstitut für Materialkunde wurde das Rätsel, warum es Spiegel gibt, die tausende von Jahren unkorrodiert blieben, in den achtziger Jahren gelöst.

Durch die Untersuchung mittels AES wurde festgestellt, daß die Zinnschicht der Oberfläche nur ca. hundert nm dick ist und

Abb. 12. Ein weiteres Schwert mit Rautenmustern (2:3)



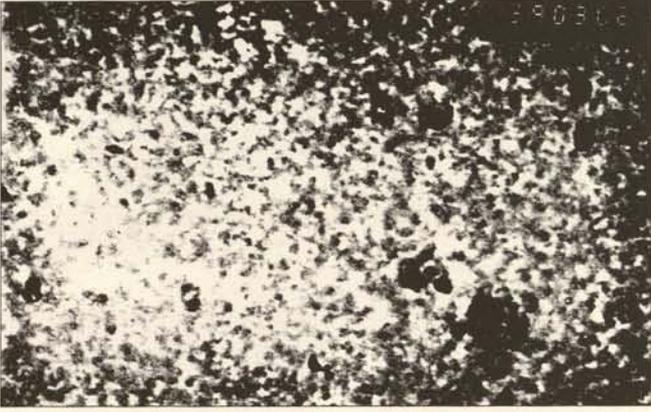
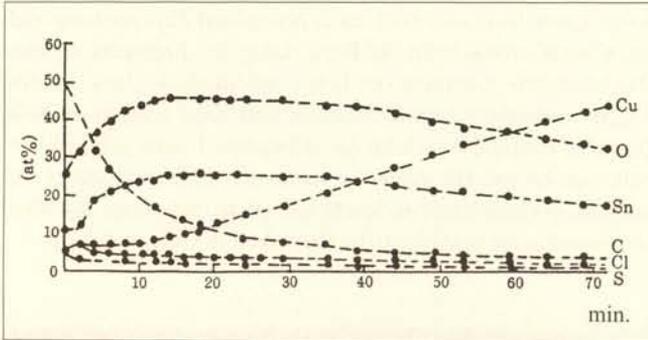


Abb. 13. Das TEM-Bild des transparenten Films auf der Oberfläche des alten Bronzespiegels (59.000fache Vergrößerung)

Abb. 14. Diagramm, aufgenommen mit Hilfe der Auger Elektronen-Spektroskopie: Verteilung der Konzentration bzw. Tiefe der Hauptelemente auf der Oberfläche des alten Bronzespiegels



ca. 63% Zinn enthält. Der Zinngehalt ist in dieser Schicht höher als der des übrigen Spiegels. Außerdem enthält die Schicht auch Kalium, Aluminium, Calcium u.a., was im Grundmaterial des Spiegels nicht vorkommt. Die Konzentration von Zinn und Sauerstoff wird zum Inneren des Spiegels hin zunehmend geringer. Auf der Oberfläche der zinnreichen Schicht bildet sich ein Film aus Mikrokristall, der hauptsächlich aus  $\text{SnO}_2$  besteht, transparent und kompakt ist (Abb. 13, 14). Die zinnreiche Schicht ergibt die gewünschte spiegelnde Oberfläche, während der Film aus Mikrokristall korrosionsbeständig wirkt, soweit die Oberfläche vor dem Vergraben nicht beschädigt wurde. So haben sich helle glänzende Spiegel über tausend Jahre und länger erhalten.

Das Arbeitsteam hat bei seinen Untersuchungen historisch überlieferte Rezepte ausgewählt und getestet und ein Pulver, im alten China als *Mojingyao* bekannt (Pulver zum Aufpolieren des Spiegels), entwickelt. Dieses Pulver wurde auf die gesäuberte Oberfläche des Spiegels gestreut und mit Filz abgerieben. Nur wenige Minuten später wurde die Oberfläche weiß, denn durch die Wirkung des Pulvers wurden Kupferatome in der  $\alpha$ -Phase der Bronze durch Zinnatome ersetzt. Der Arbeitsgang entspricht durchaus der Technik, mit der im alten China Spiegel aufpoliert wurden. Farbtafel V.3 zeigt diesen Prozeß. Es erscheint plausibel, daß die Bronzewaren in der alten Zeit mit Hilfe dieses Pulvers auch bei Zimmertemperatur eine zinnreiche Oberfläche erhalten konnten.

Die Methode unterscheidet sich von der bereits oben erwähnten Technik des Erhitzens mit zinnreicher Paste. Aber beide Methoden bewirkten, daß die Oberfläche der zinnreichen Bronzewaren weiß und korrosionsbeständig blieben.

Aus dem Chinesischen übersetzt von Ganglin Chen

Abb. 15. Ein Bronzespiegel, 618 bis 907 n. Chr.; die Oberfläche ist hell wie Silber



## Analytical Investigations of Outdoor Bronze Monuments: EUREKA Project EU 316 EUROCORE-COPAL

The external appearance of metal works of art is impaired by the influence of corrosive substances.

Corrosion of cultural property therefore does not only lead to damage, destruction and – in extreme cases – to the complete loss of the work of art, but also changes its outward appearance in the course of time – a fact that has to be taken into consideration with regard to conservation. Conservation deals not only with the question of arresting the decay, but also with conserving the historical information or historical traces of the object, such as patina etc. Conservation science and research therefore go far beyond the goals of industrial corrosion science in the development of protection strategies.

One of the most important material groups within the production scale of metal artifacts are the copper alloys.

While a lot of research work has been done in the past on the conservation of museum objects, systematical research on the conservation of outdoor bronzes only started a few years ago.

In the meantime much new understanding has been obtained in this field, but there is much still left to be done to close the gap between the basic knowledge about the corrosion processes of the alloys, the formation, constitution and properties of the corrosion patinas and the practical conservation work, the latter often still being carried out on a very empirical and non-scientific basis in the different countries. The EUREKA Project EU 316 EUROCORE-COPAL (VENDL, 1988)<sup>38</sup> aims to close this gap through the practical cooperation of institutions and industry in the following countries: Austria, the Czech Republic, Germany, Hungary, Italy, Portugal, Russia (formerly USSR) and Sweden.

As Marabelli (1987)<sup>17</sup> has already pointed out, studies on the conservation of outdoor metallic monuments must be conducted along three principle lines:

- examination of the structures,
- identification of the corrosion processes, and
- refinement of intervention methods.

The following can only be a short survey of the new scientific approaches of the COPAL project without going into great detail on what has already been carried out during the last years.

In addition to photogrammetry the first step of studying an outdoor monument should be the structural examination of the construction of the monument and the identification of the specific composition and structure of the used alloy. During the last years, some new Non Destructive Methods (NDMs) of examination have been increasingly employed in the field to meet the demands of these investigations:

- ultrasonic control to study thickness, porosity, missing areas of material and structural continuity,
- radiography and endoscopy to define structural defects, restoration inserts and different construction details of large bronze statues,
- thermovision to study homogeneity and dishomogeneity of the cast leading to different thermal signals,

- acoustic emission to investigate structural damage such as plastic deformation and the formation and propagation of microcracks,
- eddy currents to investigate corrosion thickness, soldered joints and dowels,
- interferometry and strain gauges to study structural damages and deformations.

The use of NDMs for the study and conservation of works of art is given in various conference reports.<sup>26</sup>

In the EUREKA Project EU 316 EUROCORE-COPAL two NDMs, used only a few times previously, are going to be developed for routine use in the field of conservation science concerning outdoor statues by our Italian partners:

- A special test head using radar techniques will be developed for analysis of the monument's base and the load bearing structures to replace the more problematical analytical tool of gamma rays.
- A monitoring system for measuring the time of wetness of surface is to be designed and set up. This system will allow to measure conductivity at various relative humidity levels due to microcondensation into the patina layers. The measuring cell will be located on the statue, the data being sent by radio to the monitoring center. From the data, some quantification of the corrosion processes and a damage function, correlated to the period of wetness of the surface as well as to some specific air pollution agents promoting corrosion can be obtained (Marabelli, 1990).<sup>18</sup>

Although a lot of information can be gained by using NDMs, there are still some questions that – at present – can only be answered by taking samples. Therefore, the sampling method is a very important aspect in the field of investigation of cultural property. Samples should be as small as possible, but provide the full scale of information. Within the COPAL project, our partners from Munich developed a simple, but most effective sampling device for taking samples from metal statues (Mach/Mayer, 1988)<sup>14</sup>: A small drilling core of 2 mm diameter is obtained without damaging the statue through perforation of the metal, but leaving just a small cavity only a few millimeters in depth. From these samples not only the exact composition can be studied, but also the metallographic microstructure can be investigated (Fig. 1).

Metallographic examinations of samples from selected outdoor bronze monuments revealed a wide range of polycrystalline to cast structures even within one and the same monument.

The influence of microstructure on the corrosion of metals has been neglected for a long time in the field of conservation science.

Recently MacLeod and Pennec (1990)<sup>16</sup> found widely divergent corrosion rates in terms of the metal microstructure and stresses induced – in the absence of any discernable differences in the chemical composition of copper alloys.

Therefore, investigation of the correlation of microstructure and the corrosion of copper alloys was made an additional goal of the EUREKA Project EU 316 EUROCORE-COPAL. Since

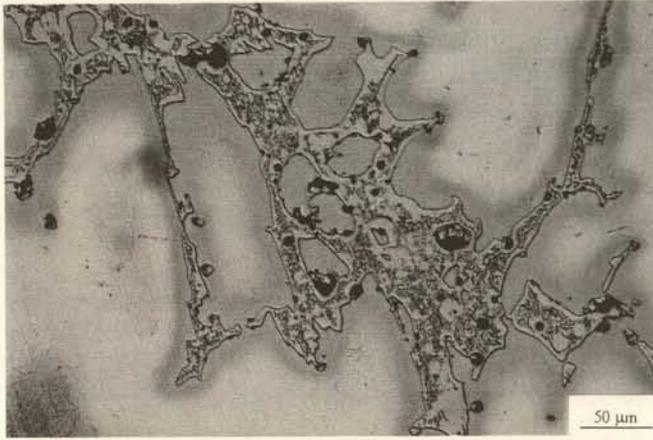


Fig. 1. Microstructure of a sample from the Munich monument of King Maximilian II: dendritic structure consisting of an  $\alpha$ - dendritic system with an  $\alpha + \delta$ - eutectoid infill

all the microstructures mentioned above can occur in a metal statue, the different ways they influence corrosion of the object must be taken into account when considering conservation therapies. In order to study the behaviour of alloys with different microstructures, a special metal-casting device was developed under the COPAL project by the Viennese group in Austria. This can produce alloys with specific microstructures (Vendl/Pichler,<sup>40</sup> 1990). The alloys used for these experiments are identical in their composition to those of the outdoor bronze monuments (Fig. 2, 3).

Fig. 3. Alloy composition of Marquês de Pombal monument, Lisbon, Portugal

Fig. 2. Alloy composition of two equestrian statues from Millennium monument ensemble, Budapest, Hungary

	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Cd
H 45 ARPAD	82,10	8,858	5,578	2,8838	0,119	0,1335	0,0281	0,141	0,158	<0,025	<0,001
H 46 ARPAD	82,76	8,338	4,944	3,4063	0,151	0,1426	0,0258	0,118	0,117	<0,025	<0,001
H 49 ARPAD	84,67	7,673	4,789	2,5337	0,071	0,1033	0,0250	0,135	<0,100	<0,025	<0,001
H 51 ARPAD	81,89	8,925	5,581	3,1970	0,112	0,1104	0,0272	0,160	<0,100	<0,025	<0,001
H 52 ARPAD	83,54	8,379	5,446	2,0959	0,065	0,1057	0,0294	0,162	0,150	0,025	<0,001
H 53 ARPAD	83,10	8,330	5,070	2,9530	0,101	0,1151	0,0271	0,158	0,145	<0,025	<0,001
H 55 ARPAD	80,63	7,615	5,131	5,8578	0,323	0,0990	0,0269	0,168	0,128	0,025	<0,001
H 57 ARPAD	87,70	5,722	3,987	2,0814	0,092	0,0953	0,0257	0,162	0,105	0,032	<0,001
H 58 ARPAD	82,70	7,904	5,099	3,7275	0,150	0,1303	0,0274	0,115	0,148	<0,025	0,0010
H 61 ARPAD	81,94	8,986	5,800	2,6768	0,100	0,1108	0,0272	0,193	0,171	<0,025	<0,001
H 63 ARPAD	82,18	8,449	4,869	3,8410	0,156	0,1188	0,0268	0,181	0,176	<0,025	<0,001
H 64 ARPAD	81,52	7,559	4,795	5,3385	0,311	0,1022	0,0272	0,177	0,173	<0,025	0,0012
H 66 ARPAD	81,39	7,313	4,944	5,5466	0,330	0,0997	0,0268	0,168	0,153	0,025	<0,0013
H 101 ARPAD	82,59	8,519	4,876	3,3939	0,070	0,1277	0,0267	0,173	0,188	0,031	0,0010
H 102 ARPAD	82,69	8,542	4,757	3,3887	0,070	0,1281	0,0258	0,173	0,199	0,026	0,0010
H 103 ARPAD	82,56	8,828	4,838	3,1561	0,063	0,1252	0,0284	0,177	0,219	<0,025	0,0010
H 107 ARPAD	82,08	8,560	4,853	3,8285	0,160	0,1175	0,0258	0,166	0,183	0,024	0,0110
H 109 ARPAD	83,00	8,633	5,003	2,7144	0,070	0,1209	0,0425	0,182	0,209	0,027	0,0010
H 68 TAS	80,47	6,213	4,141	8,2733	0,331	0,1922	0,0289	0,166	0,160	0,026	0,0026
H 70 TAS	81,38	6,168	3,750	7,8527	0,337	0,1932	0,0261	0,147	0,140	<0,025	0,0025
H 72 TAS	79,72	6,684	4,303	8,0026	0,322	0,3830	0,0630	0,317	0,205	<0,025	0,0049
H 74 TAS	79,41	7,504	4,311	7,4581	0,208	0,4850	0,0217	0,363	0,239	<0,025	0,0044
H 75 TAS	82,29	7,559	4,121	5,1718	0,219	0,2571	0,0248	0,215	0,144	<0,025	0,0027
H 85 TAS	80,46	6,360	4,360	7,5786	0,299	0,3766	0,0598	0,293	0,208	<0,025	0,0037
H 87 TAS	80,02	7,437	4,935	6,3520	0,229	0,4104	0,0271	0,258	0,224	<0,025	0,0028
H 89 TAS	81,09	6,981	3,699	7,2050	0,371	0,2655	0,0202	0,202	0,162	<0,025	0,0027
H 90 TAS	82,78	4,917	4,888	6,8001	0,292	0,1328	0,0225	0,161	<0,100	0,025	0,0036
H 92 TAS	80,84	6,229	5,376	6,8316	0,241	0,1359	0,0267	0,189	0,124	<0,025	0,0024
H 93 TAS	80,69	7,615	3,855	6,8329	0,039	0,2315	0,0271	0,220	0,130	<0,025	0,0027
H 94 TAS	80,37	7,347	4,162	7,0343	0,404	0,2445	0,0281	0,241	0,166	<0,025	0,0035
H 95 TAS	78,71	6,083	5,942	8,3206	0,368	0,1678	0,0261	0,215	0,165	<0,025	0,0024
H 96 TAS	79,70	6,941	4,638	7,5833	0,432	0,3163	0,0245	0,195	0,165	<0,025	0,0030
H 99 TAS	81,74	6,040	3,667	7,5550	0,410	0,2184	0,0254	0,185	0,152	<0,025	0,0028
H 100 TAS	79,38	6,744	4,505	8,1212	0,249	0,3974	0,0238	0,316	0,258	<0,025	0,0039

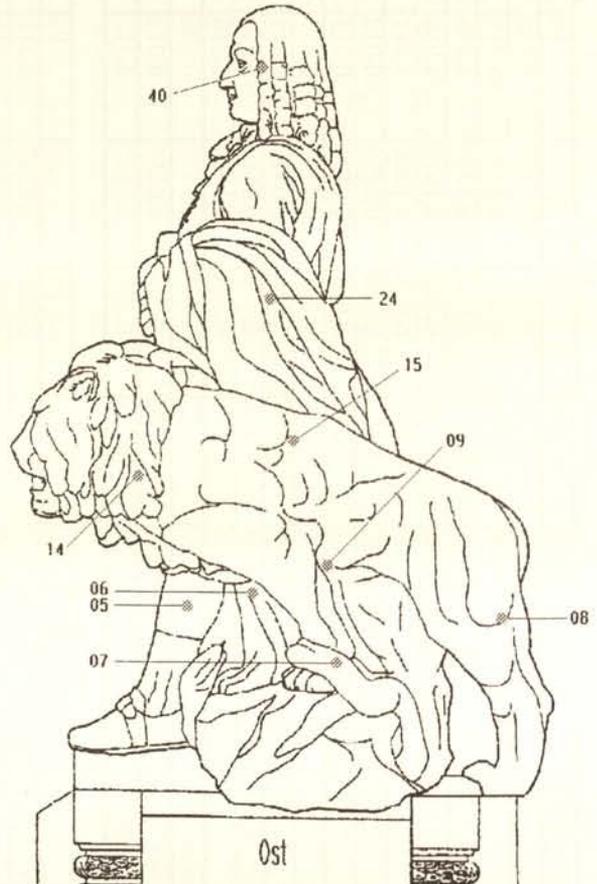
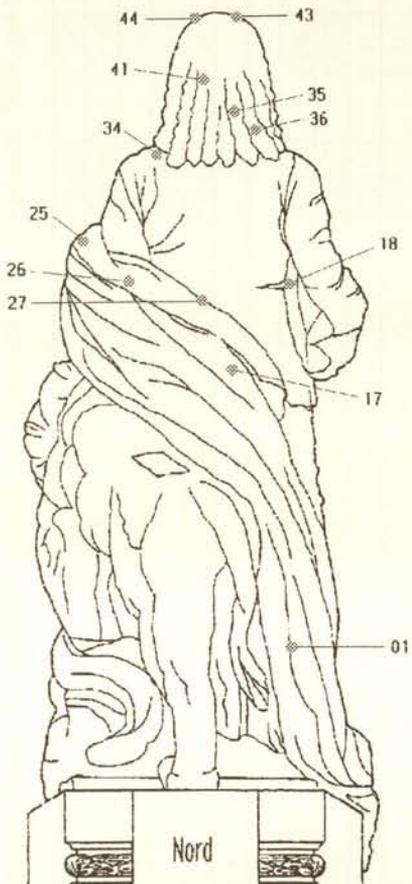
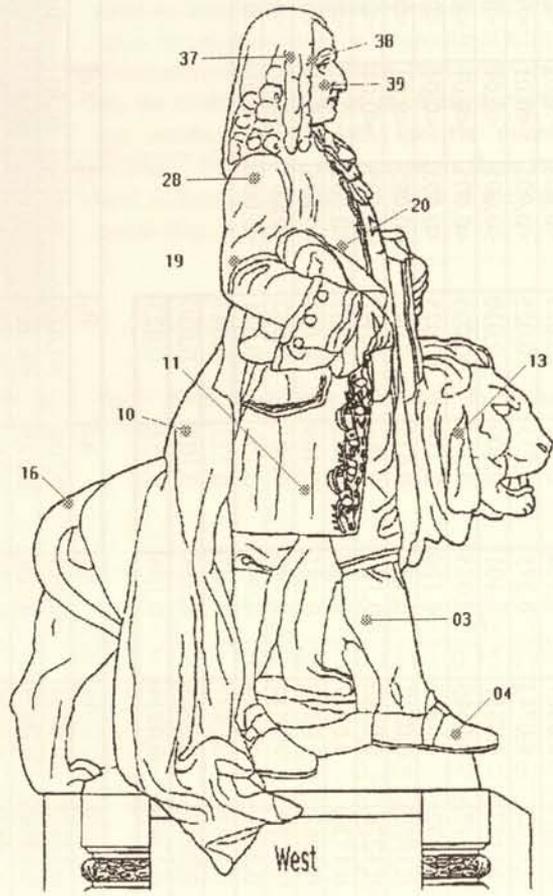
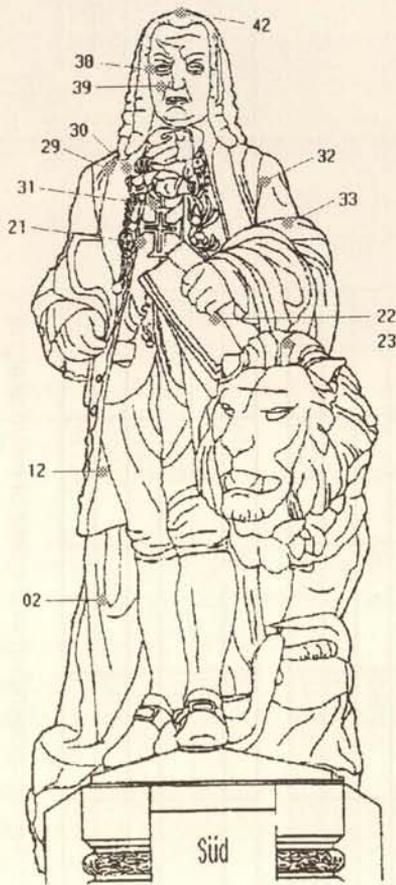
Fig. 3. Alloy composition of two equestrian statues from Millennium monument ensemble, Budapest, Hungary

Marqués de Pombal	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Co	Au	Cd
EU 45	92,49	6,346	0,577	0,1328	0,030	0,1313	0,0887	0,104	0,103	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 46	94,08	4,900	0,457	0,0631	<0,010	0,1223	0,0743	0,075	0,233	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 51	90,65	7,633	0,640	0,3771	0,070	0,1157	0,0851	0,101	0,300	0,030	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 52	94,29	4,790	0,285	0,1516	<0,010	0,0977	0,0569	0,055	0,274	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 55	91,44	6,748	0,628	0,1096	0,047	0,0932	0,0863	0,120	0,723	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 56	92,26	5,965	0,656	0,1135	<0,010	0,1079	0,0811	0,133	0,637	0,042	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 57	91,40	7,110	0,616	0,1191	0,013	0,1276	0,0856	0,100	0,386	0,047	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 58	92,36	6,478	0,569	0,0417	0,013	0,1730	0,0817	0,089	0,162	0,033	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 59	90,57	7,893	0,623	0,0421	0,011	0,1062	0,0831	0,162	0,469	0,039	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 60	90,90	7,384	0,706	0,0354	<0,010	0,1099	0,0835	0,146	0,601	0,032	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 61	92,52	6,419	0,568	0,1085	<0,010	0,2044	0,0886	0,058	<0,100	0,031	<0,005	<0,01	<0,0010
Maximum	94,29	7,893	0,706	0,3771	0,070	0,2044	0,0887	0,162	0,723	0,047			
Minimum	90,57	4,790	0,285	0,0354	0,011	0,0932	0,0569	0,055	0,103	0,030			
Durchschnitt	92,09	6,515	0,575	0,1177	0,017	0,1263	0,0814	0,104	0,353	0,023			

Löwe	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Co	Au	Cd
EU 48	93,62	5,348	0,496	0,0272	<0,010	0,1367	0,0754	0,090	0,206	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 49	90,02	8,531	0,699	0,1623	0,013	0,1024	0,0927	0,106	0,275	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 50	90,01	8,661	0,661	0,0811	<0,010	0,1054	0,0968	0,104	0,250	0,028	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 53	90,34	8,218	0,657	0,1825	<0,010	0,0902	0,0885	0,081	0,343	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
EU 54	92,45	6,294	0,570	0,2412	0,012	0,1163	0,0823	0,082	0,153	<0,025	<0,005	<0,01	<0,0010
Maximum	93,62	8,661	0,699	0,2412	0,013	0,1367	0,0968	0,106	0,343	0,028			
Minimum	90,01	5,348	0,496	0,0272	0,012	0,0902	0,0754	0,081	0,153	0,028			
Durchschnitt	91,29	7,410	0,617	0,1389	0,005	0,1102	0,0871	0,093	0,245	0,006			

Minerva	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Ag	Sb	As	Bi	Co	Au	Cd
EU 74	87,79	4,088	2,044	4,9486	0,253	0,0774	0,0506	0,087	0,655	<0,025	<0,005	<0,01	0,0030
EU 76	87,89	4,100	1,686	5,0368	0,150	0,0816	0,0537	0,107	0,893	<0,025	<0,005	<0,01	0,0030
Maximum	87,89	4,100	2,044	5,0368	0,253	0,0816	0,0537	0,107	0,893	0,000			0,0030
Minimum	87,79	4,088	1,686	4,9486	0,150	0,0774	0,0506	0,087	0,655	0,000			0,0030
Durchschnitt	87,84	4,094	1,865	4,9927	0,202	0,0795	0,0522	0,097	0,774	0,000			0,0030

Acknowledgement: I would like to express my gratitude to Univ.-Prof. Dr. Josef Riederer for his cooperation in the field of metal analysis



Corrosion tests on these alloys are being carried out by the Swedish group in Göteborg, using a special sensitive artificial weathering chamber. This experimental set-up allows the use of pollutants at ppb concentration range.

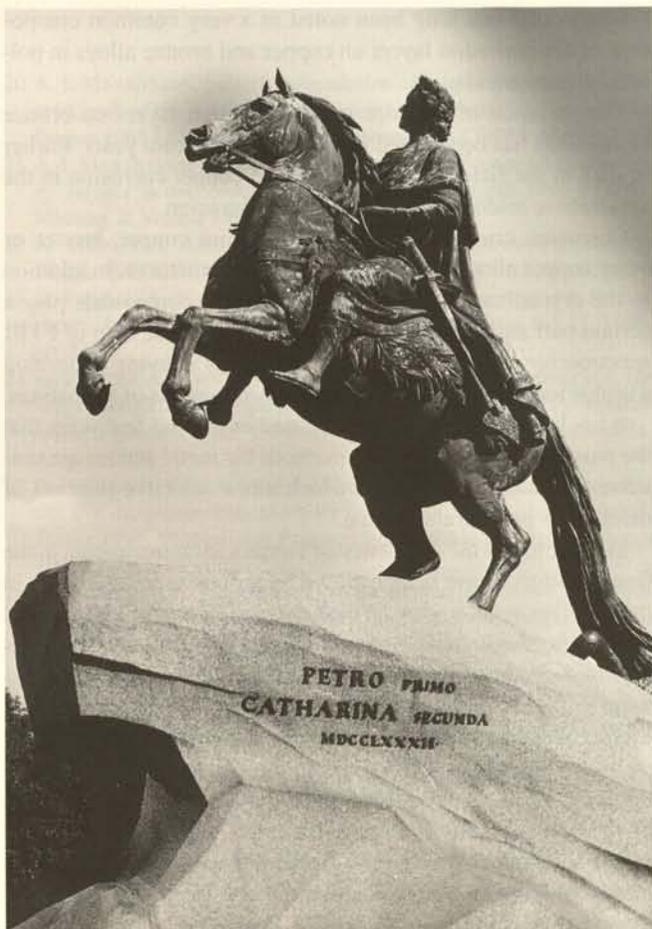
One of the outstanding advantages of this corrosion exposure system is the fact that concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc. can be used as they occur in the real environment.

First results show that various microstructures – dendritic, re-crystallized, mechanically stressed, reheated mechanically stressed structure – exhibit different types of corrosion behaviour.

Before the cleaning of a statue a detailed investigation of the patina layers has to be carried out:

Extensive studies of the patina layers (using XRD and light microscopy) of some of the most outstanding outdoor bronze monuments, i. e. the memorials of King Gustav II Adolf (Göteborg, 1854), Minin and Pozharsky (Moscow, 1818), Peter the Great (St. Petersburg, formerly Leningrad, 1782), King Max II (Munich, 1875), Emperor Josef II (Vienna, 1807), the Millennium Memorial (Budapest) or the Marquês de Pombal Memorial (Lisbon) have been performed (e. g. Pichler/Sauer)<sup>25</sup> with the aim of developing special conservation treatments, some of which have already been implemented (Fig. 4, 5, 6).

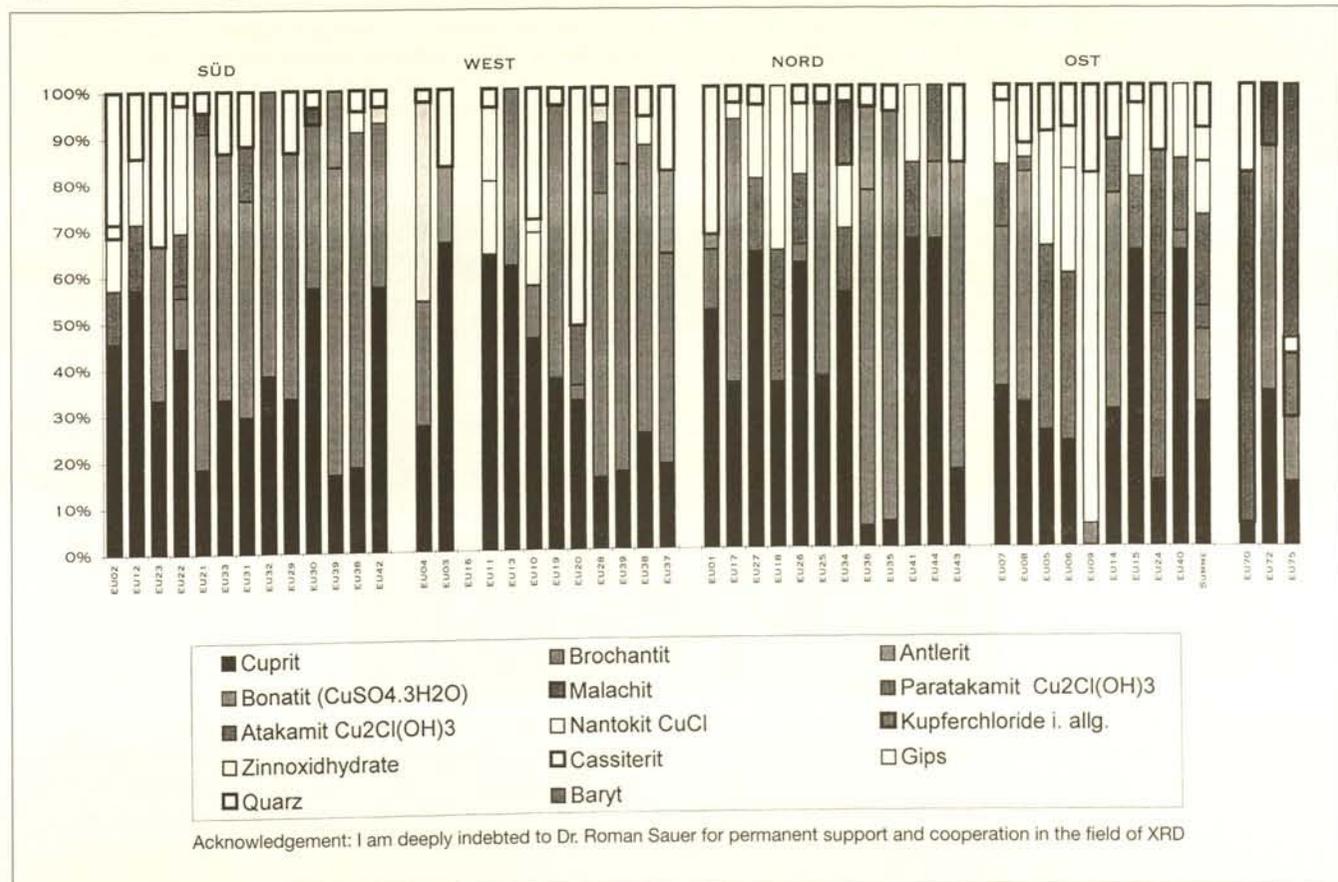
Copper oxide, cuprite, and basic copper sulfates are the predominant crystalline corrosion products found on outdoor bronze and copper monuments.



◁ Fig. 4. Positions of investigated patinas from the Marquês de Pombal Memorial (Lisbon)

Fig. 5. Peter the Great Memorial, St. Petersburg (formerly Leningrad) ▷

Fig. 6. Semiquantitative presentation of crystalline substances found in the Marquês de Pombal Memorial patina layers (dependent on wind direction)



Brochantite has long been noted as a very common component of the corrosion layers on copper and bronze alloys in polluted environments.

The presence of antlerite in the corrosion layers on bronze monuments has been noted several times in recent years. Earlier studies in the field of copper alloy and copper corrosion in the atmosphere seldom cited this form of corrosion.

Corrosion crusts on artifacts made from copper, bronze or other copper alloys may display complex structures. In addition to the crystallized components, amorphous compounds play a certain part and should not be forgotten. With the help of FTIR spectroscopy the Munich group in Germany is trying to develop a usable tool to check the amorphous components of the patinas.

It has been repeatedly demonstrated in the last few years that the most appropriate cleaning methods for metal statues are sensitive mechanical treatments which allow selective removal of deleterious parts of the patina.

In order to test the efficiency of conservation treatments in the future, samples have been exposed at various exposition sites in the last five years under defined exposition and environmental conditions. Racks with Rg5 and Cu test plates (exposed to unhindered weathering) have been installed in Europe in St. Petersburg (formerly Leningrad), Moscow, Göteborg, Copenhagen, Munich, Vienna (exposition also on freely rotating carousels, the Mank Carousel), Venice and in the Algarve, in Australia in Fremantle, in the USA in New York, San Francisco and Honolulu. Prior to exposure some samples at USA sites were patinated artificially with antlerite, brochantite and antlerite / brochantite mixtures. Some of the sites have a meteorological station in the immediate vicinity (e. g. Göteborg, Venice etc.). Recent results (Pichler/Vendl)<sup>24</sup> indicate that specially produced dense brochantite and / or antlerite layers seem to protect the metal sub-

strate as much as 10 times more effectively than the organic coatings currently being used for the routine conservation of outdoor sculptures.

Therefore, present investigations carried out at the ISCA are concentrating on the formation of artificial cuprite, brochantite, antlerite, and brochantite / antlerite mixtures on pure copper and the Rg5 alloy.

Some of the structural details may be dependent on the microstructure of the metal which is attacked by corrosive agents (Fig. 7). Their formation may also be influenced by a variety of growth mechanisms relating to the development and morphology of the corrosion products themselves (correlation of patina colours versus condition of crystal growth, deposition medium etc.). A variety of colours and surface finishes have already been obtained by developing different patinating procedures.

Still the question of an evaluation method concerning efficiency of protecting outdoor bronzes against metal loss (patinated and coated objects) has not been able to be answered so far. Once developed this could radically question the quality of present routine conservation measures.

Within the COPAL project (chairman from 1988-1996 Alfred Vendl, since late 1996 Martin Mach) a quantification of the efficiency of treatments by using statistical methods for the evaluation of results, obtained from non-treated and treated exposed sample plates, will be worked out.

The following monuments are investigated within the frame of COPAL:

King Max II (1875) in Munich, Bartolomeo Colleoni (1497) in Venice, Tsar Peter I (1782) in St. Petersburg, Minin and Pozharskij (1818) in Moscow, Josef II (1807) in Vienna, King Gustav II Adolf (1854) in Göteborg, the Millennium Memorial in Budapest and the Marquês de Pombal Memorial (Lisbon).

Fig. 7. SEM micrograph: artificial antlerite on Rg5 alloy



## Literature

- 1 G. P. BERNARDINI/M. MATTEINI/C. SQUARCIALUPI/R. TROSTI FERRONI, *Scientific Investigation and Cleaning Methods on Outdoor Bronze Statues at the Metal Restoration Department of the Opificio delle Pietre Dure in Florence*, Proceedings Budapest 1994 COPAL Meeting
- 2 K. BRENDEL/CH. GRUBER/M. MACH, *Analyse, Konservierung und Restaurierung von Bronze-Denkmalern in Bayern (Preliminary analysis, conservation and restoration of bronze Monuments in Bavaria)*, Proceedings Budapest 1994 COPAL Meeting
- 3 G. BUZA, *Reiterfiguren der 7 Stammesführer am Heldenplatz in Budapest*, Vienna 1996 COPAL Meeting, 1996-October-21
- 4 V. M. CHURSIN/A. VENDL/B. PICHLER, *Big Cast Bronze Monuments – Treasures of Casting Technologies*, *Литеное производство* (ISSN 0024-449X), No. 5, 1994, pp. 25-30
- 5 V. M. CHURSIN/A. VENDL/B. PICHLER, *From the History of Creation of Copper-Base Alloys*, *Цветные металлы* (ISSN 0372-2929), No. 1, 1995, pp. 47-51
- 6 V. M. CHURSIN, *Casting technology evaluation of the bronze monuments including in COPAL-Project*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 7 V. M. CHURSIN, *Foundry Examination Large Monuments Made of Copper Alloys*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 8 P. ERIKSSON/L.-G. JOHANSSON/J. GULLMAN, *A Laboratory Study of Corrosion Reactions on Statue Bronze*, in: *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 7, 1993, pp. 1083-1097
- 9 J. GULLMAN/M. TÖRNBLOM, *Bronze Sculpture – Its making and unmaking*, in: The Central Board of National Antiquities and National Historical Museum (Riksantikvarieämbetet), 1994
- 10 H. KLEWE-NEBENIUS, *Photothermal Studies of Copper Patina Formed in the Atmosphere*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 11 D. KNOTKOVÁ/J. HAD/J. VLČKOVÁ, *Corrosion problems on statues, roofs and cladding from bronze and copper on monuments of Prague*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 12 K. KREISLOVÁ/D. KNOTKOVÁ, *Contribution to the problem of conservation of outdoor bronze sculptures – corrosion of copper and bronze and the protection function of surface layers – results of the atmospheric corrosion tests and inspections of sculptures – laboratory tests of temporary protection means*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 13 V. KUCERA/E. JOHANSSON, *Metal losses at cleaning and patination and efficiency of different surface protection methods of sculptural bronzes*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 14 M. MACH/E. MAYER, *Entnahme von Kleinstbohrkernen für naturwissenschaftliche Untersuchungen*, in: *Wiener Berichte Naturwiss. Kunst*, Vol. 4/5, 1987/88, pp. 222-224
- 15 M. MACH, *COPAL Monuments: Patina investigations by ion chromatography*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 16 I. D. MACLEOD/ST. PENNEC, *The Effects of Composition and Microstructure on the Corrosivity of Copper Alloys in Chloride Media*, Preprints 9th Triennial Meeting Dresden, 26-31/08/90 ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION 1990
- 17 M. MARABELLI, *Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in Open-Air Exposure*, Symposium Paris 6. – 8. X. 1986, ICCROM 1987, pp. 209-234
- 18 M. MARABELLI, *The Environment and the Future of Outdoor Bronze Sculptures: Some Criteria of Evaluation*, 11th International Corrosion Congress, Florence, 2-6 April 1990
- 19 M. MARABELLI/G. NAPOLITANO, *Nuovi sistemi protettivi applicabili su opere o manufatti in bronzo esposti all'aperto*, *Materiali e Struture*, Problemi di Conservazione, Anno I numero 2, 1991, „L'erma“ di Bretschneider, pp. 51-58
- 20 A. I. MARSHAKOV, *Selective dissolution of copper based alloys. The principals of the monitoring of copper alloys corrosion*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 21 A. I. MARSHAKOV, *The inhibition of corrosion of copper based alloys by surface active compounds*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 22 A. MIKHAILOV, *Atmospheric Corrosivity in Moscow*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting.
- 23 B. PICHLER/A. VENDL, *Über Material und Korrosion von Wiener Bronzedenkmälern im Freien*, in: *Restauratorenblätter*, Bd. 11, 1990, pp. 34-55
- 24 B. PICHLER/A. VENDL, *Forschungsprojekt Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung (BMWF 49.864/3-II/4/93): Einfluß azider Pollutanten auf Cu-Legierungen*. Vertraulicher Endbericht, August 1996
- 25 B. PICHLER/R. SAUER, *Untersuchungen an Metall- und Patinaproben des Bronzemonumentes Marquês de Pombal in Lissabon*, Portugal, Jänner 1996, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 26 Proceedings 5th International Conference on Non-Destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art, Budapest, September 24-28, 1996
- 27 M. RATKA, *Numerical Simulation of Historical Bronze Casting*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 28 J. RIEDERER, *The present level of techniques for conservation of outdoor bronze sculptures*, Proceedings Budapest 1994 COPAL Meeting
- 29 H. RÖMICH, *New Conservation Methods for Outdoor Bronze Sculptures – Introduction to A New EC-Project*, Proceedings Budapest 1994 COPAL Meeting
- 30 H. RÖMICH/M. PILZ, *A New Conservation Treatment for Outdoor Bronze Sculptures Based on ORMOCER®*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 31 A. SALNICK/W. FAUBEL/H. KLEWE-NEBENIUS/A. VENDL/H.-J. ACHE, *Photothermal Studies of Copper Patina Formed in the Atmosphere*, in: *Corrosion Science*, Vol. 37, No. 5, 1995, pp. 741-767
- 32 B. SIZOV/B. FEDOTOV, *Patina sampling by ultrasonic method*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting.
- 33 H. STRANDBERG, *Outdoor Bronze Sculptures in Göteborg. An examination of the State of preservation*, Proceedings Budapest 1994 COPAL Meeting
- 34 H. STRANDBERG/L.-G. JOHANSSON, *The Formation of Black Patina on Copper in Humid Air containing traces of SO<sub>2</sub>*, in: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 1, January 1997
- 35 H. STRANDBERG/L.-G. JOHANSSON, *Role of O<sub>3</sub> in the Atmospheric Corrosion of Copper in the Presence of SO<sub>2</sub>*, in: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 7, July 1997
- 36 V. N. TIMOFEEV, *Peculiarities of the Restoration of Horse Monuments in St. Petersburg: Tasks and Problems*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 37 R. TROSTI-FERRONI/G. P. BERNARDINI, *Ghiberti's San Giovanni Battista: preliminary results of the mineralogical and chemical investigation on the bronze surface*, Proceedings Prague 1995 COPAL Meeting & Vienna 1996 COPAL Meeting
- 38 A. VENDL, *New Hope for Crumbling Kings*, Inf. EUREKA Project EU 316 Eurocare-Copal, Brussels, 1989
- 39 A. VENDL/B. PICHLER, *Patina formation on outdoor bronze monuments relating to environmental pollution. Surface deterioration on some outstanding European bronze monuments*, Encuentro Europeo sobre Patrimonio Histórico Artístico y Contaminación, Madrid, 19-21 Noviembre 1992, pp. 147-154
- 40 A. VENDL/B. PICHLER, *EUREKA-Projekt EURO CARE COPAL EU 316*, in: *Wiener Berichte Naturwiss. Kunst*, Vol. 6-8, 1989-91, pp. 147-154



Fig. 1. Copper roof of Queen Ann's Summer Palace (Belvedere), built in 1558-1564; eastern ridge damaged part

Dagmar Knotková, Jiri Had, Katerina Kreislová

## Restoration of Copper and Bronze Monuments in Prague

### Corrosion Manifestations. Anticorrosion Measures

#### Introduction

The study of corrosion manifestations on copper and bronze monuments and cooperation with conservators was started by SVÚOM a. s. about eight years ago, when SVÚOM became a participant of the EU 316 Copal project. The solution conception is defined complexly in correspondence with the concept of an institute specialized in problems of atmospheric corrosion of metals and the selection of optimum anticorrosion measures in a long run.

Results of laboratory, site and other tests of copper and copper alloys with various types of patination, conservation and other measures for the restriction or modification of corrosion processes are dealt with in other individual publications.<sup>1-4</sup>

This paper focuses on the generalization of results of pre-restoration research, and on the inspections and participation of restoration of selected copper and bronze monuments in and around Prague. An investigation of almost 100 objects was carried out; while in the case of about ten objects it was a systematic investigation followed by consultations during the restora-

tion process. Current research gives an outline of the types of corrosion manifestations on selected bronze and copper monuments in the area of the City of Prague.

#### Corrosivity of the Atmosphere in the Area of Prague

Those monuments included in our research have been exposed to the Prague atmosphere for several decades or even centuries (30-400 years). Obviously, corrosivity of the atmosphere has been changing during such a long period. The composition of patina changed in correspondence with these changes.

In conditions of exposure in the agglomeration of Prague, corrosivity reaches categories C 3-C 4, only occasionally C 5 (location of namesti Republiky) according to ISO 9223. However, in recent decades, the inner city of Prague, including the City Monument Reservation, has been exposed to the impact of atmosphere with corrosivity category C 4-C 5.

As far as copper and bronze monuments exposed for a long period are concerned, the last century brought first a gradual,

and then a rapid increase of corrosiveness of the atmosphere, and a consequent decrease in the last 3-5 years.

Although most assessed objects are located in the central part of Prague, objects in the suburbs that are not affected by gaseous and solid pollution to such an extent were assessed as well.

### Observed Objects

Main attention was paid to bronze sculptures, but copper roofs and copper claddings of important historical buildings in Prague were assessed, too. Complex knowledge was gained through cooperation on the restoration of selected objects.

### Methods of Evaluation, Solution Proposals

The methods of evaluation corresponded with the possibilities of a more widely framed research:

- inventorying of objects and determination of corrosivity of the exposure location,
- investigation of corrosion manifestations, photo documentation,
- measurements of residue thickness of copper roofs and cladding,
- complex analysis of patina from various exposure places on an object,
- analyses leading to determination of original technologies and conservation means.

Solution proposals involved:

- pre-selection of defective places and analysis of the cause of a defect,
- recommendation of a suitable technology and means for cleaning, patination and conservation of restored objects.

### Examples of Solutions

Examples are selected in a way that they cover variability in a type of object, grade and way of corrosion damage and attitude to restoration.

#### *Study of Argo stallion (final design of a horse for St. Wenceslas statue)*

*J. V. Myslbek*

Made of bronze in 1953, placed in indoor spaces of the National Gallery, since 1993 placed in open atmosphere at a corrosivity category C3. Exposed with a dark patination, conserved with beeswax. Re-conservation is done in one-year periods to protect it against corrosion as much as possible. Parts of the statue have been experimentally conserved with modern conservation means on the basis of micro waxes. The effectiveness of thin conservation layers (even inhibited) is not sufficient. More exposed places turn to grey-green color, trickles made by precipitation are becoming visible, the horizontal surface of a pedestal shows a thin green coat. The object is interesting for our research, because assessment was started in the first year of open air exposure and it allows for an experimental verification of conservation products and technologies.

#### *Equestrian statue of Jiri z Podebrad*

*J. Schnirch*

Made of hammered copper in 1890, placed in open atmosphere at corrosivity category C3 for 100 years. During first 50 years, the statue was regularly checked and maintained, later the maintenance became irregular, often unprofessional. A complex restoration was done in 1995.

Corrosion manifestations: uneven patina layer, local crusts, repairs with pigmented paint, sporadic local corrosion-through of strongly hammered parts and galvanoplastic elements, non-uniform corrosion (small pits) on overlapping, significant corrosion damage or even destruction of inner iron skeleton (Colour Plate VI.3a, b), bimetallic corrosion at the connection of the inner skeleton with the copper coat, loosened and tattered soldered joints.

Patina was formed mainly by brochantite and antlerite (according to position) and the layer also contained quartz, gypsum, cuprite, sporadically also copper formate.

Restoration was done in cooperation with corrosion specialists and technologists (University of Chemistry and Technology, SVÚOM, M-System and others). In the process of restoration, the statue was disassembled, individual parts were cleaned by blasting, the inner skeleton was made of stainless steel and complementary protected with paint, parts of the copper coat were completed by a girdler. After re-assembling, excluding the bimetallic joints, the statue was darkly patinated and conserved with beeswax. Gradual formation of green patina with a black toning is desired.

#### *Copper roof of Queen Ann's Summer Palace (Letohradek kralovny Anny)*

Built in 1558-1564, some parts replaced during the centuries. For many years, it was exposed to an environment of corrosivity category C3-C4-C3. Extensive measurements of the residue thickness of the sheets proved that the original thickness of about 0,8 mm of the most affected eastern ridge part has decreased to 0.35-0.50 mm with minimums of 0.30 mm. The residue thickness of other, less affected parts is about 0,6 mm. The formation of corrosive-mechanic cracks is caused also by an insufficient fixation of the sheets (Fig. 1 and 2). Numerous occurrences of black spots not only on the joints, but also on the surface of some sheets, cannot be derived from the orientation of a surface, or from the processing technology. Bound repaired joints are loosened.

The variety of colors and the composition of the patina correspond with the shape arrangement of a long-term exposed object (mainly brochantite, locally cuprite, sporadically antlerite). Compared to new objects, the brown surface layers of impurities (quartz, calcite) are more marked.

The eastern ridge part was recommended to be replaced with new roofing material patinated by a modern, rather industrial technology. The final proposal of reconstruction is being prepared.

#### *Sculpture "Genius with a Lion" (Genius se lvem)*

*A. Popp*

Made of copper sheet, partly of cast bronze in 1937. Placed on the roof of the Czech National Bank, corrosivity category of



Fig. 2a, b. Copper roof of Queen Ann's Summer Palace (Belveder), built in 1558-1564; sheet with corrosion-mechanical defects

△ 2a

2b ▽



atmosphere C5, increased weather effect. Maintenance was done unsystematically. The sculpture was taken down in 1997 and a complex restoration was started.

The sculpture is covered with a layer of green and black patina with repairs by a green-pigmented and graphite paint. The variety of colors is very uneven because of the lack of maintenance and repairs that was done. The inner part of the sculpture is covered with light-green and turquoise corrosion products. Crusts contain  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Soldered joints are of poor quality, often tattered, the inner skeleton is not markedly damaged by corrosion, non-uniform corrosion of the bronze parts.

A pre-restoration investigation is being carried out by SVÚOM (Colour Plate VI.2a, b). Cleaning and consequent patination will cause problems, because the authorities for the care of monuments require a combination of green and black surfaces.

#### *Cupola of Town Hall (Obecni dum)*

*Built in 1906-1911*

The cupola is covered with copper sheet and richly decorated with boxes and sculptures, partly gilt. Ventilation louvre-boards are installed. The object is exposed to an atmosphere of corrosivity category C5 with a significant influence of traffic and op-

eration effects (ventilation of restaurant and lounges). Locally dirtied by pigeon excrements on the upper border and at the box endings of the decorations.

The main corrosion manifestations occur on ventilation louvre-boards (crusts containing  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and on the boxes of decoration elements and in their vicinity: corrosion of the rivets of the joint with a supporting element leading to the destruction of a joint and deformation of an element, leakage of water with rust from boxes, loosening of soldered joints, formation of black spots in their vicinity (Colour Plate VI.1).

The restoration process involved local cleaning (under boxes, border with excrements), repair or replacement and anticorrosion protection of the inner elements in the boxes, repair and careful cleaning of the soldered joints, the installation of brass rivets, installation of copper grate to stop pigeon nesting.

#### *Sculpture "Embrace of Love and Death" (Objeti lasky a smrti)*

*B. Kafka*

The second cast made in 1933, placed in the garden of the author's house, later on in the National Gallery park at corrosivity category C3 (with a possible effect of a cement factory). The sculpture was designed to be placed at a wall under arcades in a cemetery, where the first cast is placed, showing no particular effects. It is covered with a green patina of a shelter type from the front side. It is also covered with a layer of dust.

The second cast needs to be restored (Fig. 3). Corrosion manifestations: lengthwise hole on both upper and bottom sides of the right wing, where corrosion products of copper with rust leak from. Water is formed as a condensate and it also leaks in through joints and assembling hole at the back part. Impurities are being held up in a lap and voluminous patina containing gypsum forms. Marked corrosion or even destruction of the steel screw joints on the back untreated part of the sculpture. Loosened joint on a bronze plinth, bond washed off from the masonry plinth, broken compactness of masonry. Corrosion of the unprotected steel fixation rope.

SVÚOM elaborated a proposal for the restoration involving procedures for cleaning, closing the holes, local patina completion and complete anticorrosion treatment of the back part including the replacement of the screw joints.

#### **Typization of Corrosion Manifestations on Copper and Bronze Monuments Exposed for Long Term Periods**

##### *Corrosion problems of copper roofs and cladding of buildings*

Main types of corrosion manifestations:

1. The corrosion rates of copper determined from measurements of residue thickness by an ultrasound thickness gauge correspond with the corrosion rates determined in long-term testing programmes that are presented in standard documents, as e. g. ISO 9224 standard.
2. The color of patina and its composition accord with the properties of the surrounding environment and with the shape-design of the object. A more complicated design of roofs (cupola with decorative elements) and stylish cladding (rondel cubism) cause a higher variability of both color and composition of the patina.

3. Pollution of the environment connected with human activity in the microclimate sense (ventilation of floor spaces, mainly kitchens and hygienic facilities) can cause, on surfaces affected by this pollution, formation of non-protective layers of corrosion products frequently containing  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
4. Local corrosion effects are very rare and usually connected with either microclimatic corrosion factors, or, more often, with technological factors. They are mostly situated near the joints. Flat pits of 50  $\mu\text{m}$  depth were observed.
5. Corrosion-mechanical manifestations were evaluated on the roof of Queen Ann's Summer Palace (Letohradek kralovny Anny) on part of the surfaces with an increased combined stress connected with the shape-design of the roof and an insufficient fixation of the components. This defect limits the serviceability of the roof.
6. Defects demanding a more extensive reconstruction were found on the cupola of the Town Hall (Obecni dum). An opened funnel of the decorative element in the upper part of the cupola brings water and impurities to a decorative box situated lower and connected to the cupola by steel stiffeners.
7. Black projecting spots occur on old copper roofs. There was no correspondence found, neither with local metallurgical variousness, nor with local corrosion manifestations.
8. Soldered joints of decorative elements get damaged. Black spots or even surfaces, locally even little pitting, occur in their vicinity.

#### Corrosion manifestations on copper and bronze sculptures

While, in the case of copper roofs and cladding, the corrosion effects can significantly influence the serviceability of the monument, manifestations on bronze statues are in most cases evaluated from the aesthetic points of view. However, serious problems arise when corrosion of the inner stiffeners and structures occurs.

Main types of corrosion manifestations:

1. The composition of most of the collected patina samples from various surfaces of an object accords with the composition typical of patina forming nowadays in urban and industrial regions (brochantite, antlerite, cuprite, quartz, calcite).

Fig. 3a, b. Sculpture Embrace of Love and Death (Objeti lasky a smrti, B. Kafka, 1933); corrosion manifestation



△ 3a

▽ 3b



2. Crusts forming in partly sheltered locations are of the usual composition (addition of gypsum, quartz, carbon black, etc.). Specific components, as ammonium copper sulfate and formate, were determined. Chalcantite ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and moolooite ( $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) are typical constituents of crusts of bronze statues situated in the centre of Prague.

age of object (years)	typ of object		exposed in atmosphere <sup>a</sup>			defect		
	roof, cladding copper	statue, etc. (bronze, copper)	C3	C4	C5	aesthetic <sup>b</sup>	corrosion <sup>c</sup>	mechanical <sup>d</sup>
450-240	1	5	4	2	–	1	2	2
150-110	–	3	–	3	–	2	1	–
100-80	3	28	4	24	3	25	21	4
75-60	2	17	11	4	3	11	11	6
50-20	1	15	9	5	1	8	11	2
<15	1	3	–	3	1	1	2	1
total	8	71	28	41	8	48	48	15

Table 1. Observed copper and bronze objects in Prague

<sup>a</sup> derived according to ISO 9223

<sup>b</sup> non-uniform patina, color differences

<sup>c</sup> non-uniform corrosion, pits, crusts, etc.

<sup>d</sup> holes, damaged joint elements and supporting structures

3. Non-uniform corrosion was observed in a limited number of cases on horizontal and less sloping surfaces of statues exposed to the heavily polluted environment of the center of Prague.
4. An interesting finding is the occurrence of surfaces with little pits in the zone of transition between open and sheltered exposure in the case of a statue made of hammered copper sheet (under an overlapping coat of a rider on a horse). These pits were under a crust of sedimented impurities and corrosion products. It can be assumed that in the crevice of overlapping corrosion stimulation pollution is accumulated and the time of wetness is longer.
5. Galvanic corrosion of steel connection elements on the back side of a bronze statue designed to be situated against the wall.

6. Extensive surface and local galvanic corrosion on the inner steel construction supporting a statue made of hammered copper sheet, showing many leakages.
7. Higher corrosion effects on entry of the metallic structural elements into the masonry plinths, marked corrosion damage up to destruction of the subsidiary internal structures of the hollow masonry plinths.

An overview of the assessed objects, their location and observed defects is worked into Table 1.

The variability of the composition of the corrosion products' layers is evident from Table 2. The effect of the shape and sheltering is decisive.

Exposure 100 years at corrosivity category C4-C 5.

Position on sculpture	Appearance of sample	Crystalline compounds (in order of strongest XRD reflection)
External surfaces (Fig. 4)		
a – upper border (fully exposed)	light green	brochantite
b – head of lion (convex parts)	light green	brochantite
c – surface of the eyes (partly sheltered)	light turquoise	<u>brochantite</u> , antlerite
d – oral hollow	gray-green	<u>antlerite</u> , quartz, gypsum
e – upper perpetual part of border	dark gray	<u>cuprite</u> , antlerite
f – lower perpetual part of border	turquoise and dark gray	<u>antlerite</u> , gypsum, quartz
g – attachments of sculpture	dark gray-green	<u>antlerite</u> , cuprite, quartz, mooloite
h – attachment of sculpture (lower part)	dark brown	<u>antlerite</u> , cuprite
i – lower dark border	brown-red	<u>cuprite</u> , antlerite
Internal surfaces (Fig. 5)		
a – lower part with dirt and crusts (semi-sheltered exposure)	dark gray - green	<u>antlerite</u> , chalcantite, gypsum, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
b – lower part with crusts (semi-sheltered exposure)	light turquoise with gray parts	<u>chalcantite</u> , antlerite, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
c – lower part (semi-sheltered exposure)	turquoise, gray parts	<u>chalcantite</u> , antlerite, brochantite, gypsum
d – lower part (semi-sheltered exposure)	turquoise	chalcantite, gypsum, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
e – upper part (fully sheltered by mantle of the sculpture)	dark gray, light parts	<u>antlerite</u> , quartz
f – upper part (fully sheltered by mantle of the sculpture)	green-gray	antlerite
g – head of lion (inner surface)	dark green	antlerite
h – head of lion (inner surface)	light brown, gray-green	<u>cuprite</u> , quartz, antlerite
i – lower part at border of sculpture	turquoise, light brown parts	quartz, brochantite, gypsum

Table 2. Analysis of the layers on the copper sculpture on the roof of the Decorative Arts Museum in Prague

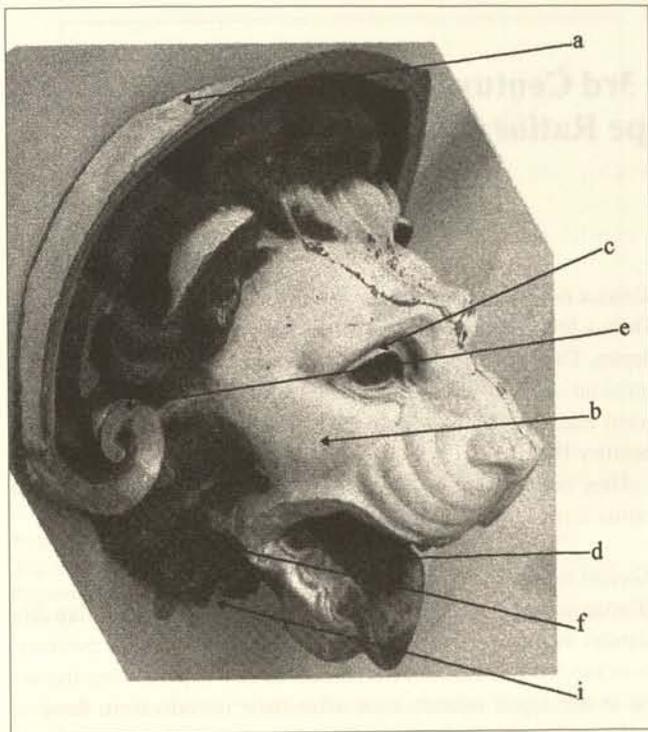
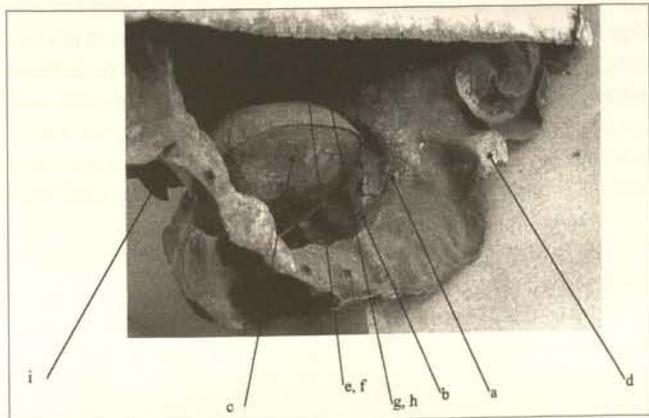


Fig. 4. Copper sculpture (external surface) from roof of The Decorative Arts Museum in Prague with marked position of sampling (cf. Tab. 2)

Fig. 5. Copper sculpture (internal surface) from roof of The Decorative Arts Museums in Prague with marked position of sampling (cf. Tab. 2)



## Conclusion

The results of the extensive investigation, which is documented by several examples, are gradually being elaborated into a database. The approach to the restoration of copper and bronze monuments cannot be unified since there are many viewpoints (aesthetic, cultural, technological, kind of use, economical, etc.). There are also local differences of understanding and evaluation of these objects.

The typization of defects resulting from our investigation clearly shows that the field has got enough space for the assertion of specialists in the field of corrosion and anticorrosion protection.

SVÚOM has started cooperating with the National Gallery in Prague, The Gallery of the City of Prague and authorities in the care of monuments and tries to bring a certain system into the restoration process. The system issues from the knowledge of corrosion processes and effects and uses a rational attitude for the selection of measures, including anticorrosion protection.

Good results are acquired in cooperation with several restoration workshops which support an interdisciplinary communication.

## Citations

- 1 DAGMAR KNOTKOVÁ/JAROSLAVĀ VLČKOVĀ/KATERINA KREISLOVĀ/JIRI HAD, *Atmospheric Corrosion of Bronze and Copper Statues, Roofs and Cladding of Prague's Monuments*, in: Art 96, Budapest, p. 391-406.
- 2 DAGMAR KNOTKOVĀ/KATERINA KREISLOVĀ, *Contribution to the Problem of Conservation of Outdoor Bronze Sculptures*, in: COPAL Proceedings, Wien, 1996.
- 3 DAGMAR KNOTKOVĀ/KATERINA KREISLOVĀ, *Patinace a konzervace medených a bronzových historických a umeleckých objektu*, Metodický list, Brno, 1996 in Czech.
- 4 DAGMAR KNOTKOVĀ/KATERINA KREISLOVĀ, *Chemické postupy čistení medených a mosazných povrchu*, Metodický list, Brno, 1997 in Czech.

## Photo Credits

All photographs by Dagmar Knotková, 1994-1997

# Study of Bronze Culture in Japan from the 3rd Century BC to the 9th Century AD in Relation to the Continent by Lead Isotope Ratios

## Introduction

The use of copper or bronze in Japan started in the 3rd century BC, very late compared with China and the Korean peninsula where the bronze ages flourished before the 10th century BC. Archaeological excavations show that iron was introduced, along with copper or bronze, from the continent as well, probably via the Korean peninsula, at the beginning of the Yayoi period (Table 1). For that reason, we cannot call the Yayoi period the Japanese bronze age, but we may only say that there existed a kind of bronze culture in the Yayoi and Kofun periods.

Period	Date	Characteristic Features
Jomon	10,000 - 300 BC	Jomon pottery, a kind of Neolithic
Yayoi	300 BC - AD 250	eating rice, use of metals
Kofun	250 - 700	big burial mounds, birth of an unified state, Historic period starts (AD 645)
(Historic)		
Nara	710 - 794	Heijo Capital at Nara
Heian	941 - 192	Heian Capital at Kyoto

Table 1. Archaeological and Historic Periods of Japan

Shortly after the introduction of bronzes in the late 3rd or early 2nd century BC, some bronze objects such as *dotaku* and bronze weapons began to be cast in Japan as proved by several discoveries of their moulds. From this time onwards, both import and domestic production of various bronze objects were carried out in a parallel way until the late Kofun period (ca. 7th century).

In this article, the author will present several kinds of copper or bronze objects which represent the archaeological and historic periods of Japan, and will summarize the results of studies on their chemical compositions and provenance (Lit. 1). Finally, discussion will focus on the use of Japanese indigenous material. These pieces of information could be useful for conservators or restorers who will take care of those Japanese metal artifacts stored in museums or in the possession of individuals.

## Bronze Objects from the Continent

Among a great number of bronze objects excavated from the Yayoi and Kofun sites, those which were confirmed archaeologically to have come from China or Korea are important in the sense that they can be used as standards for provenance study by lead isotopes. Figure 1 shows that they form three groups A, B and D on a diagram of lead isotope ratios.

### *Korean bronze mirrors* (from the Yayoi sites)

Only a few Korean bronze mirrors have ever been excavated in Japan. They are round and have two hooks and minute lined patterns on one face. The size is very variable ( $\varnothing = 9-20$  cm). They were made in the Korean peninsula between the 3rd and 2nd century BC.

They contain around 20% tin and 5% lead. Their lead isotope ratios form Line D in Figure 1 (Fig. 2).

### *Korean bronze weapons* (from the Yayoi sites)

Bronze swords, spearheads and halberds which are relatively slender in shape are recognized as made in the Korean peninsula in the 3rd-2nd century BC. Since these weapons were imitated in the Japan islands soon after their introduction, there is some ambiguity in distinguishing Korean weapons from Japanese ones. The latter are bigger in size in general. Korean bronze weapons contain about 15% tin and 5% lead. Their lead isotope ratios form Line D in Figure 1 (Fig. 3).

### *Chinese Western Han mirrors* (mostly from the Yayoi sites)

Mirror-making in China reached its peak in the period of the Han Dynasty (202 BC-AD 220). The form and material of mirrors established in this period, i. e. round in shape, some defined patterns on one face with one hanging hook at the centre, and mixing ratios 70 : 25 : 5 of copper, tin and lead, lasted for a long time until the 5th or 6th century. These are called in the gross Han-style mirrors. Several tens of the Western Han (202 BC-AD 8) mirrors were excavated from the Yayoi sites mainly in the Kyushu district, south-western part of Japan. They are relatively small in size ( $\varnothing = 7-15$  cm).

The Western Han mirrors contain about 23% tin and 5% lead. Their lead isotope ratios form Region A in Figure 1 (Fig. 4).

### *Chinese Eastern to post-Han mirrors* (mostly from the Kofun sites)

There are several kinds of mirrors typical of the Eastern Han (AD 25-220) and post-Han (Three Kingdoms etc.) periods. They are found mostly in Kofuns (tumuli, keyhole-shaped burial mounds).

The Eastern Han to post-Han mirrors contain about 23% tin and 5% lead. Their lead isotope ratios form Region B in Figure 1.

## Bronze Objects Made in the Japan Islands

There are two kinds of major bronze products in the Yayoi period: *dotaku* and weapons. *Dotaku*, bell-shaped bronze objects, have been unearthed between Central and Western Japan and the weapons have been found between Western and South-Western Japan, with some overlapping areas. *Dotaku* and the weapons have a common characteristic in that they became bigger and bigger with time and were both used as ritual utensils losing their original functions.

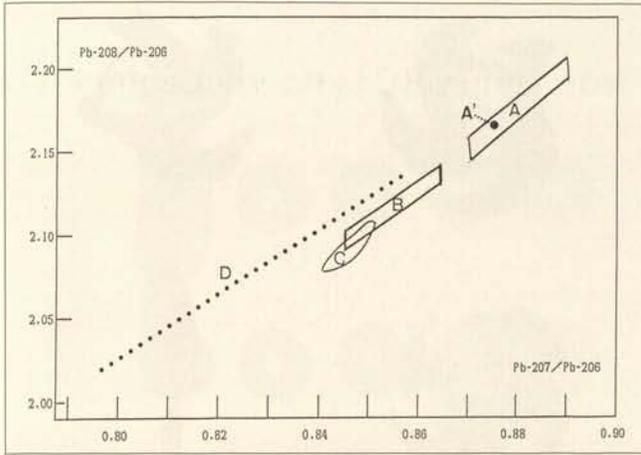


Fig. 1. Lead isotope diagram for the bronze artifacts excavated in Japan (3rd century BC to 9th century AD):

- Region A: Western Han mirrors (ca. 200 BC – AD 50, China)
- Region B: Eastern to post-Han mirrors (ca. AD 150 – 300, China)
- Region C: Japanese lead ores
- Line D: Korean mirrors and weapons (ca. 4th-2nd century BC)

Small mirrors ( $\varnothing = 5-10$  cm) were cast in the Yayoi period imitating the Western Han mirrors. Mirror-making became popular in the Kofun period, but the products were still a kind of imitation of the Han-style mirrors.

Japanese indigenous bronze coins were issued in AD 708 for the first time in the history of Japan.

*Dotaku* (the Yayoi period)

Dotaku are bell-shaped objects which began to be cast in Japan in the 2nd century BC after the model of small Korean bells. They are classified into four styles in the chronological order. Scientific study on their material shows that there exists a certain correlation between the styles and scientific properties of material as shown in Table 2 (Lit. 2).

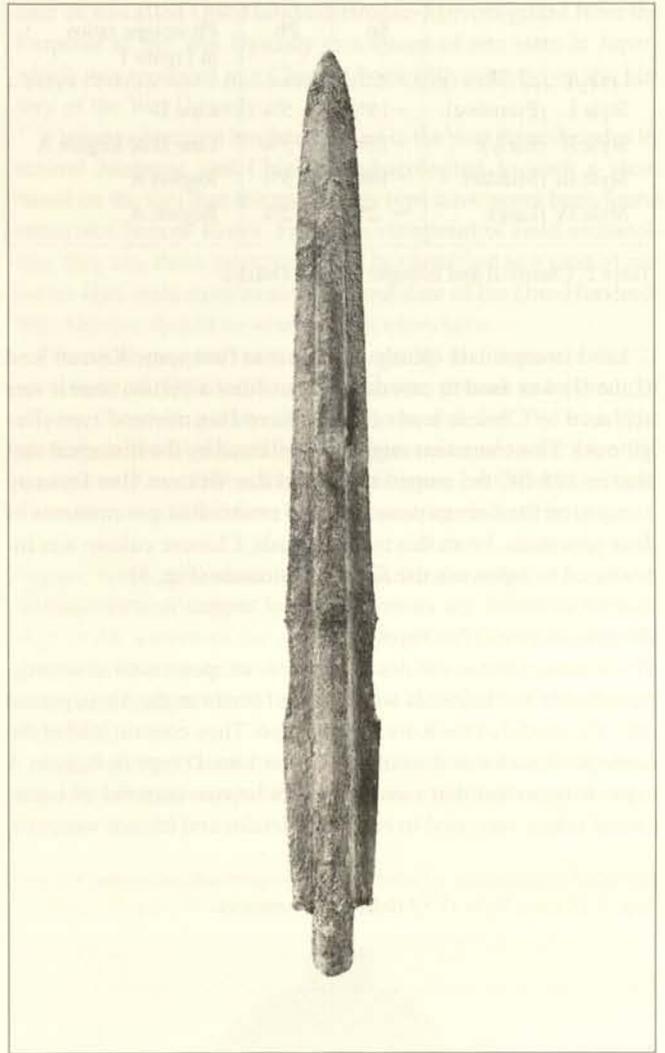


Fig. 3. Korean bronze sword (3rd-2nd century BC); excavated in Fukuoka Prefecture (length 40 cm)

Fig. 2. Korean bronze mirror (3rd-2nd century BC); excavated in Osaka Prefecture (=  $\varnothing$  21.6 cm)

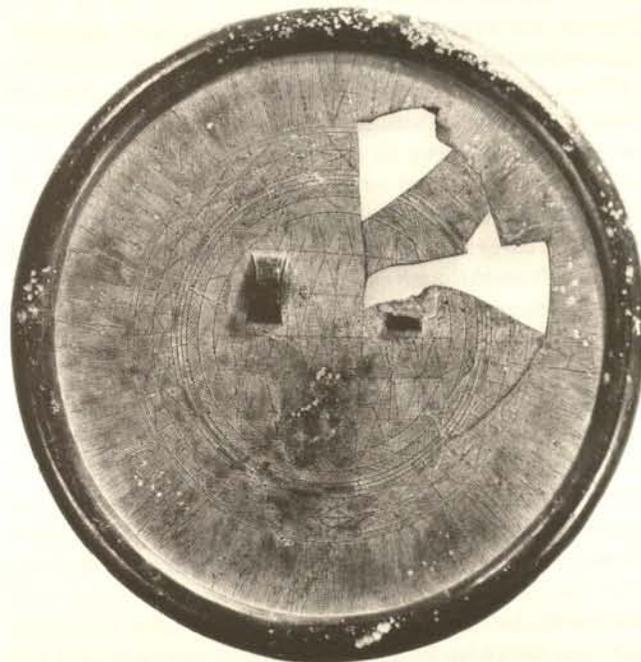


Fig. 4. Western Han mirror (2nd-1st century BC); excavated in Fukuoka Prefecture (=  $\varnothing$  13 cm)



	Sn	Pb	Pb isotope ratios in Figure 1
Style I (Primitive):	~ 15%	~ 5%	Line D
Style II (Early):	~ 15%	~ 5%	Line D or Region A
Style III (Middle):	~ 10%	~ 5%	Region A
Style IV (Late):	~ 2%	~ 2%	Region A'

Table 2. Chemical and Isotopic Data of Dotaku

Lead isotope data clearly show that at first some Korean lead (Line D) was used to cast dotaku, but from a certain time it was replaced by Chinese lead of the Western Han mirrors' type (Region A). This transition might be explained by the historical fact that in 108 BC the emperor Wudi of the Western Han Dynasty conquered the Korean peninsula and established governments of four provinces. From this time onwards, Chinese culture was introduced to Japan via the Korean peninsula (Fig. 5).

#### Bronze weapons (the Yayoi period)

At the same time as the dotaku, bronze weapons such as swords, spearheads and halberds were cast in bronze in the Yayoi period after the model of the Korean prototype. They contain lead of the same provenance as dotaku, i. e. either Line D type or Region A type. It is certain that some common bronze material of continental origin was used to cast both dotaku and bronze weapons.

Fig. 5. Dotaku, Style IV (AD 2nd -3rd century)

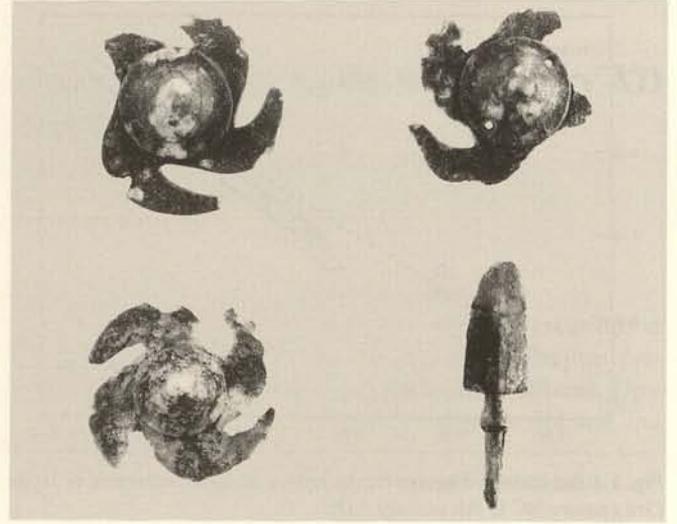


Fig. 6. A comma-patterned object and an arrowhead (AD 3rd-4th century); excavated in Osaka Prefecture

There are not enough data to verify any tendency of chemical or isotopic composition as seen in Table 2.

#### Imitative Yayoi mirrors (the late Yayoi period)

Small mirrors were cast mainly in the Kyushu districts in the late Yayoi period. Their finishing is not good. They contain only a few percent of tin and lead, and their lead isotope ratios fall on Region A'. They were probably made of the same material as the Style IV dotaku.

#### Imitative Kofun mirrors (the Kofun period)

A great number of imitative mirrors were made in the Kofun period. They are mainly the imitation of the Eastern Han and post-Han mirrors and their finishing is not good. Their tin content is variable (23-10%), but the lead content is nearly constant, 5%. Lead isotope ratios fall on Region B.

#### Other small objects (the Yayoi and Kofun periods)

There are other small bronze objects such as arrowheads, bracelets and comma-patterned objects which were cast in Japan. These objects were made continuously from the late Yayoi period to early Kofun period.

Chemical and isotopic analyses show that they were made of material common to those of the imitative mirrors in the Yayoi and Kofun periods (Fig. 6).

#### Twelve sorts of coins in the Nara and Heian periods

In AD 708 silver and copper coins were minted for the first time in Japan. From this time onwards, twelve sorts of copper coins bearing different names were successively issued by the government for over two centuries.

According to the systematic study of these coins, carried out recently by T. Saito and T. Takahashi, they contain less than a few percent of tin and various amounts of lead (Lit. 3). Generally speaking, the later the coin becomes, the more lead it contains. The lead isotope data of every sort of coin fall on a small area in Region C, indicating that all specimens pinpoint one mine in Japan, very possibly a mine in Yamaguchi Prefecture (Fig. 7).

#### Wa mirrors and copper Buddha images (the Nara and Heian Periods)

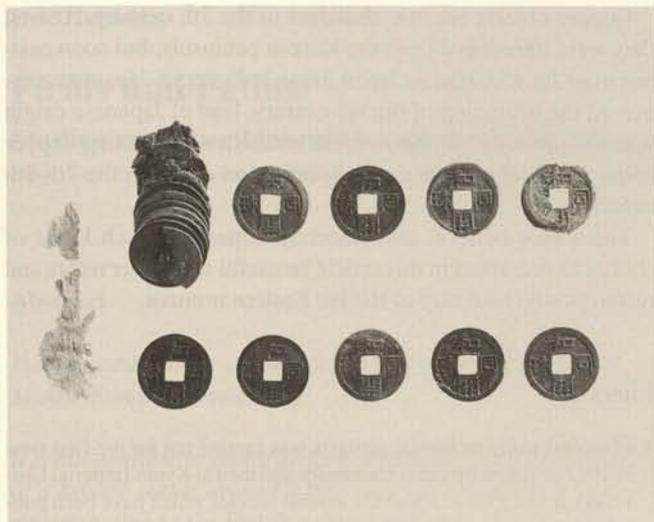


Fig. 7. Wado-Kaiho, the first of the twelve sorts of coins (AD 8th century)

Those mirrors which were made in Japan (in the Nara and Heian periods and even later) are called the Wa mirror, Wa being the ancient name of Japan. Influenced strongly by Chinese Tang mirrors, they are relatively large bronze mirrors, frequently with bird and flower designs.

It is well known that many Buddha images of various sizes were cast in bronze in order to furnish Buddhist temples. Among them there is the Great Buddha image (about 16 m high) in the Todaiji temple which was built in AD 749. If we calculate the chemical composition using the recorded data of casting, the Great Buddha must contain about 1.7 % tin on average.

Scientific data on the material of the Wa mirrors and copper Buddha images are scarce. Many of them are classified as National Treasures or Important Cultural Property and are still in possession of temples. Such a situation makes any kind of scientific examination difficult to achieve (Fig. 8).

### Bronze Objects of Unknown Origin

There are some kinds of copper or bronze objects of which the casting places are vague or under debate. If we consider the ages we treat here, we may limit those places to the Eastern Asia, especially China, the Korean peninsula and Japan. Since material can be moved, lead isotope ratios do not necessarily tell where the objects were made. However, we may safely say they were made in Japan when lead isotope ratios indicate Japanese origin, because the direction of movement of people, goods and material was one-way toward Japan during the ages under consideration.

#### *Triangular-rimmed mirrors with divinity and animal figures (TRDA)*

The mirrors of this type are the most mysterious and have long been discussed in Japanese archaeology. They have been excavated from tumuli from the early to middle Kofun periods (ca. AD 250-500). About 350 examples have been excavated, particularly in Central Japan. From the typological study of mirrors, they must belong to the Eastern to post-Han mirrors, most possibly made in the Wei Dynasty period (AD 220-265). If we adopt this view, this kind of mirror should be the most probable candi-

date of so-called One-Hundred-Bronze-Mirrors gifted from the Emperor of the Wei Dynasty to a queen of one state in Japan, which was recorded in a Chinese book (4th century) on the history of the Wei Dynasty.

A strong objection has been raised in the past three decades by several Japanese and Chinese archaeologists to such a view, based on the fact that mirrors of this type have never been found either in China or Korea. From the viewpoint of field archaeology, they say, those mirrors should be classified as a kind of imitative Han-style mirrors and the candidate of the One-Hundred-Wei-Mirrors should be searched for elsewhere.

Chemical analysis was carried out by K. Yamasaki for 22 specimens of TRDA (Lit. 4). They were proved to be made of bronze of good quality, 20-27 % tin and 2-6 % lead. The present author measured lead isotope ratios of more than 100 specimens. They fall on Region B of Figure 1 without exception. Therefore, it is difficult to tell their casting place (Fig. 9).

#### *Copper horse ornaments (the mid-Kofun period)*

Various sorts of copper horse ornaments are found as furnishings in the graves of the mid-Kofun period. These objects are generally taken as an evidence of some horse-riding people who came over to Japan from the continent during the 4th to 5th century AD.

Although no systematic study was carried out on their chemical and isotopic compositions, we can infer them approximate-

Fig. 8. Copper Buddha image (late 7th century); excavated in Kokubunji, Tokyo (height: 30 cm from the bottom)



ly from some sporadic data. First, they are made of copper rather than bronze, and very often gilt. Secondly, sometimes they contain lead from the south-eastern part of the Korean peninsula (the realm of the Silla Dynasty: AD 356 ~ 676). Thirdly, lead of Japanese origin has never been detected (Fig. 10).

#### *Buddhist altar fittings* (the late Kofun period)

Buddhism was introduced to Japan via Korea in AD 538. After this year, a number of Buddhist altar fittings must have been brought into Japan and the domestic production of these altar fittings must have started soon afterwards in Japan.

We measured lead isotope ratios of two copper bowls, a kind of altar fitting, found in two near-by graves of the 7th century. One contained Korean and the other Japanese lead.

Copper Buddha images are sometimes found at the ruins of temples. Fifteen years ago a copper Buddha image of the late 7th century was excavated near Tokyo. It was made of copper and contained lead of Japanese origin.

#### Concluding Remarks

Through the study of lead isotope ratios we have seen that bronzes in Japan's prehistoric (Yayoi) and protohistoric (Kofun) ages were without exception of continental origin. Strictly speaking, this statement refers only to lead and not to copper or tin. However, since it is unreal to imagine only lead or tin-lead alloy was imported and then mixed with Japanese copper, we may regard the statement applicable to bronze material as a whole.

The study of the chemical composition also suggests the same conclusion. From the earliest objects (dotaku or weapons) to the imitative mirrors of the 6th or 7th century, all bronze objects which were cast in Japan contain a certain amount of intentionally added tin and lead. This tin-lead bronze was a Chinese tradition since the Shang Dynasty period (17<sup>th</sup>-11<sup>th</sup> century BC).

Fig. 9. A triangular-rimmed mirror with divinity and animal figures (AD 3rd century); excavated in Kyoto Prefecture (22.4 cm)



Copper objects became abundant in the 7th century. At first they were introduced from the Korean peninsula, but soon casting must have started in Japan using indigenous Japanese copper. At the beginning of the 8th century, lead of Japanese origin was also available to the resident craftsmen for casting copper coins. There is no clue to the information on tin in the 7th-8th century.

The author believes and sincerely hopes that such kinds of studies as presented in this article be useful for conservators and restorers who take care of the Far Eastern bronzes.

#### Literature

- 1 Chemical study on bronze artifacts was carried out for the first time in 1917 at Tokyo Imperial University and then at Kyoto Imperial University in the 1930's. There are several articles which have been published afterwards. Since all of them are in Japanese and difficult to obtain, the author will not cite each reference here but extract the essence of those data  
As to lead isotope study, see the following article  
HISAO MABUCHI/YOSHIMITSU HIRAO/MORIO NISHIDA, *Lead isotope approach to the understanding of early Japanese bronze culture*, in: *Archaeometry* 27, 2 1985, pp. 131-159
- 2 The most reasonable and most popular classification of dotaku was proposed by MAKOTO SAHARA in 1964. It is based mainly on the form of hanging hooks
- 3 TSUTOMU SAITO/TERUHIKO TAKAHASHI, *Chemical Analysis of Ancient Japanese Coins*, in: *Catalogue of Special Exposition Pandora's Box of Coins*, National Museum of Japanese History, 1997, pp. 107-109 (in Japanese)
- 4 KAZUO YAMASAKI/MASAYO MUROZUMI/HISAO MABUCHI, *Chemical and Lead Isotope Study of the Mirrors Excavated from the Tsubai-Otsukayama Kofun*, in: Takayasu Higuchi (editor), *The Triangular-rimmed Mirrors with Divinity and Animal Figures*, 1992, pp. 239-254 (in Japanese)

#### Photo Credits

All photographs by the author

Fig. 10. A kind of horse ornament (AD 5-6 century); excavated in Gunma Prefecture (8 cm x 6.2 cm)



## Firnis und Patina

### Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastiken um 1600<sup>1</sup>

#### Abstract

*Varnish and Patina – Surface Treatment of Bronze Statues in Middle Europe around 1600*

*It is not possible to give a general instruction for the completion of a bronze statue around 1600, because of the meagre source situation, due to the fact that this completion was an atelier secret and, therefore, never recorded in art-technological literature of this time. That is why until today art-historians and restorers took for granted, that artificial patination belongs to the obvious repertoire of the art of bronze in the renaissance- and baroque-period. Patina and patination were seen together nearly automatically. At the same time the factor varnish – specially for outdoor bronzes – was not paid much attention. Benvenuto Cellini describes in his autobiography in the middle of the 16th century, that for completion of his Perseus statue some gold and varnish is lacking – as usual. The general idea amongst us that no varnish is used on outside statues is herewith most competently refuted. If the appearance of a bronze statue changes because of natural patina in the course of 400 years, the first thing, which disappears from the point of view, is the varnish, which just should prevent the changing of the surface. But only the use of varnish is demonstrated at the time around 1600 and there is no evidence for the use of an artificial patination at that time. That is why we have to look at the artist in the background, which has created him. The only possible way to reconstruct the original appearance of renaissance and baroque bronze-sculpture is to concentrate on the vogue of time, the vanity of the client, the accomplishments of crafts and arts and not at least the iconology of the material and the colour.*

Durch den fortschreitenden Verfall jahrhundertealter Bronzen, bedingt durch Witterungseinflüsse und in zunehmendem Maße durch Umweltgifte, stellt sich heute das Problem der originalen Beschaffenheit von Bronzekunstwerken der Zeit um 1600. Die primäre Frage lautet dabei: Wie sahen die Bronzen zur Zeit ihrer Entstehung eigentlich aus? – oder besser: Wie wollte der Künstler, daß sie aussehen sollten? Neben künstlerischer Freiheit und künstlerischer Fertigkeit gilt es auch, dem Künstler vorgegebene Einschränkungen, handwerkliche Unzulänglichkeit und das Wissen der Zeit mit zu bedenken. Und schon diese wenigen Fragen zeigen auf, daß die unstrittig wichtige chemische Analyse und die Quellenforschung von vornherein zu kurz fragen, um ausführliche Antwort zu erlangen.

Außerdem: Selbst wenn uns die Quellenforschung zu dem führt, wie ein Künstler seine Arbeit konzipiert hat – vielleicht sogar in Form von Vorstudien, Briefen, Zeichnungen – so können wir sicher sein: Nachstudien über die Entwicklung seines Kunstwerkes vom Zeitpunkt der Fertigstellung an werden wir nicht finden. Bei einer Bronzeplastik schreibt die einzige Nachstudie die Geschichte – indem sie vom Moment der Fertigstellung an verändert. Und die letzte Vollendung des Werks aus

Bronze ist ein Prozeß, den der Künstler nur bedingt beeinflussen konnte.

Da jedoch nur in wenigen Ausnahmefällen die definitive Beschreibung von Bronzekunstwerken zur Zeit ihrer Aufstellung festgehalten ist, sei es als Reisebericht oder in Form von Stadtansichten, Ölbildern usw., bleibt es dem heutigen Forscher nicht erspart, sich in das Feld ikonologischer Betrachtungen zu begeben, um auf diese Weise Rückschlüsse auf das ursprüngliche Aussehen zu ziehen. Ein schwieriges Feld, auf dem die Trennlinie zwischen Mode, Werkstatttradition und gewollter Bedeutung nicht einfach zu ziehen ist.

Eine erste Frage muß demnach lauten: Welche Aussage in Form von Farbigkeit wollten Künstler und Auftraggeber dem Kunstwerk begeben? Und gleich daran anschließend: Welche Maßnahmen wurden ergriffen, diese Aussage auch in Zukunft zu erhalten? Die Quellenlage ist dürftig, denn die abschließende Bearbeitung einer Bronzeplastik war Werkstattgeheimnis und fand daher nicht – oder nur mit Einschränkung – Eingang in das kunsttechnologische Schrifttum der Zeit um 1600.

#### Die Ikonologie der goldenen Farbigkeit und ihre Verwendung in der Bronzeplastik

Gold als „König“ der Metalle ist das Symbol für Stärke, Kraft, Reinheit und Ewigkeit, das bereits im Mittelalter häufig angewendet wurde, um das überirdische, göttliche Licht zu symbolisieren. Die vergoldete oder goldtonig konservierte Sakralplastik der Renaissance setzt die mittelalterliche Tradition fort, Gegenstände von besonderer Verehrung aus Gold zu bilden, oder – aus Kostengründen – mit einer Goldauflage zu versehen. Im Bereich der Profanplastik ist diese Farbe hauptsächlich bei Herrscherdarstellungen festzustellen, wie z. B. bei Kaiserbüsten oder Reliefs mit Darstellungen ihrer Taten und Verdienste. Sie rücken diese damit in göttliche Nähe und bilden einen Hinweis auf die Legitimation der kaiserlichen Macht. Gold wurde bewußt als symbolische Überhöhung des Dargestellten eingesetzt. Dieses wird auch daran deutlich, daß sich bei Plastiken mit mythologischen Inhalten bis auf wenige Ausnahmen allenfalls Teilvergoldungen, z. B. der Haare oder der Attribute, feststellen lassen. Einige dieser Ausnahmen lassen sich rein pragmatisch aus der kassierenden Wirkung einer Goldauflage bei einer schlechten Gußqualität erklären.

#### Die Ikonologie von Schwarz

Gelegentlich wurden Bronzen der Renaissance und des Barock mit einem sehr dunklen bis schwarzen Lack überstrichen.<sup>2</sup> Diese Einfärbung ist die beständigste Form der Oberflächenfärbung, da eine Nachdunkelung oder Verbräunung nicht stattfindet. Sie ist somit auch als ein Symbol für das Alter einer Bronze zu sehen – ähnlich der grünen Patinierung oder Firnisung, in

deren Kombination sie des öfteren auftritt. Die häufigste Anwendung findet sich aus diesem Grunde bei mythologischen Darstellungen, oft verbunden mit Teilvergoldungen. Um 1600 ist eine Einschwärzung sehr selten, da die Schwärzung einer Bronzeplastik die Transformation der Lichtmaterie Bronze in eine Antilichtmaterie bedeutet. Keine andere Patinierung/Lasierung negiert das Material stärker, denn das Material der Plastik wird somit austauschbar – ein nicht zu unterschätzender Faktor bei dem sehr kostspieligen Material Bronze. Vermutlich haben Künstler um 1600, die sehr stark auf Ausdruckssteigerung – nicht nur der Inhalte und Form, sondern auch des Werkstoffs Bronze – arbeiteten, diese Form der Abschlußbehandlung aus diesem Grunde nicht angewendet.

### Die Ikonologie von Grün

Die sich bei Feuchtigkeit ausgesetzten Bronzen im Laufe der Jahre ausbildende grüne bis grün-blaue Naturpatina wurde seit der Renaissance – verbunden mit dem wachsenden Geschichtsbewußtsein der Zeit – bewundert. Die grüne Farbe stand und steht als Synonym für das Alter der Plastik. Der Gebrauch einer kopierenden grünen Patinierung ist vom heutigen Standpunkt nur schwer nachzuweisen. Tatsache ist jedoch, daß in der Renaissance des öfteren der Versuch unternommen wurde, diesen Alterseffekt für Kleinbronzen der Kunstkammern durch einen grün-schwarzen Firnis zu kopieren, beschränkt allerdings auf mythologische Themen, Tierdarstellungen oder Tierabgüsse; Themen nämlich, die bereits in der griechischen und römischen Kunst dargestellt wurden. Es handelt sich demnach um den Versuch, es den „Alten“ gleichzutun, oder aber, falls es sich um eine Patinierung handelte, um eine bewußte Täuschung der Sammler. Bei aller Aufgeschlossenheit der Renaissance gegenüber der Antike ist jedoch undenkbar, daß eine Sakralplastik, z. B. ein Kruzifix, künstlich gealtert wurde. Es widerspricht dem christlichen Postulat der ewigen Allgemeingültigkeit des Leidens Christi auf so vehemente Weise, daß selbst humanistisch geprägte Menschen zur Zeit der Renaissance es als Entwertung der christlichen Aussage, bzw. als Sakrileg empfunden hätten. Aus diesem Grund sind auch Herrscherdarstellungen oder Allegorien – nämlich für die Zeit gültige Aussagen – vermutlich nie grün eingefärbt gewesen. Das heutige Erscheinungsbild vieler Bronzen mit Außenstandorten lag aus diesen Gründen mit Sicherheit nicht in der Intention der Künstler und Auftraggeber.

### Die Ikonologie von Braun und Rot

Liegt bei der goldenen Farbigekeit oder der grünen Einfärbung noch der Versuch zugrunde, durch das Hineinbringen einer bestimmten Farbe das Werk hierarchisch zu erhöhen oder ein hohes Alter zu suggerieren, so wird durch die braune Patinierung oder Lasierung das Material Bronze selbst erhöht. Durch das Aufbringen eines braunen Firnisses oder die Erzeugung der braunen Farbe durch eine Patina wird zunächst einmal lediglich der Versuch unternommen, der natürlichen Entstehung der Patina vorzugreifen und die damit einhergehende störende Fleckigkeit zu vermeiden. Der metallische Charakter der Bronze bleibt auf jeden Fall erhalten, so daß aus diesem Bemühen eine erheblich größere Wertschätzung des Materials spricht, als dies bei einer Vergoldung oder einem schwarzen Anstrich der Fall ist. Sogar mehr noch: Es wird integraler Bestandteil der künstlerischen

Aussage. Das Motiv Farbe als Bedeutungsträger tritt zurück hinter den gewollten Effekt, das Material Bronze zum Leben, ja zum Strahlen zu bringen, denn wenn Gold als Bildmaterial zu hell und zu strahlend ist – wie schon Alberti feststellte<sup>3</sup> – und im Gegensatz Schwarz zuviel Licht schluckt, um als Farbe für eine Skulptur geeignet zu sein, macht dagegen Braun die Bronzeplastik für den Betrachter erst richtig erfäßbar. Der Verdienst, diese Farbe bzw. diese Oberflächenbehandlung eingeführt zu haben, gebührt den Florentiner Künstlern des 16. Jahrhunderts, besonders Benvenuto Cellini und Giambologna. In Padua und Venedig dagegen scheint eine dickere und dunklere Firnissschicht üblich gewesen zu sein.

Die Feststellung, daß die künstlich braun gefärbte Oberfläche, die dann jahrhundertlang keine Alternative erfährt, einen Endpunkt, ja sogar Höhepunkt in der Materialbehandlung darstellt, schließt jedoch nicht aus, daß innerhalb des braunen Spektrums Farbigekeit und deren Ikonologie dennoch von Bedeutung ist. Die braun-rote Patinierung/Lasierung bedeutet zugleich auch ein künstlerisch intendiertes Hineinholen des Symbolwertes der Farbe Rot in die Gesamtaussage des Bronzekunstwerkes. Schon bei den Römern war Rot die Farbe des Adels, der Patrizier und der Generäle; folgerichtig wurde es zum Sinnbild der Macht, zur Farbe der Herrscher (Farbtafel VII.2).

Auch Karel van Mander assoziiert in seinem Lehrgedicht mit der roten Farbe die Hoheit und den Mut.<sup>4</sup> So ist es nicht verwunderlich, daß, nach der Entwicklung der rötlichen oder roten Firnisse und Patina, viele Herrscherdarstellungen mit einer rötlichen Oberfläche versehen wurden. Rot ist aber auch die Farbe der Liebe und des Krieges, so daß auch mythologische Inhalte, beispielsweise Venus- und Marsdarstellungen, damit versehen werden konnten. Auch für die sakrale Bronzeplastik ist die rote Oberfläche von einiger Bedeutung: Als Symbol der Liebe und der Farbe des Blutes steht die Farbe Rot für das erlösende Opfer Christi und das Blutopfer der Märtyrer. Die inhaltlich nahezu universellen Einsetzungsmöglichkeiten für alle Themen der Bronzeplastik zusammen mit der Steigerung des visuellen Effektes erklären, warum die rote/rotbraune Einfärbung sich gerade um 1600 einer so großen Beliebtheit erfreute.

Zusätzlich zur Farbigekeit spielt bei vielen Bronzekünstlern der Zeit um 1600 der Faktor Glanz einer Bronzeplastik eine sehr entscheidende Rolle; das auftreffende Licht wird dabei in das Makrorelief der Plastik miteinbezogen. Diese Lichtmodulation findet ihren extremsten Ausdruck im Spätwerk des niederländischen Künstlers Adriaen de Vries, der durch Buckelungen und den damit einhergehenden Lichtbrechungen größere Flächen der Bronzeplastik in kleinere Lichtreflexzonen unterteilt (Farbtafel VII.3).

Doch da sich Bronze bekanntermaßen vom Moment der Fertigstellung an verändert, stand der Künstler vor dem Problem, wie er sein Produkt den Zahn der Zeit überdauern läßt. Eine regelmäßige Pflege lag nicht mehr in seiner Hand, im Unterschied zum schützenden Überzug eines Firnisses, der wiederum die ohnehin starke Reflexionswirkung des polierten Metalls um das Phänomen des Tiefenlichts erweitert. Es entsteht der typische Lackglanz. Das Problem der Konservierung der bronzeeigenen Lichtstruktur benannte explizit bereits der italienische Goldschmied und Bildhauer Benvenuto Cellini in seiner Autobiographie 1559, nämlich daß zur Vollendung seiner Perseus-Statue „ein wenig Gold fehlte und etwas Firnis (...), die zum Fertigmachen eines derartigen Werkes gehören“<sup>5</sup>. Der auch unter uns verbreitete Gedanke, daß für Außenbronzen keine Firnisse verwendet wurden, ist damit kompetent widerlegt. Wobei auch hier

Ausnahmen die Regel bestätigen – solange die Ausnahmen logisch begründet sind: Für beständigen Wasserkontakt existiert kein Firnis, der diesem standhielt. Für Brunnenplastiken gilt und galt demnach: Entweder Patina oder Putzen!

Doch zurück zum Firnis: Welche Rezepturen waren um 1600 gängige Praxis? Das allgemeine kunsttechnologische Schrifttum dieser Zeit gibt keinerlei Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage. Weder für eine Patinierung noch für eine Firnissung von Bronzekunstwerken existiert auch nur ein einziges ausgewiesenes Rezept vor 1700. Die Gründe dafür mögen vielfältig sein – dies zu erörtern sprengt den Rahmen dieser kurzen Betrachtung.<sup>6</sup> Tatsache ist jedoch, daß zu Anfang des 18. Jahrhunderts in Deutschland Publikationen zur Kunsttechnologie den Markt gleichsam überschwemmten. In diesen Publikationen finden sich nun eine Fülle von Firnisrezepten – auch explizit von Metallfirnissen –, die sich in ihrer Zusammensetzung entweder gar nicht oder nur marginal von Rezepten des Mittelalters unterscheiden. Es handelt sich um eine ununterbrochene kunsttechnologische Tradition, deren Aufzeichnung lediglich eine Unterbrechung erfuhr. Dies wird deutlich bei dem Vergleich des Firnisrezeptes „Vom Leime Verniton“ des Theophilus Presbyter aus dem 12. Jahrhundert<sup>7</sup> mit einem Rezept des frühen 18. Jahrhunderts, dem „Danziger Firnis“ des Johann Baptist Pictorius.<sup>8</sup> Der einzige Unterschied besteht darin, daß in letzterem Spicköl statt Leinöl verwendet wird. Die Entwicklung des Überseehandels verbunden mit der Einfuhr tropischer Harze und Gummis muß natürlich bei dem Vergleich mittelalterlicher Rezepte mit denen des 18. Jahrhunderts berücksichtigt werden. Die speziell für Metalle aufgeführten Rezepte des 18. Jahrhunderts basieren entweder auf Lein- oder Spicköl mit eingeschmolzenen Harzen wie Sandarak, Mastix und Weihrauch oder auf Alkoholbasis. Letztere weisen zwar bessere Auftragungs- und Trocknungseigenschaften, jedoch für Bronzen mit Außenstandorten eine zu geringe Haltbarkeit auf, auch wenn die Verfasser diese ausdrücklich als haltbare Metallfirnisse bezeichnen, die „hernach auch mit den allerstärksten Laugen nicht kan abgewaschen werden.“<sup>9</sup>

Ölfirnisse wurden häufig mit Sikkativen, wie gemahlenem Knochenmehl, Kalk oder Vitriol, versehen, das die Trocknung erheblich beschleunigte. Die fossilen Harze Bernstein und Copal – erst nach einem trockenen Schmelzen in Öl löslich – fanden ebenfalls für Firnisse Verwendung, denen „keine Nässe schaden mag.“<sup>10</sup> Auch dieses Zitat von demselben Anonymus mag deutlich machen, daß Firnisse sehr wohl für Bronzen mit Außenstandorten verwendet wurden.

Viele Firnisse, die in der Literatur des frühen 18. Jahrhunderts beschrieben wurden, weisen zum Teil Pigmente auf, wie Malachitpulver, Ofenruß oder gemahlener Hämatit. Daß auch dies bereits um 1600 gängige Praxis war, beweist eine Eintragung im sogenannten Pronnerschen Malbuch, datiert vom Juni 1588, in der Berggrün – also Malachit – für den Firnis einer Merkurplastik im Garten der Münchener Residenz abgerechnet wird.<sup>11</sup> Die genannte Plastik befindet sich noch heute im Grottenhof der Residenz und weist Spuren einer Feuervergoldung und eine grüne Naturpatina auf (Farbtafel VII.1).

Zur Patina: Während die Quellenlage bei Firnisrezepten, zumindest seit Mitte des 17. Jahrhunderts, einigen Aufschluß über eine gängige Kunstpraxis erlaubt, behält das Gebiet der Patinierung – nicht nur um 1600 – weiterhin einen spekulativen Charakter. Rezepte zur Patinierung sind in der deutschsprachigen Kunstliteratur der Renaissance und des Barock nicht überliefert. Oft zitierte, letztendlich aber unbefriedigende Beschreibungen

von Patinierungstechniken finden sich nur in italienischen kunsttheoretischen Schriften des 16. Jahrhunderts. Gauricus beschreibt kurz die Einfärbung: „Grün(e Farbe) durch starkes Benetzen mit salzigem Essig, Schwarz entweder durch starkes Überstreichen mit flüssigem Teer oder durch Anrauchen von Erzschlacken in ganz nassem Zustand. Diese Farben werden dir jetzt genügen, bis wir auch die übrigen gewinnen werden.“<sup>12</sup>

Daraus ist zu schließen, daß man mit der Entwicklung von Patinierungsverfahren zu Beginn des 16. Jahrhunderts noch am Anfang stand.<sup>13</sup> Vasari beschreibt kurz die Kopie der antiken grünen Patina mit Hilfe von Essig, eine Schwärzung durch Öleinbrennung sowie eine Färbung mittels eines schwarzen Firnisses.<sup>14</sup> Bei beiden Autoren wird der Leser über die Art und Weise der Anwendung in Unkenntnis gelassen.

Man kann also davon ausgehen, daß seit Beginn der Renaissance die Möglichkeit, künstlich zu patinieren, wissenschaftlich und anwendungstechnisch zur Verfügung stand. Hundert Jahre nach Gauricus – also um 1600 – dürfte der Wissensstand angesichts der beschriebenen rasanten Entwicklung von Forschung und Technik und der beginnenden Blüte von Bronzekunst erheblich größer gewesen sein. Dennoch: Es wurden keine Rezepte über künstliche Metallfärbung verschriftet. Dem heutigen Betrachter stellt sich daher die Frage: Warum nicht? Die Beantwortung dieser Frage ist nur spekulativ in Form von Thesen möglich.

*These 1:* Es wurde erheblich weniger patiniert (gefärbt) als bislang angenommen, denn es existiert von keiner Bronzeplastik der Renaissance oder des Manierismus der definitive Beweis einer künstlichen Metallfärbung.

*These 2:* Großbronzen für Außenstandorte wurden überhaupt nicht nach der abschließenden Polierung behandelt. Sie wurden vielmehr regelmäßig geputzt, sofern eine natürliche Alterung und die damit verbundene Aussage unerwünscht war.

*These 3:* Im Gegensatz zur Firnisbehandlung gab es keine allgemein übliche Methode der Patinierung bzw. keine gängige Kunstpraxis.

*These 4:* Patinierung wurde um 1600 als unwichtig oder zumindest untergeordnet erachtet, so daß sich die heutige Diskussion über Wert und Unwert der Patina als Übertragung heutigen Denkens auf das Denken des 16. und 17. Jahrhunderts entlarven könnte. Vermutlich müssen alle Thesen zur Deutung des Phänomens herangezogen werden. Eine zufriedenstellende Erklärung ist aber ohne einen direkten Quellenbeleg nicht leistbar.

## Zusammenfassung

Eine generelle Anweisung zur Oberflächenbehandlung bzw. Einfärbung von Bronzeplastiken um 1600 ist nicht zu erstellen. Dennoch gingen Kunsthistoriker, Restauratoren und Denkmalpfleger bis in die neueste Zeit davon aus, daß künstliche Patinierung zum selbstverständlichen Repertoire der Bronzekunst der Renaissance und des Barock zählte. Patina und Patinierung wurden vom heutigen Standpunkt – fast automatisch – zusammengesehen, während die Komponente Firnis – zumindest für Bronzen mit Außenstandorten – eine vergleichsweise geringe Beachtung erfuhr. Wenn sich eine Bronze im Laufe von 400 Jahren durch Patina wandelt, sie insbesondere bei Außenstandorten die originale Oberflächenbeschaffenheit verliert, so ist das erste, was aus dem Blickfeld schwindet, der Firnis, der ja die Oberflächenwandlung gerade verhindern sollte. Aber gerade für den Firnis läßt sich der Gebrauch um 1600 nachweisen, während es

keinen Anhaltspunkt für die tatsächliche Anwendung einer künstlichen Patinierung um 1600 gibt. Deshalb müssen wir im Abstand von 400 Jahren die Denkleistung vollbringen, den Künstler in seinem ihn prägenden Umfeld, auf der Schnittstelle von Mode und Eitelkeit des Auftraggebers, Fertigkeit von Hand-

werk und Kunstwerk und vor allem in Zusammenhang mit der Ikonologie von Werkstoff und Farbigkeit, zu betrachten, in der – übrigens begründeten – Hoffnung, auf diesem Wege die ursprüngliche Botschaft, die der Künstler dem Kunstwerk begeben wollte, rückzuerschließen.

## Anmerkungen

- 1 Durch den Dreißigjährigen Krieg gelangten viele Großbronzen des niederländischen Künstlers Adriaen de Vries in den Besitz des schwedischen Königs, der sie im Schloßgarten von Drottningholm aufstellen ließ. Die nach Jahrhunderten durch den Außenstandort gezeichneten Bronzeplastiken werden in neuester Zeit restauriert und durch Abgüsse ersetzt. Die vorliegende Studie diskutiert einige Aspekte meiner 1995 abgeschlossenen Dissertation, die im unmittelbaren Zusammenhang mit den Restaurierungsarbeiten stand.
- 2 Ebenso wie bei einer Patina muß natürlich berücksichtigt werden, daß auch ein originaler Firnis im Laufe von mehreren Jahrhunderten die ursprüngliche Farbigkeit verliert bzw. einer Nachdunkelung unterliegt.
- 3 LEON BATTISTA ALBERTI, *Zehn Bücher über die Baukunst*, Florenz 1485, hrsg. und übers. von Max Theuer, Wien/Leipzig 1912, S. 407.
- 4 KAREL VAN MANDER, *Lehrgedicht*, hrsg. u. übers. von R. Hoecker, Haag 1916, S. 307.
- 5 BENVENUTO CELLINI, *Das Leben des Benvenuto Cellini*, 2 Bde., übers. von Heinrich Conrad, Stuttgart o. J., 2. Bde., S. 310.
- 6 Zur Entwicklung des kunsttheoretischen Schrifttums siehe: FRIEDRICH KLEMM, *Die Geschichte des technischen Schrifttums. Form und Funktion des gedruckten technischen Buchs vom ausgehenden 15. bis zum beginnenden 19. Jahrhunderts*, Diss. rer. nat. München 1948 und UWE HEITHORN, *Firnis und Patina, Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastik um 1600*, Diss. phil., Kiel 1995.

- 7 THEOPHILUS PRESBYTER, *Schedula Diversarum Artium*, Bd. 1, übersetzt von Albert Ilg (Quellenschriften zur Kunstgeschichte und Kunsttechnik des Mittelalters und der Renaissance, Bd. VII), Wien 1874, S. 46.
- 8 JOHANN BAPTIST PICTORUS, *Neuerfundene Illuminierkunst*, Nürnberg o. J. (1713), S. 326.
- 9 ANONYMUS, *Grund=mässige und sehr deutliche Anweisung/zu der sehr schönen Laccir= und Schildkrotten=Arbeit*, Nürnberg 1706.
- 10 A. a. O., S. 71.
- 11 „*Wolf Pronners Malbuch*“, HstA München, Hofamtsregistratur I/279, fol. 89 v s. v.
- 12 POMPONIUS GAURICUS, *de sculptura*, dt. Ausgabe, hrsg., übers. mit einer Einleitung von Heinrich Brockhaus, Leipzig 1886, S. 237.
- 13 Vergl. auch THOMAS BRACHERT, *Patina, Vom Nutzen und Nachteil der Restaurierung*, München 1985.
- 14 *Vasari on Technique*, G. BALDWIN BRAWN (Hrsg.), London 1907, S. 219 f.

## Abbildungsnachweis

DEUTSCHER KUNSTVERLAG, MÜNCHEN/BERLIN (Dieter Krull, Dresden):  
*Abb. 2*  
Alle übrigen Aufnahmen vom Autor

## 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),<sup>1</sup> so kann diese den metallischen Untergrund zumindest teilweise vor weiterer Korrosion schützen. Sie wird zudem meistens von Betrachtern und Fachleuten gleichermaßen als erhaltenswert erachtet.<sup>2</sup>

In vielen Fällen entstehen 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.<sup>3</sup>

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.<sup>4</sup> 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,<sup>5,6</sup> 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,<sup>7,8</sup> 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.<sup>9</sup>

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 Materialentwicklung<sup>10-15</sup> wurden aufgrund gezielter Vorversuche 13 neue ORMOCER-Lacke hergestellt, die neben organisch nicht vernetzbaren Organosilanen (Netzwerkwandlern) als Hauptkomponente das epoxyfunktionalisierte Silan GLYMO ( $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan) oder das methacrylatfunktionalisierte Silan MEMO ( $\gamma$ -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 mm<sup>2</sup>/s) hinweg den Anforderungen unterschiedlicher Applikationstechniken (Sprühverfahren, Pinselauftrag, Tauchvorgang) und spezifischer Oberflächengegebenheiten (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 Bronzеоberflächen.

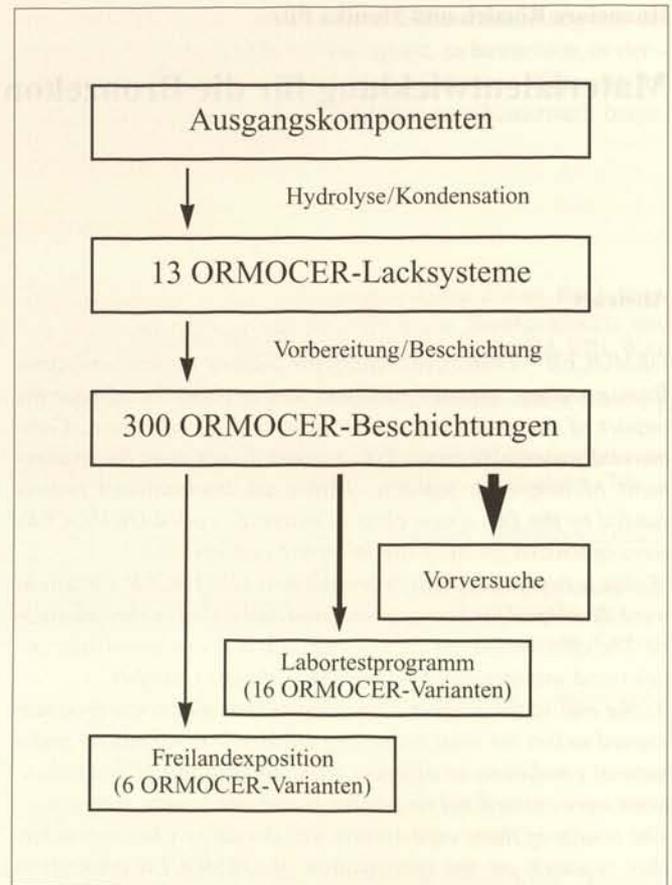


Tabelle 1. Materialentwicklung: Optimierung der Eigenschaften durch Auswahl geeigneter Systeme

## 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 Bronzепroben 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).<sup>10</sup>

### *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)<sup>16</sup> 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 53131<sup>17</sup>, Farbtafel VIII.2) und Abzieh-test (ISO 4624)<sup>18</sup> 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 SO<sub>2</sub>-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 Haftminderung 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.<sup>10</sup> 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<sup>®</sup> und Inralac<sup>®</sup>) 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 SO<sub>2</sub>-Gehalt) wurden gegossene Bronzeplatten als Parallelproben auch anderen Bewitterungszyklen ausgesetzt, um die Wirkung der UV-Strahlung und Salzbelastung auf die Proben zu beurteilen.<sup>8</sup>

Innerhalb des gesamten Projektes führten andere Projektpartner weitere Untersuchungen durch, z. B. REM an patinierten, behandelten Oberflächen, Permeabilität der Beschichtung für SO<sub>2</sub> sowie elektrochemische Untersuchungen.<sup>8</sup> Die Ergebnisse dieser ergänzenden Untersuchungen bestätigten, daß ORMOCER einen vielversprechenden neuen 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.

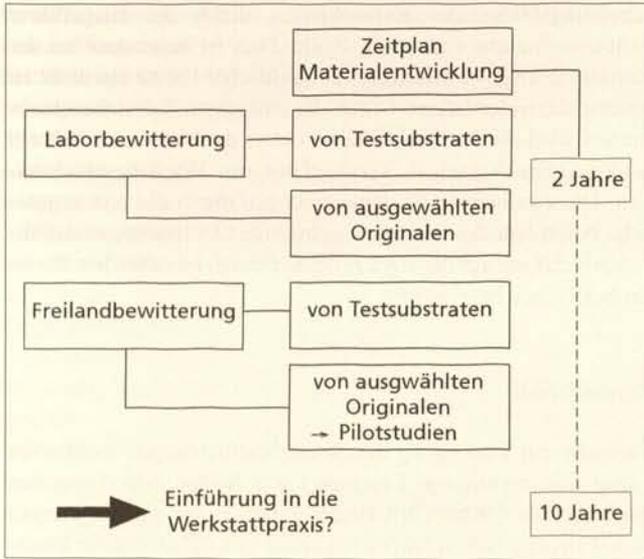


Tabelle 2. Zeitplan einer Materialentwicklung für die Konservierung

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.<sup>19</sup>

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.<sup>20, 21</sup>

### 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 erfolgversprechend.

Zu Projektende wurden verschiedene Probenreihen 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

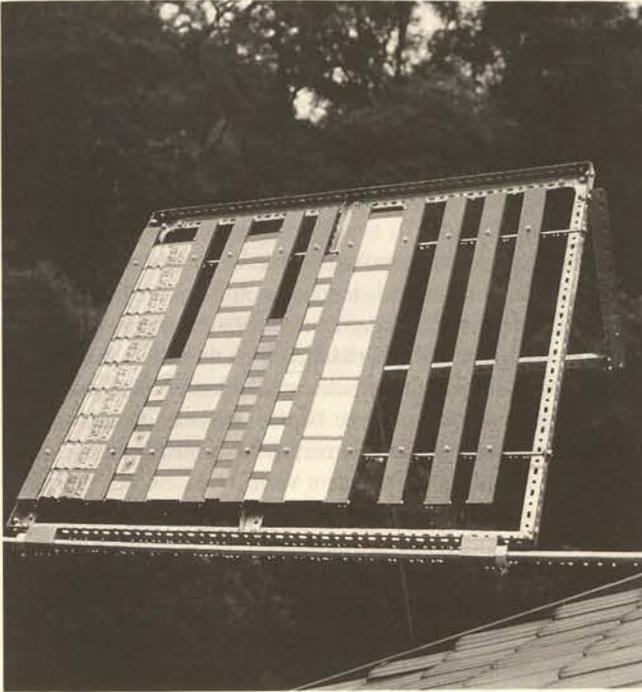


Abb. 1. Freilandexposition von Bronzeplatten in Bronnbach

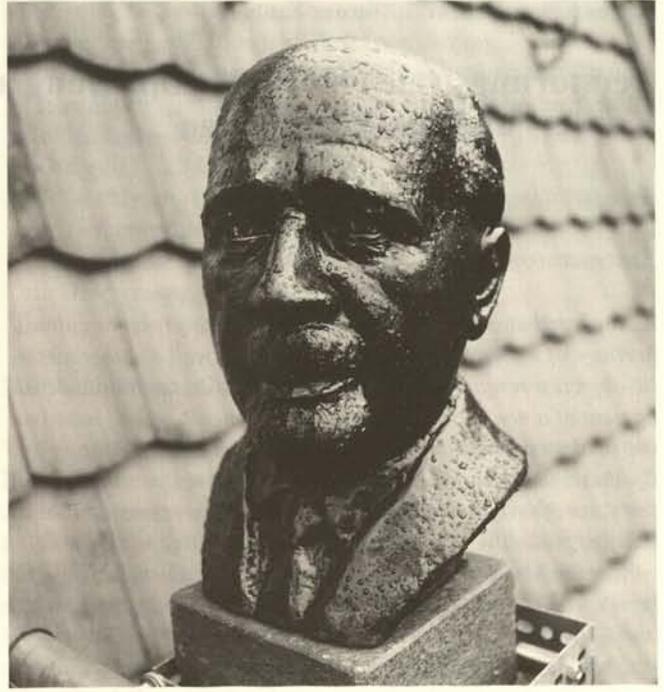


Abb. 2. Freilandexposition einer beschichteten Bronzebüste in Bronnbach

(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: *Restauro* 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: *Restauro*, 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 DIESS. (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 ORMOCERe*, 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 DIESS., *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 DIESS., *Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation*, in: *Journal of Sol-Gel-Science and Technology*, 8, 1997, S. 1071-1075
- 14 DISS., *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 DISS., *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 Haftfestigkeit*, 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

## 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-Analysemethoden 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-Projekts<sup>1</sup>, 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:  $^{16}\text{O}(\text{d,p})^{17}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}(\text{p,p}'\gamma)^{32}\text{S}$ .
- 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.<sup>2</sup> 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 Bindungsenergielagen, 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 Scofield<sup>3</sup> 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

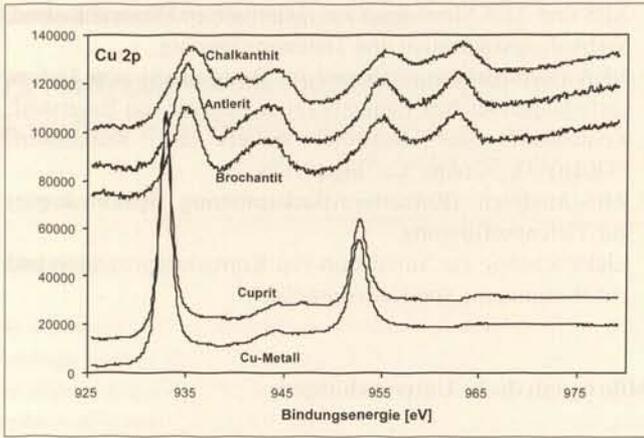


Abb. 1. Typische Cu 2p XPS-Spektren des Cu-Substrats und der Patinaverbindungen; das Cu 2p Spektrum des RG5 Substrats ist identisch mit dem von reinem Cu

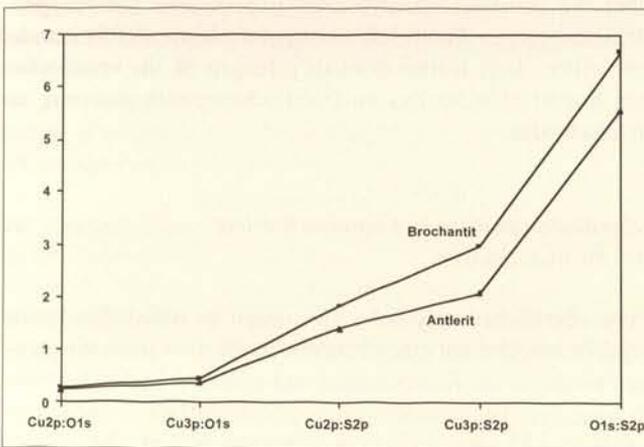
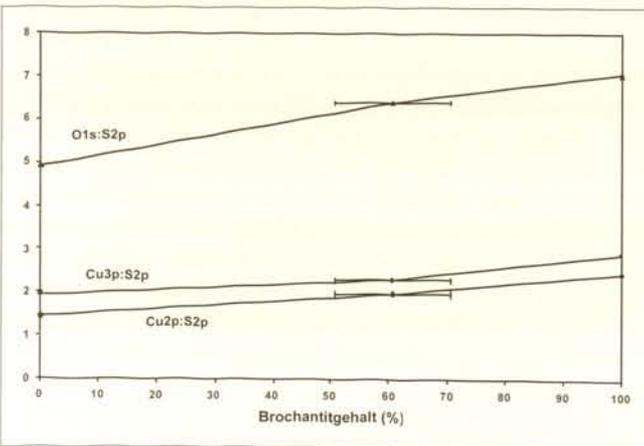


Abb. 2. Experimentelle Atomverhältnisse für Antlerit- und Brochantit-Pulverproben

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.<sup>4</sup> 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 Patinaprobe

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

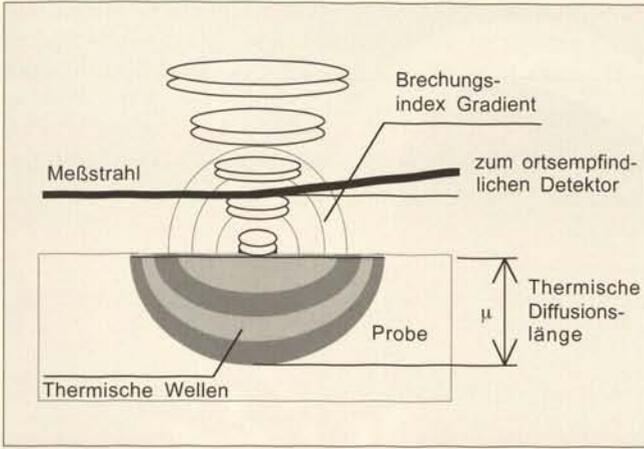


Abb. 4. Prinzip der photothermischen Ablenkungs-Spektroskopie

Abb. 5. Schematische Darstellung des photoakustischen Effekts

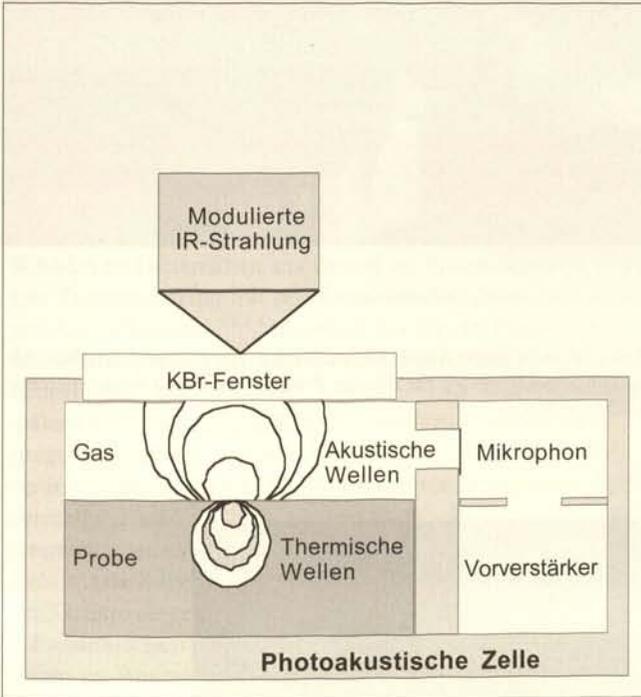
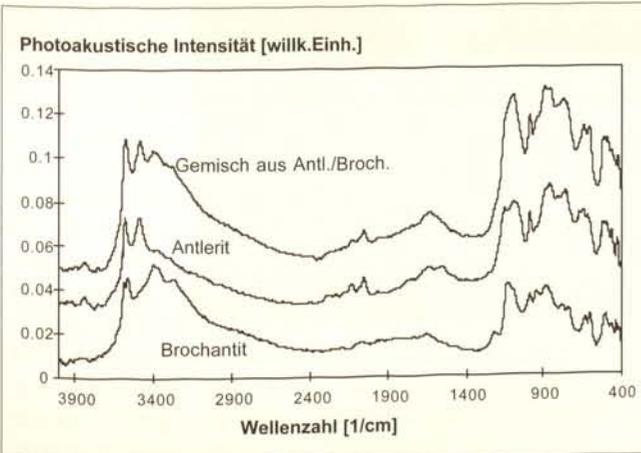


Abb. 6. PAS Spektren von künstlichem Brochantit, Antlerit und einer Mischung von beiden



( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ) 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  $\text{SO}_4$ -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.

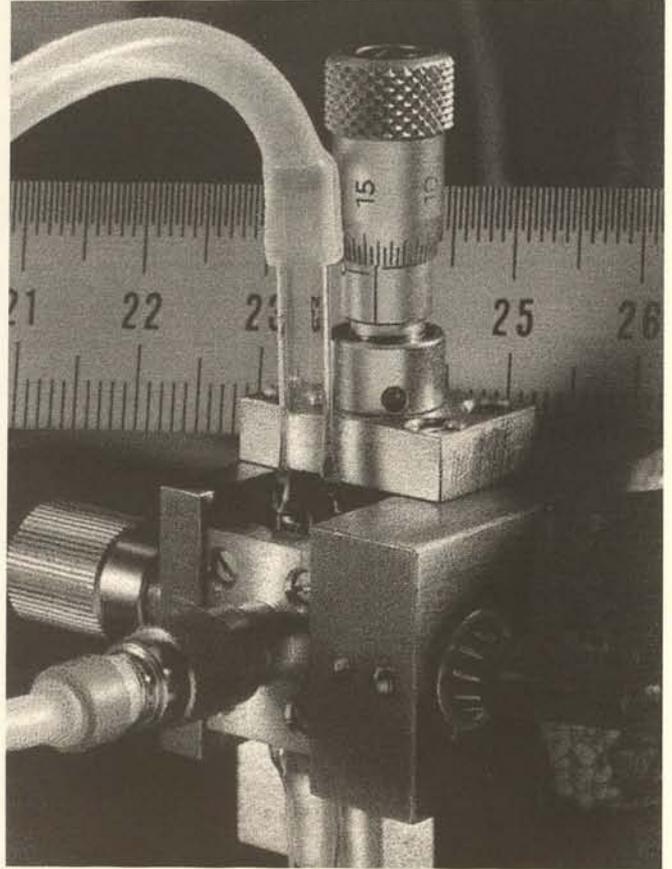
Weiterhin ist nach Fertigstellung und Test der photothermischen/photoakustischen Meßköpfe eine vom Stromnetz unabhängige und leicht transportable Elektronik einschließlich Datenerfassung und -auswertung zu entwickeln, so daß ein Einsatz der Geräte vor Ort möglich wird. Gegebenenfalls ist auch eine Kombination 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 ACHE, 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 ACHE, Corrosion Science 37, 1995, S. 741



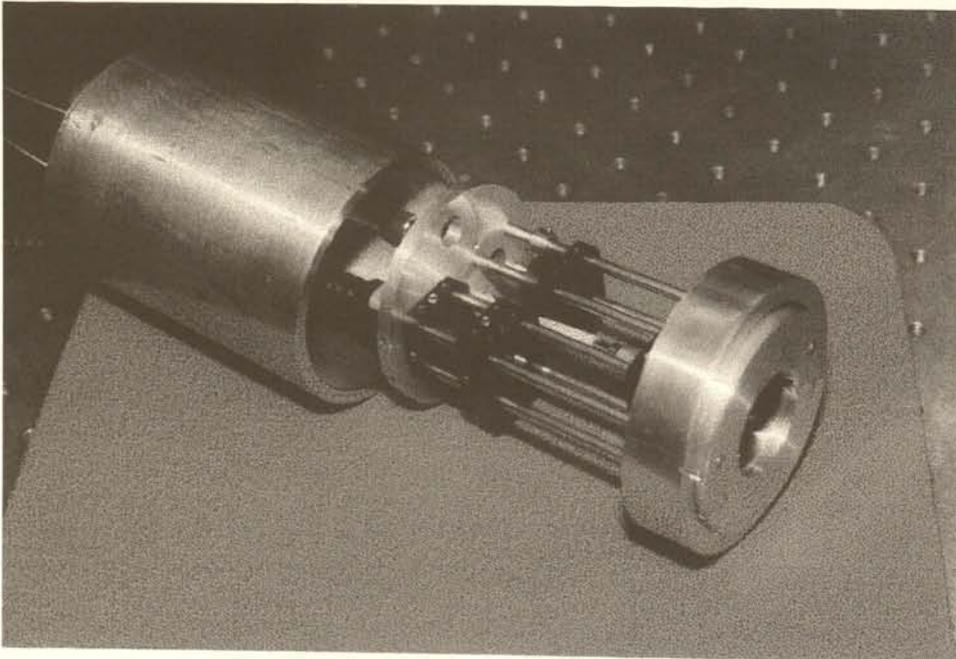
7a

## Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Autor

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

7b



# Arbeiten des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Zusammenhang mit Restaurierungen von Denkmälern aus Bronze in Bayern und Sachsen

## Abstract

*The environmental conditions in Eastern Germany, especially in the regions of Sachsen and Sachsen-Anhalt have been among the worst in the world for several decades. Bronze monuments have primarily suffered from the extreme atmospheric sulfur dioxide concentrations. It is explained in the paper that for instance the Herzog Heinrich Memorial situated in Marienberg (in Sachsen, Eastern Germany) shows a corrosion behaviour which differs from moderately polluted regions qualitatively and quantitatively. The chemical situation in pitting corrosion areas is characterized by elevated concentrations of water soluble copper ions and a slightly acidic condition. As a consequence the formation of passivating insoluble basic copper sulfates like brochantite and antlerite is hindered and the corrosion rate is increased.*

## Das Forschungsprojekt

Schäden an Denkmälern aus Bronze im Freien stehen in direktem Zusammenhang mit den Umweltbedingungen am jeweiligen Aufstellungsort.<sup>1 2 3 4</sup> Innerhalb des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Vorhabens „Konservierung von Bronze und Galvanoplastik“ sollen an einer Reihe von Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt beispielhafte Restaurierungen ausgeführt werden. Publikationen und Fortbildungsveranstaltungen werden das öffentliche Interesse an der Aufgabenstellung stärken. Insbesondere mittelständischen Restauratorenbetrieben soll die Möglichkeit zur Einarbeitung in die speziellen Arbeitstechniken bzw. zur Vertiefung bereits vorhandener Kenntnisse geboten werden.

Es handelt sich um ein Verbundprojekt. Die Restaurierungsarbeiten an Bronzen und Galvanoplastiken erfolgen in Sachsen und Sachsen-Anhalt durch Restaurierungsfirmen unter Aufsicht des jeweils zuständigen Denkmalamtes. Restaurierungsbegleitende Analysen und Spezialuntersuchungen besorgt das Bayerische Landesamt für Denkmalpflege.

Für jedes zur Restaurierung vorgesehene Denkmal müssen folgende Arbeitsschritte geleistet werden: Archivrecherchen, Aufstellung des Untersuchungsprogrammes, Analysen, Vorzustandsbericht, Beschluß des Restaurierungskonzeptes, Diskussion von Restaurierungsalternativen z. B. anhand von Musterflächen, Restaurierung, Restaurierungsbericht.

Zeitlich parallel zu den auf konkrete Denkmäler bezogenen Aufgabenstellungen werden die grundlegenden Arbeitsmethoden durch eigene Entwicklungen sowie durch Austausch mit anderen Forschungsprojekten ständig überprüft und optimiert. Als Beispiele seien genannt: 3D-Rauhigkeitsmessung zur Quantifizierung des Korrosionsschadens auf der Basis von Oberflächenabformungen, Dokumentation mit Hilfe von Laservermessung und dreidimensionaler Bildverarbeitung, vergleichende Gegenüberstellung von Schutzüberzügen auf unterschiedlicher chemischer Basis usw.

Erfahrungsaustausch, Diskussion, Fortbildung und Weiterverbreitung der Ergebnisse erfolgen in erster Linie über Projektbesprechungen in halbjährlichem Abstand, Werkstattaufenthalte, Ortstermine, Vortragsveranstaltungen, Referate bei Seminaren und über Publikationen.

## Die Umweltsituation in Ost- und West-Deutschland

Der Beitrag von Fitz in diesem Arbeitsheft befaßt sich ausführlich mit der Entwicklung der Luftqualität in Ost- und West-Deutschland. Das in Westdeutschland über Jahrzehnte wegen seiner verschmutzten Luft geschmähte Ruhrgebiet (Farbtafel X.1) fällt in der Flächenkartierung der Jahresmittelwerte für Schwefeldioxid zum Jahr 1990 kaum auf. Hingegen weisen die großen, rot eingezeichneten Flächenbereiche in Sachsen und Sachsen-Anhalt auf Schwefeldioxidanteile von über  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mit Spitzenwerten von mehr als  $175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , hin. Zum Vergleich: Der vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz in München für das Jahr 1996 publizierte Jahresmittelwert an Schwefeldioxid<sup>5</sup> liegt bei  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , der im UN/ECE-Materialexpositionsprogramm mit 39 verschiedenen Standorten ermittelte Maximalwert (von allen Expositionsstandorten und allen Jahresmittelwerten zwischen 1987 und 1995) beträgt  $89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Anhand der Meßwerte der Stadt Leipzig (Tab. 1) läßt sich abschätzen, wie groß die zeitweilige Schwefeldioxidbelastung der Denkmäler in dieser Region gewesen sein muß. Besonders eindrucksvoll und erfreulich ist die Verringerung der Schwefeldioxidbelastung auf 20% im Vergleich zu 1992. Die leicht gegenläufige Tendenz beim Stickstoffdioxid ist bedauerlich, spielt jedoch bei der Bronzekorrosion so gut wie keine Rolle. Sie dürfte auf den zunehmenden Kraftfahrzeugverkehr zurückzuführen sein.

Jahr	SO <sub>2</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	NO <sub>2</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	O <sub>3</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
1992	108	33	24
1993	79	36	26
1994	43	36	35
1995	34	48	30
1996	23	48	35

Tab. 1<sup>6</sup>. Jahresmittelwerte von Luftschadstoffen, Station Leipzig Hbf. (Mitte)

Für die Städte Leipzig, Halle und Bitterfeld werden für die Zeit vor 1990 in der wissenschaftlichen Literatur sogar Schwefeldioxid-Durchschnittswerte von mehr als  $375 \mu\text{g}/\text{m}^3$  angegeben.<sup>7</sup> Diese erreichen bereits eine Größenordnung, die ansonsten bei der experimentellen, künstlich beschleunigten Schadgasbewitterung zum Einsatz kommt. So führte z. B. Strandberg

quasi zeitraffende Schadgasbewitterungsversuche mit Schwefeldioxidkonzentrationen von rund 500 ppb (gleichbedeutend mit  $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) und 69 ppb (gleichbedeutend mit  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aus.<sup>8</sup> Zumindest die Versuche bei einer Schwefeldioxidkonzentration von 69 ppb hätten demnach 1990 in Leipzig auch ohne Bewitterungskammer, ganz einfach im Freien stattfinden können.

## Untersuchungen an Denkmälern

In diesem Artikel soll – als kleiner Ausschnitt aus dem Projekt – ein besonders auffälliges Korrosionsphänomen analysiert und diskutiert werden.

Bereits bei der Besichtigung des Leipziger Mendebraunens waren tiefe Korrosionsgruben (Farbtafel X.2) aufgefallen, die durch Alter und Material des Denkmals allein kaum zu erklären sein dürften und sich von den typischen, z. B. auch in Süddeutschland vorgefundenen, Korrosionserscheinungen an Bronzen im Freien deutlich unterscheiden. Aussagen von Restauratoren belegen, daß derartige tiefe Korrosionsgruben in Ostdeutschland häufiger auftreten.<sup>9</sup> Als besonders markantes Beispiel wurde das Herzog-Heinrich-Monument in Marienberg genannt. Es lag deshalb nahe, das Phänomen an diesem Denkmal eingehender zu untersuchen.

Das Herzog-Heinrich-Monument<sup>10</sup> in Marienberg (Sachsen) zeigt die erwähnten Lochfraßschäden in großem Umfang (Abb. 1), wobei sich die Schäden nicht auf bekannt anfällige, abgeschattete Flächenbereiche (unter Gewandfalten etc.) beschränken, sondern auch in den Senkrechten, wie z. B. vorn an den Oberschenkeln zu konstatieren sind.

Die Legierungszusammensetzung des Denkmals wurde anhand von 17 Bohrspaltenproben im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege<sup>11</sup> analysiert und ergab Durchschnittswerte von 92,5% Kupfer und 7% Zinn. Blei und Zink fehlen völlig (0,01% und weniger). Die Legierung erfüllt somit die Bedingungen<sup>12</sup>, die von Seiten der Chemiker im 19. Jahrhundert zur Erzielung der „edlen Patina antiker Bildwerke“ gefordert wurden und zählt auch gemäß der Klassifikation nach Dies zu den gegenüber feuchtem Schwefeldioxid eher widerstandsfähigen Zinnbronzen.<sup>13</sup> Es besteht deshalb kein Anlaß, die Ursache der gravierenden Schäden durch die chemische Elementzusammensetzung der Zinnbronze zu erklären.

Zur Untersuchung der auf der Oberfläche des Herzog-Heinrich-Denkmals vorliegenden Korrosionsprodukte wurden im März 1997 neben Proben von der Legierung folgende Schabeproben mit Hilfe eines Skalpellens entnommen (Tab. 2).

Die Schabeproben wurden soweit möglich in der Röntgendiffraktometrie untersucht.<sup>14</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Lediglich bei Probe Nr. 13 lag nicht genügend Substanz zur diffraktometrischen Untersuchung vor. In der Tabelle wurden die Ergebnisse von den augenscheinlich von starkem Lochfraß betroffenen Bereichen grau unterlegt dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Korrosion hier nicht nur quantitativ, sondern auch chemisch qualitativ von den übrigen, weniger stark angegriffenen Bereichen unterscheidet. Das bei den Untersuchungen des Autors in Bayern bislang noch nicht festgestellte, in der Dissertation von Strandberg beschriebene Korrosionsprodukt  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (annähernd identisch mit PDF 41-0007,  $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) wurde nur in den von Lochfraß besonders betroffenen Bereichen identifiziert, während der in der Korrosionsliteratur vielfach erwähnte Antle-



Abb. 1. Marienberg, Detail vom Herzog-Heinrich-Monument: Extreme Korrosionsschäden (Lochfraß)

rit in der Tabelle eine Art Mittelstellung einzunehmen scheint. Brochantit, das schwefelärmste der im Freien vorkommenden basischen Kupfersulfate, findet sich in erster Linie in den von der Lochfraßkorrosion nicht betroffenen Flächenbereichen (Tab. 3).

Für die ionenchromatographische Untersuchung der Korrosionsproduktproben stehen zwei gängige Untersuchungstechniken zur Verfügung: Beim *ammoniakalischen Aufschluß*<sup>16</sup> der Proben gehen praktisch alle Korrosionsprodukte, auch die wasserunlöslichen Sulfate, in Lösung. Man erhält auf diese Weise die Gesamtmenge der wichtigsten Anionen in der Probe einschließlich der Gesamtmenge an Sulfat.

Beim *wässrigen Extrakt*<sup>17</sup> geht ein wesentlich geringerer Teil der Proben in Lösung. Wegen der erhöhten chemischen Verfügbarkeit und dem Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit des Wasserfilms auf der Oberfläche muß allerdings den wasserlöslichen Substanzen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Die beiden Aufschlußmethoden liefern einander ergänzende Ergebnisse. Im vorliegenden Fall war es wegen der verhältnismäßig großen Menge an Korrosionsprodukt möglich, die Proben sowohl nach ammoniakalischem Aufschluß als auch nach wässrigem Extrakt ionenchromatographisch zu analysieren.

Die Ergebnisse vom ammoniakalischen Aufschluß belegen, daß in der Gesamtmenge der Korrosionsprodukte die Sulfate mit typischen Massenanteilen von 15 bis 20% dominieren, während andere Anionen von untergeordneter Bedeutung sind (Abb. 2). Abbildung 3 zeigt ebenfalls die Ergebnisse des ammo-

Probennummer	Beschreibung	Lokation
MHH 13	Schwarze Ablaufspuren, sehr hart	Nordseite, Sockel „Felsen“, Mitte
MHH 14	Dunkelgrau, wie Probe MHH 13	wie MHH 13, etwas östlich
MHH 18	Grün, Scholle, Pusteln	Herzog, linker Arm, Armbeuge und Ellenbogen
MHH 19	Hellgrüner Bereich	wie MHH 13
MHH 20	Schwarz-grüne Kruste (innen grün, außen schwarz)	Herzog, rechtes Bein, Kniehöhe innen am Ende des Waffenrocks
MHH 21	Schwarz-grüne Kruste (innen grün, außen schwarz)	Herzog, linkes Bein, Oberschenkel Rückseite, schwarz-grüne Kruste
MHH 22	Dunkelgrüne und schwarze Schollen	wie MHH 20, Unterkante im regen-geschützten Bereich
MHH 23	Hellgrün, sehr harter Untergrund, pudrig	Nähe MHH 18
MHH 24	Dunkelgrau, sehr harter Untergrund, pudrig	Nähe MHH 18

Tab. 2. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Schabeproben von den aufliegenden Schichten, Proben aus von Lochfraß betroffenen Bereichen sind in der Tabelle grau unterlegt

Probe Nr.	Brochantit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	Strandbergit <sup>15</sup> $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Cuprit $\text{Cu}_2\text{O}$	Cassiterit $\text{SnO}_2$
MHH 13	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
MHH 14	X				
MHH 19	X				X
MHH 23	X	(X)		(X)	
MHH 24	X	X			
MHH 18		X	X	(X)	
MHH 20		X	X		
MHH 21		X	X		
MHH 22		X			

Tab. 3. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie (XRD), Proben aus von Lochfraß betroffenen Bereichen sind grau unterlegt (n. n. = nicht nachweisbar, zu geringe Probenmenge)

Eigenschaft	Normale Oberflächenkorrosion	Lochfraßsituation
pH Wert <sup>18</sup>	> 5,5	5 bis 5,5
In Ammoniak lösl. Sulfat (%)	15 bis 20	15 bis 20
Wasserlösliches Sulfat (%)	1,1	1,5
Wasserlösliches Oxalat (%)	0,00	0,24
Wasserlösliches Kupfer (%)	0,12	2,0
Wasserlösliches Chlorid (%)	0,02	0,12
Wasserlösliches Nitrat (%)	0,03	0,21
Wasserlösliches Fluorid (%)	0,00	0,02
Phosphat, Gesamtmenge (%)	1,10	0,00

Tab. 4. Herzog-Heinrich-Monument, Marienberg; Zusammenfassung charakteristischer Eigenschaften von Bereichen mit und ohne Lochfraß

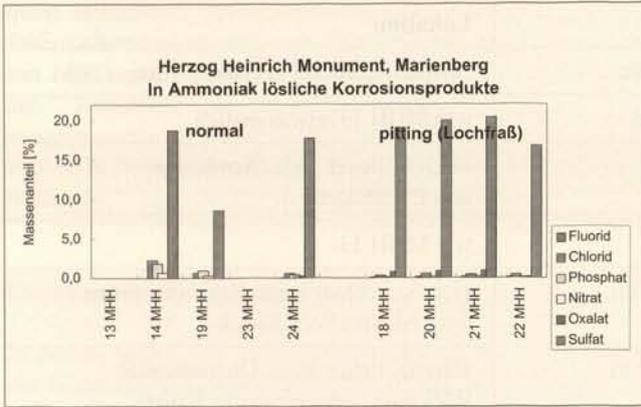


Abb. 2. Marienberg, Herzog Heinrich-Monument; ammoniakalisch aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht, Analyse durch Ionenchromatographie; Sulfate sind die vorherrschenden Anionen

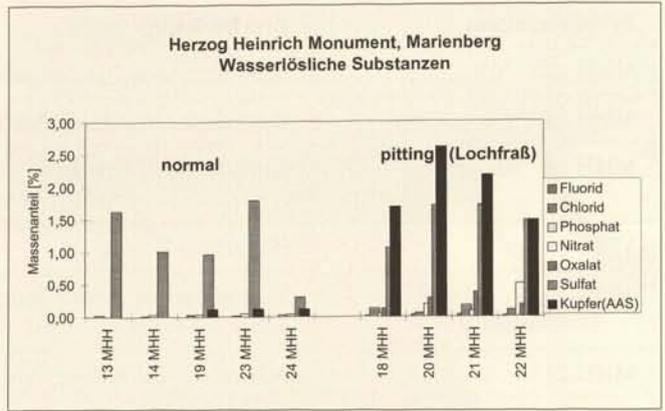


Abb. 4. Wässrig aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht; Analyse der Anionen durch Ionenchromatographie, Analyse des Kupfers durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

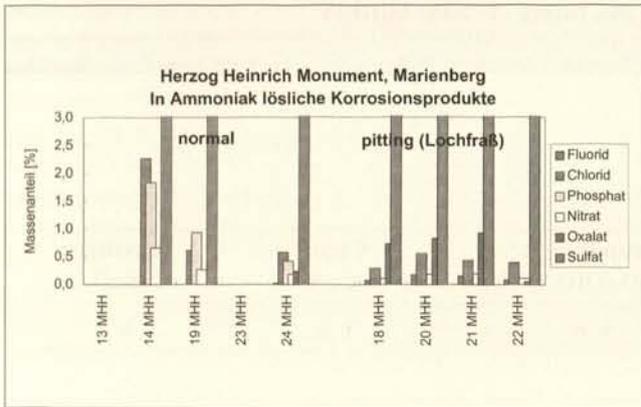


Abb. 3. Marienberg, Herzog Heinrich-Monument; ammoniakalisch aufgeschlossene Proben von der Korrosionsschicht, Analyse durch Ionenchromatographie

niakalischen Aufschlusses, allerdings wurde die Ordinate zur besseren Auflösung der übrigen Anionen gestreckt. Demnach kommen Fluorid, Nitrat und Chlorid in allen Proben vor, Phosphat nur in den Flächenbereichen ohne Lochfraß, Oxalat nur in den Flächenbereichen mit Lochfraß. Beim wässrigen Aufschluß (Abb. 4) ist in der Lochfraßsituation eine leichte Anreicherung sämtlicher Anionen (mit Ausnahme von Phosphat) festzustellen.

### Gegenüberstellung der unterschiedlichen Korrosionsformen

Die Befunde von Flächenbereichen mit und ohne Lochfraß wurden der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 4 zusammengefaßt.

### Diskussion

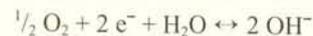
Das Fehlen von Phosphat in den von Lochfraß betroffenen Bereichen (Tab. 4) dürfte durch die Schwerlöslichkeit der in Frage kommenden Phosphate bedingt sein. Die Phosphate werden üblicherweise mit dem Straßentaub angetragen und – genau wie eisenhaltiger Staub – bevorzugt in die äußeren Bereiche der Korrosionsschicht eingebaut.<sup>19</sup> Oxalat hingegen findet sich bevorzugt in den Korrosionsgruben, weil sich Mikroorganismen

hier wegen der gleichmäßigeren Feuchte besser halten und vermehren können.

Bereits anhand Tabelle 5 mit den stöchiometrischen Verhältnissen der hier interessierenden Kupfersulfate wird deutlich, daß es eine Abstufung der Kupfersulfate gibt, die vom Brochantit (schwefelarm, alkalisch) bis zum normalen Kupfersulfat (schwefelreich, neutral) reicht. Unter den in Mitteleuropa vorherrschenden Bedingungen finden sich in erster Linie die schwefelärmeren Korrosionsprodukte Brochantit und Antlerit, wobei die Interpretation im Hinblick auf die Umweltbelastung z. T. erschwert ist, weil sich der Antlerit – unabhängig von der Schadstoffbelastung – auch unter ganz bestimmten Beregnungsbedingungen, z. B. an Wasserablaufkanten (mit erhöhter Gipskonzentration) vorrangig bilden kann.

In Ost-Deutschland wurde das noch schwefelreichere Basische Kupfersulfat  $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  gefunden. Unter extremen Bedingungen, z. B. in einer Bewitterungskammer mit Schwefeldioxidkonzentrationen in der Größenordnung von  $10.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wird quasi als ärgstes Korrosionsprodukt, auch Kupfersulfat gebildet werden.

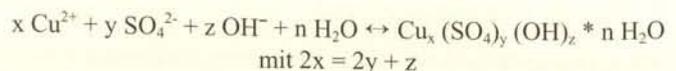
Zum besseren Verständnis der Befunde soll das einfachstmögliche chemische Modell für das in einer Lochfraßgrube auftretende elektrochemische Lokalelement verwendet werden (Farbtafel X.3). Die kathodische Teilreaktion des Lokalelementes, gleichbedeutend mit einer Reduktion des elementaren Sauerstoffs zu Hydroxid, benötigt Sauerstoff und Wasser:



Sie läuft deshalb vorrangig an der Oberfläche der Bronze, d. h. nicht im Inneren der Korrosionsgruben ab. Da der Lochfraß und mit ihm der Materialabtrag an Kupfer in der Tiefe stattfinden, muß die anodische Teilreaktion, gleichbedeutend mit der Oxidation von Kupfer, auch dort passieren:



Falls gleichzeitig gelöste Kupfer-, Hydroxid- und Sulfat-Ionen in der Korrosionsgrube vorhanden sind, bilden sich sofort schwerlösliche, basische Kupfersulfate, wie z. B. Antlerit oder Brochantit, die als grüner Niederschlag ausfallen (Farbtafel X.4):



Verbindung	Chemische Formel	Hydroxid / Kupfer	Sulfat / Kupfer
Brochantit	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	1.50	0.25
Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	1.33	0.33
Strandbergit <sup>20</sup>	$\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$	1.20	0,40
Basisches Kupfersulfat <sup>21</sup>	$\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 * 5 \text{H}_2\text{O}$	1.20	0.40
Kupfersulfat	$\text{CuSO}_4 * 5 \text{H}_2\text{O}$	0.00	1.00

Tab. 5. Stöchiometrische Verhältnisse der diskutierten Kupfersulfate

In den Analysen des Korrosionsgrubenhinhalts wurden neben löslichen Sulfat-Ionen ausnahmsweise auch lösliche Kupferionen gefunden (Tab. 4, grau unterlegt). Die lokale Hydroxidkonzentration entzieht sich der direkten Bestimmung. Als charakteristisches schwerlösliches Korrosionsprodukt wurde das basische Kupfersulfat  $\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$ , das Sulfat mit dem geringsten Hydroxidgehalt unter den schwerlöslichen Kupfersulfaten, ermittelt. Es kann deshalb angenommen werden, daß nur wenig Hydroxid in den Korrosionsgruben vorhanden ist, so daß sich – wenn überhaupt – nur ein Korrosionsprodukt mit dem niedrigsten Hydroxidgehalt bilden kann. Dieser Mangel an Hydroxidionen ist gleichbedeutend mit einem Überschuß an Protonen, d. h. mit einem chemisch sauren Zustand, der letztendlich auf die hohe atmosphärische Schwefeldioxidkonzentration zurückzuführen ist: Die in der kathodischen Teilreaktion entstandenen, alkalischen Hydroxidionen werden durch saure Atmosphäriken an der Bronzeoberfläche neutralisiert, noch bevor sie sich in den Lochfraßgruben mit anderen Ionen zu stabilen Korrosionsprodukten umsetzen könnten.

Die chemischen Verhältnisse beim Herzog-Heinrich-Monument in Marienberg sind demnach derart ungünstig, daß sogar die andernorts noch mögliche, etwas korrosionshemmende Deckschichtbildung durch schwerlösliche, basische Kupfersulfate beeinträchtigt wird. Die Korrosion kann in den überdies gut feuchtespeichernden und salzhaltigen Kavernen deshalb direkt am Metall angreifen.

### Danksagung

Der Großteil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde von meinen Kollegen Stefan Simon, Therezia Koci, Elke Assfalg und Christian Gruber erarbeitet und ausgewertet. Die Landesdenkmalämter in Sachsen-Anhalt und Sachsen haben die Arbeiten organisatorisch und fachlich tatkräftig unterstützt. Mein besonderer Dank gilt Frau Annegret Michel und Frau Birgit Meißner vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen und Herrn Helmut Materna vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen-Anhalt. Das Vorhaben wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (Förderkennziffer 05491).

### Abbildungsnachweis:

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE: Abb. 1-4; Farbtafel X.1, 2 (Verfasser); Farbtafel X.3 (Christian Gruber); Farbtafel X.4 (Elke Assfalg)

### Literatur und Anmerkungen

- BRUNO STÖCKLE/STEPHAN FITZ et al., *Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze im Rahmen des UN/ECE-Expositionsprogramms. Zwischenbericht nach vierjähriger Bewitterung*, in: Werkstoffe und Korrosion, 44, 1993, S. 48-56.
- HELENA STRANDBERG, *Perspectives on Bronze Sculpture Conservation*, Dissertation, Universität Göteborg 1997.
- JOSEF RIEDERER, *Korrosionsschäden an Bronzeplastiken*, in: Werkstoffe und Korrosion, 23, 1972, S. 1097-1100.
- BERNHARD PICHLER/ALFRED VENDL, *EUREKA-Projekt EURO CARE COPAL EU 316*, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, 6-8, 1989-91, S. 216-276.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (Hrsg.), *Lufthygienischer Jahresbericht 1996*, München 1997, S. 52.
- Stadt Leipzig, Amt für Umweltschutz, Abt. Umweltvorsorge; übermittelt von Frau Restauratorin Annegret Michel, Landesamt für Denkmalpflege Sachsen.
- DANIEL CHARLES, *East German environment comes into the light*, in: Science, 247, 1990, S. 274-276.
- STRANDBERG (wie Anm. 2), S. 37.
- Mündliche Mitteilung der Metallrestauratoren Wolfgang Conrad und Ulrich Sieblist.
- Das Denkmal für Herzog Heinrich den Frommen wurde von Offermann entworfen, von Gladenbeck gegossen und im Jahr 1900 enthüllt.
- Die Analysen wurden von Frau Therezia Koci und Herrn Stefan Simon durchgeführt.
- HERMANN MAERTENS, *Die Deutschen Bildsäulen-Denkmale des 19. Jahrhunderts*, Stuttgart 1892, S. 38.
- KURT DIES, *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Berlin 1967, S. 561.
- Es wurde ein Philips PW1800 Röntgendiffraktometer mit den im Routinebetrieb üblichen Einstellungen verwendet.
- HELENA STRANDBERG, *Structure of  $\text{Cu}_{2.5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 * 2 \text{H}_2\text{O}$ : a Novel Corrosion Product*, in: Acta Chemica Scandinavica 49, 1995, S. 5-10.
- 10 mg der Probe werden im Ultraschallbad 20 Minuten lang mit  $1 \text{ cm}^3$  16%  $\text{NH}_3$  behandelt.
- Die Proben werden fein zerrieben und nach kräftigem Umrühren 30 Minuten in destilliertem Wasser stehengelassen.
- Messung mit Neutralbereichs-Indikatorpapier nach Verrühren mit einem kleinen Tropfen destillierten Wassers.
- MARTIN MACH/ULRIKE REINHARDT/ROLF SNETHLAGE, *Elementverteilungsbilder von Querschnitten durch Bronze- und Kupferpatina von Objekten im Freien*, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, Bd. 4/5, 1987/88, S. 214-219.
- STRANDBERG (wie Anm. 15).
- PDF 41-0007.

## 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 corrodibility: 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-

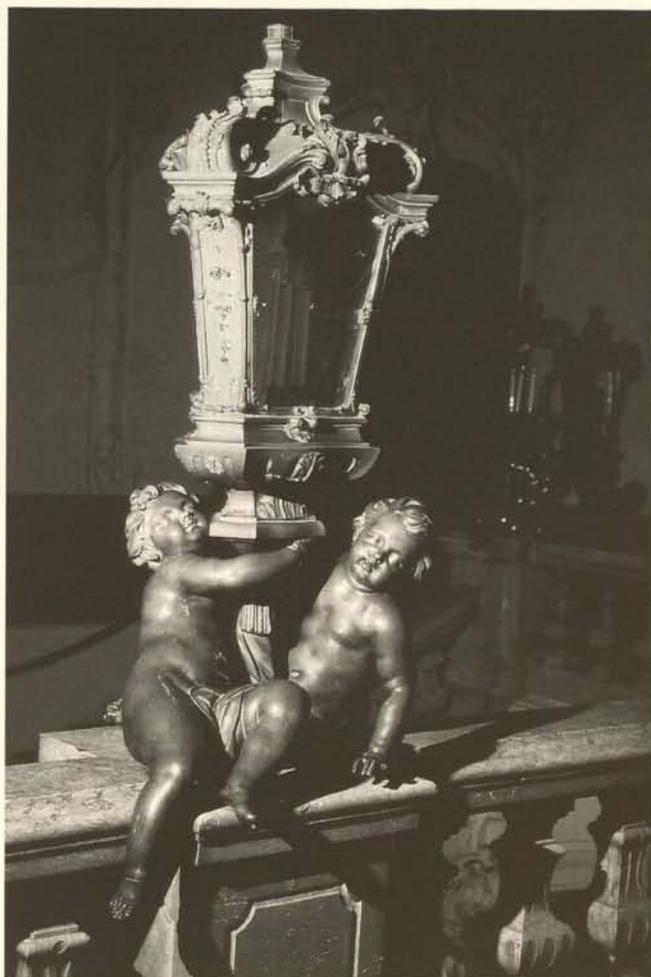


Abb. 1. Passau, Neue Bischöfliche Residenz (1768), Leuchter im Treppenhaus; Blei-Zinnguß, hervorragend erhaltene Metalloberfläche ohne beeinträchtigende Korrosionserscheinungen; Höhe des Leuchters ca. 1,50 m

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 vor<sup>1</sup>.

Rasterelektronenmikroskopische Elementverteilungsbilder zeigten eine Verarmung der Hartbleioberfläche unter der rotbraunen Bleidioxidkorrosion an Antimon und Zinn. Bis 10  $\mu$  unter der Oberfläche wurde kein Antimon, bis 20  $\mu$  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.<sup>1</sup> 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 Antimongehalt 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,<sup>2</sup> so kristallisierten sich die elektrolytische Reduktion, Abbeizung mit nachfolgender künstlicher Patinierung sowie das Aufbringen neuer Ölfassungen nach Befund als vielversprechendste Konservierungsmethoden der Oberfläche heraus.<sup>3,4,5</sup> 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.<sup>6</sup> 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 Wachsconservierung wurde an einer verkupferten Hartbleifigur im Zuständigkeitsbereich des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege praktiziert (Kruzifix Friedhof Mitwitz, Ofr.<sup>7</sup>) 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“.<sup>7</sup>

### III. Denkmäler aus Zinn

Bei Zinndenkmälern, die im Einflusbereich 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 größerflächigem 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

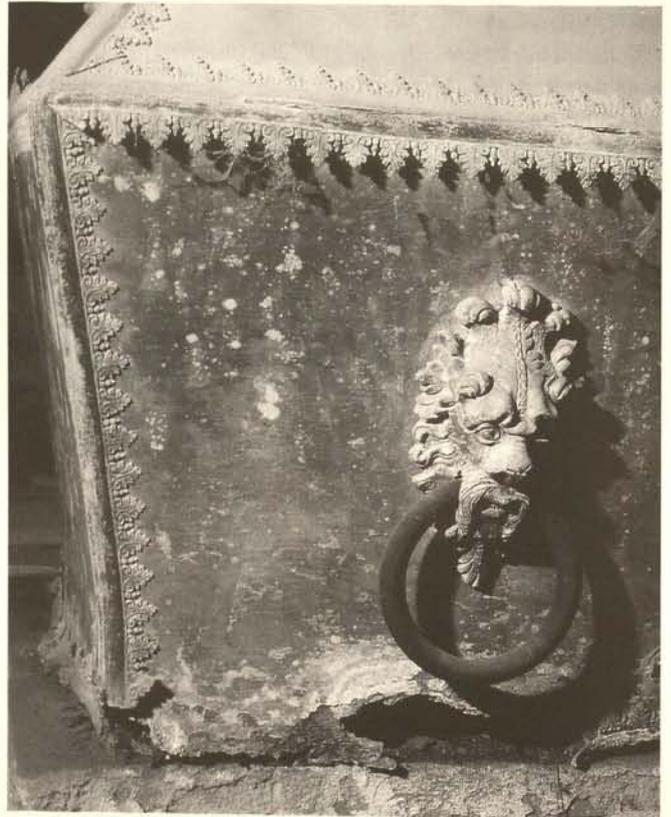




Abb. 4. Schloß Pillnitz, Kunstgewerbemuseum Dresden, Zinnfigur Hl. Nepomuk (1641); hervorragend erhaltene Metalloberfläche ohne beeinträchtigende Korrosionserscheinungen; Höhe der Figur ca. 1 m

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.<sup>1,8</sup> 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 Wannen und an den

Bodenblechen (Abb. 3: Sarkophag Nr. 6, Kirchengruft von St. Michael, Sulzbürg, Opf.; 1658<sup>8</sup>). 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.<sup>9</sup>) 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: Querschiff Ornament Chorgestühl, Pfarrkirche Aldersbach, Ndb.; 18. Jh.<sup>10</sup>). 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  $\beta$ -Zinn-Phase in die  $\alpha$ -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 metallzerstörenderen Wirkung dem Auftreten des  $\alpha$ -Zinns keineswegs nach. Eine primäre Bildung von  $\alpha$ -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.); Querschiff, 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

$\text{SnO}_2$ :	Zinndioxid (Cassiterit/Zinnstein); „stannic oxide“; weiße Farbe <i>P</i>
$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :	hydratisiertes Zinndioxid (Metazinnsäure)
$\text{SnO}$ :	Zinnoxid (Romarchit); „stannous oxide“; schwarze Farbe <i>P</i>
$5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	hydratisiertes Zinnoxid (Hydromarchit)
$\alpha$ -Zinn:	graues Zinn; graue Farbe; „Zinnpest“
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ :	Zinnhydroxid
$\text{SnS}$ :	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 Wachsaufrag 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.<sup>11-20</sup> 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 Gießbarkeit 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. Gießbarkeit, 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

antrophogen 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 Hohlgüsse sind die direkte Folge.

Für freibewitterte Figuren ist neben der Instandsetzung des Innengestells 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.<sup>21</sup> 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 multikristallin 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 /  $R_m$ : Bereich 10-70 N/mm<sup>2</sup>). Die verschiedenen Stadien der interkristallinen Korrosion lassen sich ausgezeichnet durch Schlibbilder 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 Schlibbe 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.<sup>22</sup> 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 Denkmalpraxis analysierten, insbesondere unter Freibewitterung auftretenden Korrosionsprodukte aufgelistet.

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

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

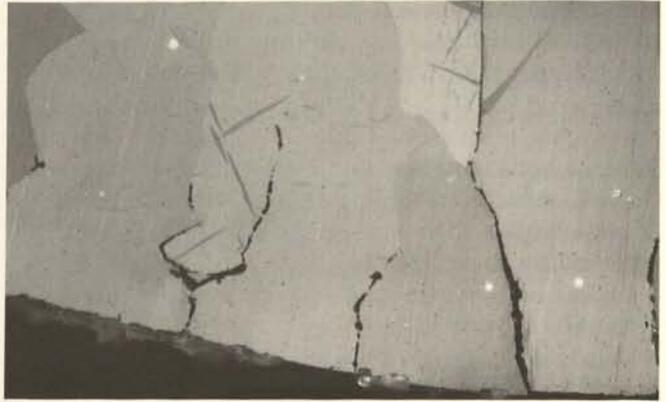
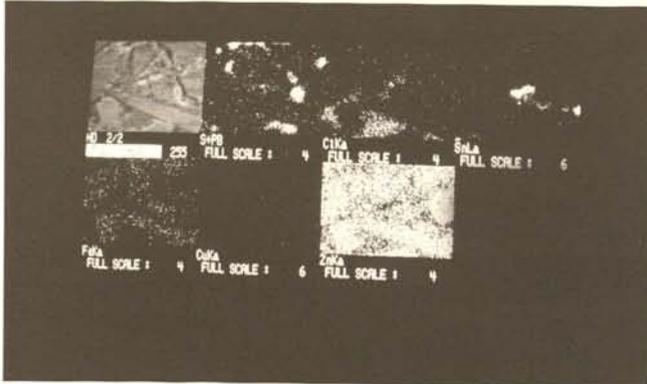


Abb. 9. Fein-zink, künstlich gealtert (31 Tage; 90 °C, 100% Luftfeuchte); Bildbreite 0.56 mm



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 (PbSO<sub>4</sub>) 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.<sup>23</sup> 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.<sup>24</sup> 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 Industriebatmosphäre ca. 10 µ pro Jahr<sup>25</sup>; bei angenommenen 20 Jahren Lebensdauer einer Beschichtung wähen 200 µ Materialverlust durch Strahlung also das tolerierbare Maximum. Werte wie dieser werden jedoch nur bei Verwendung von äußerst aggressiven, harten Strahlmitteln

wie Edeldorund 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 angewandeter Beschichtungssysteme auf verzinktem Stahl (Duplexsysteme) wurden publiziert.<sup>26</sup> 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.<sup>24</sup> Als Belastungsmethode wurde der sogenannte ΔT-Test angewendet.<sup>27</sup> Hierbei werden die beschichteten Probenplatten 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 <sup>1</sup>	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>1</sup>
BAW	Bürsten	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>1</sup>	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>1</sup>
SAL	Strahlen	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>1,2</sup>	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>2</sup>
BAL	Bürsten	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>1,2</sup>	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>2</sup>
SE	Strahlen	2-Komponenten-Epoxidharz <sup>3</sup>	2-Komponenten-Polyurethan
BE	Bürsten	2-Komponenten-Epoxidharz <sup>3</sup>	2-Komponenten-Polyurethan
SP	Strahlen	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend <sup>3,4</sup>	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend
BP	Bürsten	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend <sup>3,4</sup>	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend
SAWO	Strahlen	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>1</sup>	2 x Standöl
BAWO	Bürsten	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>1</sup>	2 x Standöl
SALO	Strahlen	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>1,2</sup>	2 x Standöl
BALO	Bürsten	Acrylat, lösemittelhaltig <sup>1,2</sup>	2 x Standöl
SEO	Strahlen	2-Komponenten-Epoxidharz <sup>3</sup>	2 x Standöl
BEO	Bürsten	2-Komponenten-Epoxidharz <sup>3</sup>	2 x Standöl
SPO	Strahlen	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend <sup>3,4</sup>	2 x Standöl
BPO	Bürsten	Polyurethan, luftfeuchtigkeitshärtend <sup>3,4</sup>	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.<sup>28</sup>

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  $\Delta T$ -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 <sup>1</sup>	Acrylat, wasserverdünnbar
SPA 48	Paraloid B-48 N (Butylacrylat-Methylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig <sup>2</sup>	Paraloid B-48 N, lösemittelhaltig <sup>2</sup>
SPA 67	Paraloid B-67 (Isobutylmethacrylat), lösemittelhaltig <sup>2</sup>	Paraloid B-67, lösemittelhaltig <sup>2</sup>
SPA 72	Paraloid B-72 (Methylacrylat-Ethylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig <sup>2</sup>	Paraloid B-72, lösemittelhaltig <sup>2</sup>
SZhE	Zinkstaubhaltiger Epoxidharzester, lösemittelhaltig <sup>3</sup>	Acrylat, wasserverdünnbar
SZE	Zinkstaub-Epoxidharzester, lösemittelhaltig <sup>3</sup>	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

Vorbehandlung: 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 (aliphat. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), lösemittelhaltig	SIKA 6630 RAL, lösemittelhaltig
SSIKDB	SIKA 6630 Primer (aliphat. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), Eisenglimmerzusatz, lösemittelhaltig	SIKA 6630 DB (aliphat. Urethan-Alkydharz mit Acrylatanteilen), lösemittelhaltig
SAuto	Etch-Primer-Autolackgrundierung; 2-Komponenten-Acrylat-Autolack, lösemittelhaltig <sup>1</sup>	2-Komponenten-Acrylat-Autolack, lösemittelhaltig
KAW	Acrylat, wasserverdünnbar <sup>2</sup>	Acrylat, wasserverdünnbar
KO	Standöl	Standöl
KPA 72	Paraloid B-72 (Methylacrylat-Ethylmethacrylat-Copolymer), lösemittelhaltig <sup>3</sup>	Paraloid B-72, lösemittelhaltig <sup>3</sup>
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 Shellsol

Vorbehandlung: 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 MPa (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  $\Delta T$ -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  $\Delta T$ -getesteten Beschichtungssysteme auf Zinkguß (Teil 3)

<i>Bindemittel</i> Acrylat: Benzotriazol Benzotriazol + Guanidincarbonat Cyclohexylamincarbonat $[R_4N]Hg_2Cl_5$ (R = Methyl- sowie Ethyl-) Dithiooxamide 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol (,Bismuthiol I' n-Butyl-Thioglycolat 6-Trihydroxyhexyl-Trithioglycolat
Incralac ( <i>Bindemittel</i> : Paraloid B44 + Benzotriazol)
Ardrox 3403 (Wachsähnliches <i>Bindemittel</i> + Inhibitor)

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  $\Delta T$ -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  $\Delta T$ -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.<sup>29</sup> 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 (Salznebelprühtest) und mittels den bereits beschriebenen Auswerteverfahren im Vergleich zu Referenzproben und relativ zueinander charakterisiert. Als Bindemittel kommt das im  $\Delta T$ -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 Kelvinsonde<sup>30</sup> bestimmt werden. Die Ergebnisse werden in Kürze publiziert.<sup>31</sup>

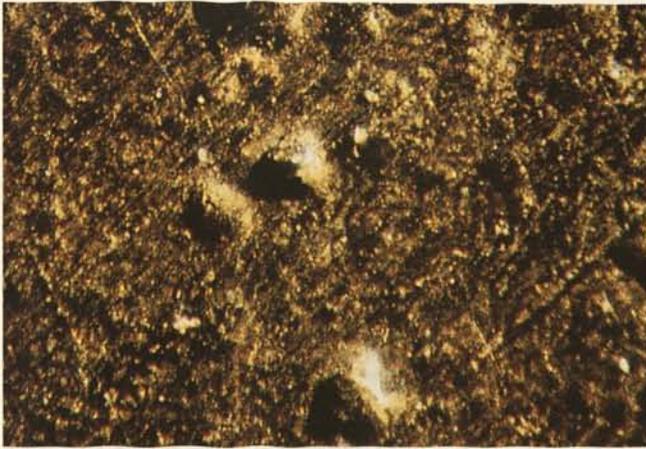
## VI. Literatur

- 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.

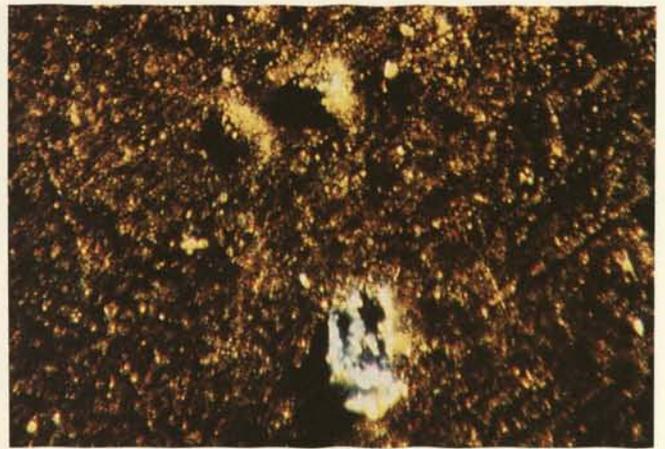
### Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Autor



△ 1

3 ▽



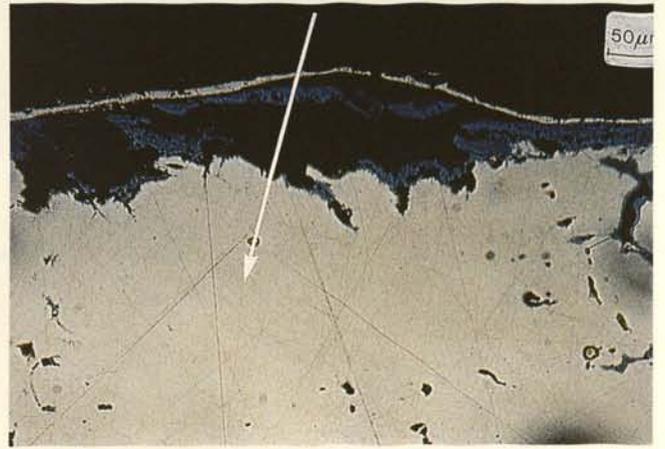
△ 2

4 ▽



1, 2. A very close picture of the gilding surface; three small blisters are present (1), in (2) one of these was broken with the point of a scalpel; blue-green hydroxy cupric salts are clearly visible inside

4. SEM image of the cross-section of a gilding fragment; the section clearly shows a micro-flake of the gold leaf over a micro-crater with corrosion products



3. A 10 x 10 cm area of the "The life of St. Joseph" panel after cleaning; the serious decay process affecting the gilding is clearly visible with raking light; a diffuse micro-flaking of the gilded surface is spread all over the panel

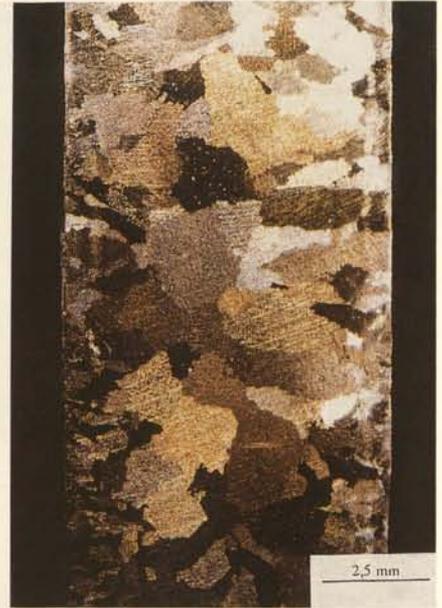
5, 6. The panel "Adam and Eve" is shown before (5) and after (6) restoration

5



6





1. # CHTG2(B): ungeätzt (Bild: SAA3/6)

2. # CHTG2(B): ungeätzt (Bild: SAA3/8)

3. # CHTG2(B): Ätzung: Kupferammonchlorid-Lsg. (Bild: SAA3/20)

Mikrostrukturen (ISCA, Wien) zu Gußexperimenten von Prof. Chursin, Moskau

**# CHTG 2**

Zusammensetzung:  
 Kaiser Josef II.-Denkmal (Wien)  
 Sn ~ 1,5 %  
 Zn ~ 6,0 %  
 Pb ~ 0,4 %  
 Cu Rest

Untersuchungsmethoden:  
 Stereomikroskopie  
 Lichtmikroskopie

**# CHTG 3**

Zusammensetzung:  
 König Max II.-Denkmal (München)  
 Sn ~ 9 %  
 Zn ~ 0,3 %  
 Pb ~ 1,0 %  
 Cu Rest

Untersuchungsmethoden:  
 Lichtmikroskopie

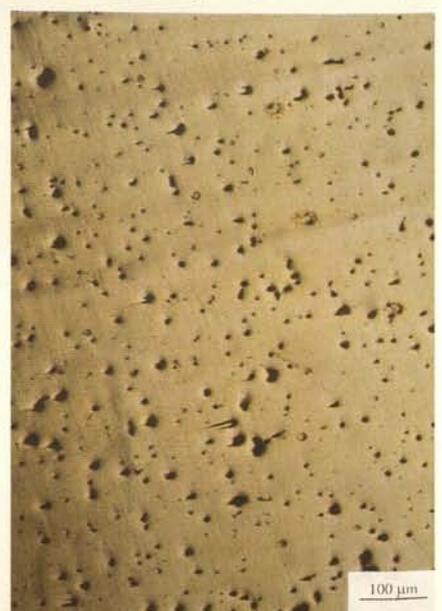
4. # CHTG3(B): ungeätzt (Bild: SAA3/22)

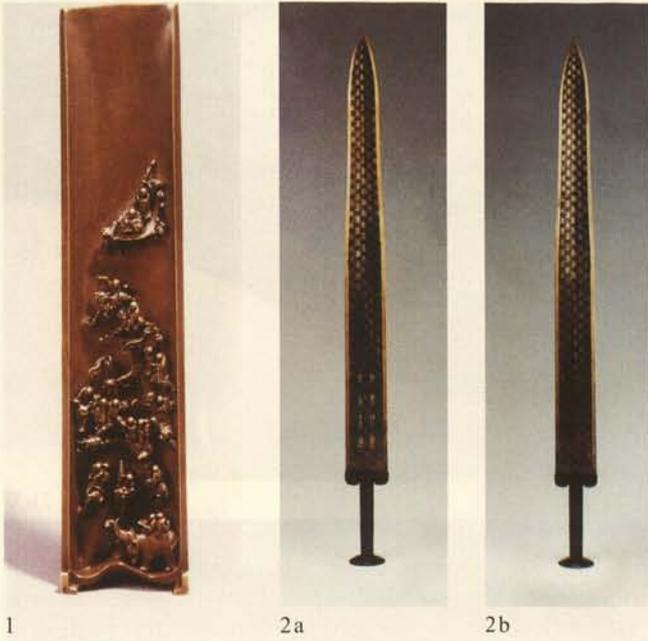


5. # CHTG2(B): ungeätzt (Bild: SAA3/23)



6. # CHTG3(B): ungeätzt (Bild: SAA3/24)





1. Ein kleines, feines Gußwerk, im Wachsaußmelzverfahren hergestellt

2a, b. Das berühmte Schwert von *Goujian*, dem Herzog des Lehnstaats *Yue*; auf beiden Seiten des Schwertes Rautenmuster mit dunklen Linien; a: Vorderseite, b: Rückseite

3. Rollbild: „Aufpolieren eines Spiegels“ vor ca. 500 Jahren; der Aufpolierer beseitigt Schäden an der weißen, hellen Spiegeloberfläche

4. Als Modell des bronzenen Henkels wurde ein Stück Seil verwendet; der Henkel wurde im Verbrennungsverfahren gegossen und ist fugenlos, ca. 12. Jh. v. Chr.

5. Ein für den Laborversuch nachgeahmtes Schwert mit gelben und weißen Rautenmustern: Die weiße Partie ist die Zone der feinen Kristalle, die gelben Linien zeigen die Farbe des Grundmaterials des Bronzeswertes

6. Schwertfragment aus der Zeit der Zhou-Dynastie (770 v. Chr.-221 n. Chr.) mit Rautenmuster; die gelben Linien sind durch die Einwirkungen von Huminsäuren aus der Erde schwarz korrodiert, während die weiße Zone der feinen Kristalle kaum angegriffen ist



△ 3

4 ▽



6 ▽





1. Prague, cupola of the Town Hall (Obecni dum), built in 1906-1911; corrosion of rivets of joints, deformation of the decoration box, leakage of water with rust



△ 2a

2b ▽



2a, b. Prague, corrosion manifestation on the sculpture Genius with a Lion (A. Popp, 1937)

3a, b. Prague, equestrian statue of Jiri z Podebrad (J. Schnirch, 1890); corrosion damage of inner iron skeleton



3b

1. Unbekannter Künstler, „Mercur“ im Grottenhof der Münchener Residenz, um 1588

2. Adriaen de Vries, „Kurfürst Christian II“, 1603, Dresden, Skulpturensammlung

3. Adriaen de Vries, „Triton“, um 1620, Brunnenhof des unteren Schlosses, Benesov (Bensen), Tschechien, Leihgabe der Prager Nationalgalerie; die Lichtspiegelung wird hier noch durch den Wasserkontakt verstärkt

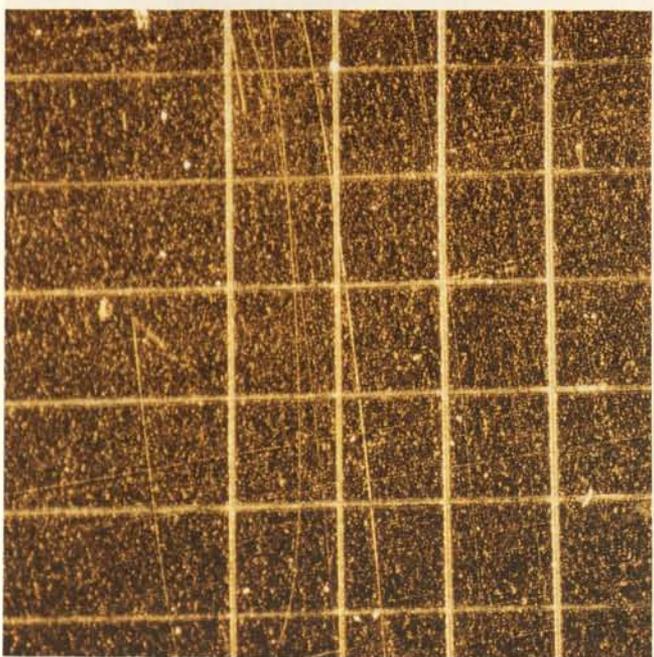


2





1 a, b. Dublin, Office of Public Works, Angel with Trumpet: vor und nach Beschichtung mit ORMOCER



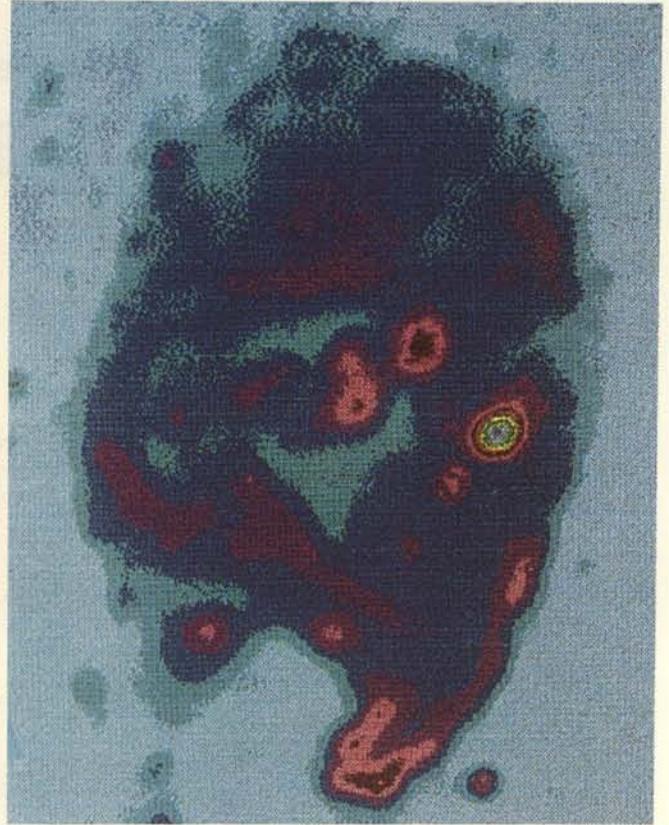
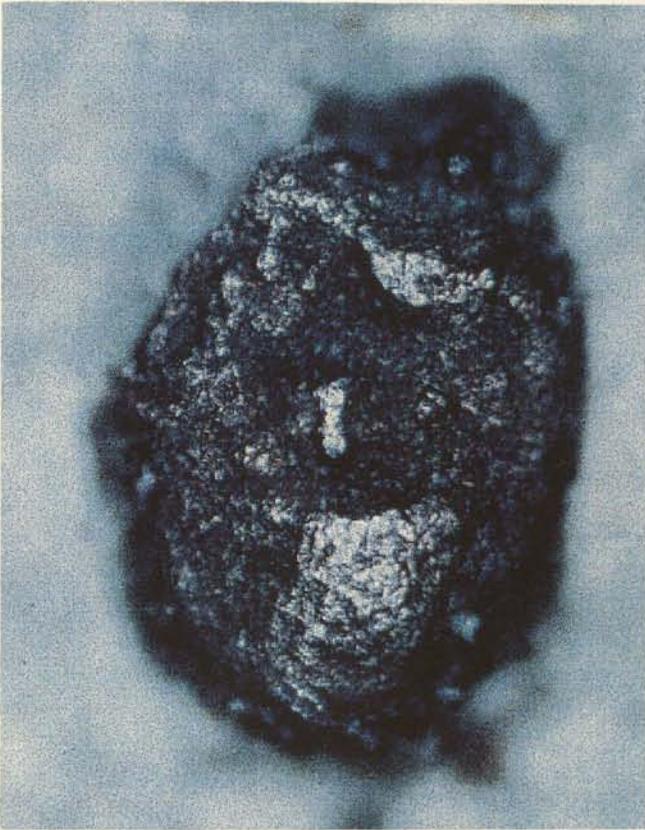
2. Gitterschnitt auf einem Bronzeblech, beschichtet mit OR 110



3. Ausgewählte Testsubstrate

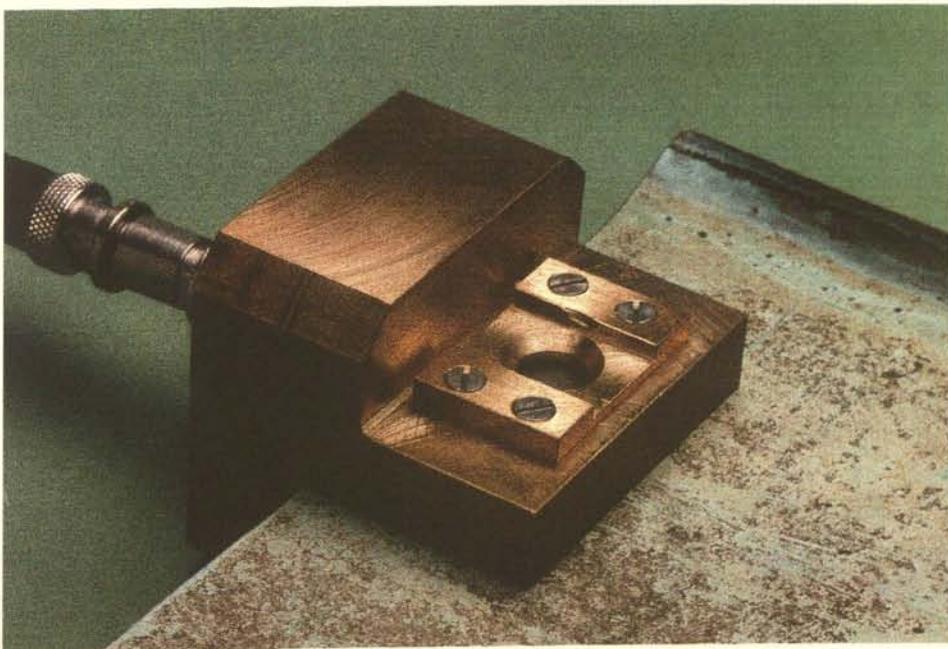
4. Gegossene Bronzeplatten nach beschleunigter Bewitterung (336 h): unbeschichtet (links), mit einlagiger ORMOCER-Beschichtung OR 1 (Mitte), und mit zweilagigem ORMOCER-Schutzsystem OR 16 (rechts)



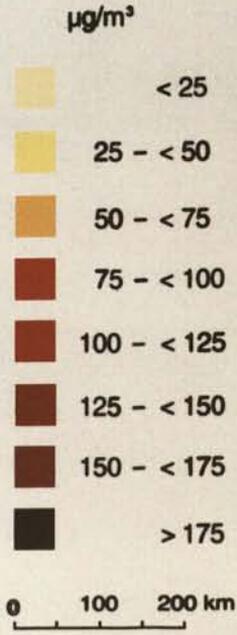


1a, b. Vergleich der optischen (links) und PTDS-Bilder (rechts) eines sichtbaren Einschlusses („black spot“) auf der Außenseite der Patina einer Kupferdachprobe vom Stockholmer Rathaus, wobei das PTDS-Bild mehrere optisch nicht sichtbare Details zeigt

## 2. Miniaturisierter Meßkopf für photoakustische Spektroskopie



## Schwefeldioxid



Quelle: Umweltbundesamt

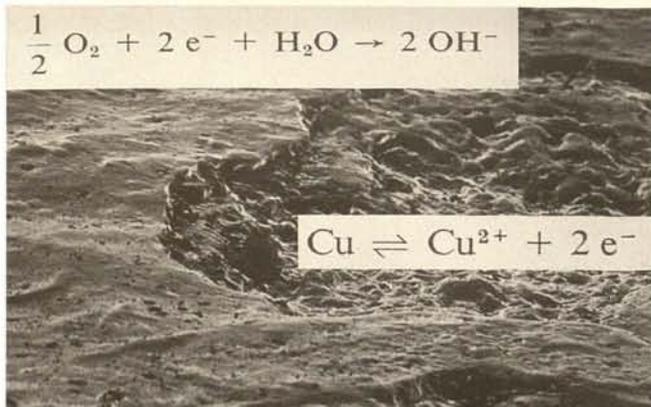
1. Flächenkartierung: Atmosphärisches Schwefeldioxid; modifiziert nach „Daten zur Umwelt“ 1992/93, herausgegeben vom Umweltbundesamt, Berlin 1994, S. 281



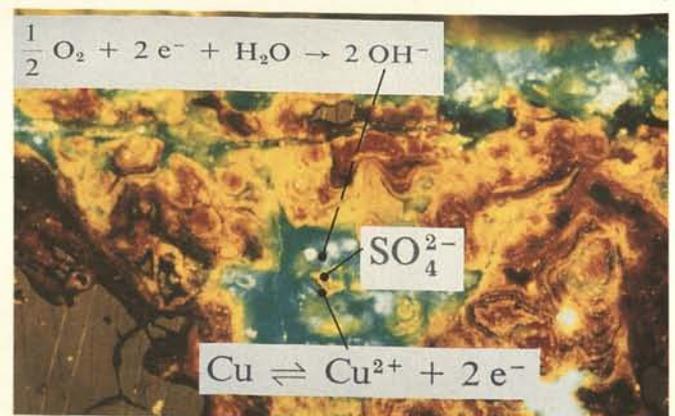
2

2. Leipzig, Detail vom Mendebrunnen: Korrosionsschäden (Lochfraß) unter dem Flügel eines Hippokampen

3



4

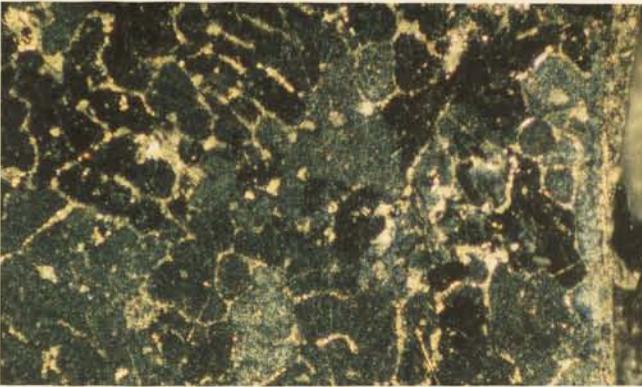




1



4



2



5

1. Potsdam-Sanssouci, Schlösser und Gärten, Magazin, Beleuchtungskörper: Querschliff Bleioberfläche, ehemals vergoldet; Bleioxidkorrosion; Bildbreite = 0.56 mm

2. Wolfshagen, Relief der Königssäule (1834): Querschliff Hartbleiguß, kristalliner Aufbau der Matrix, Antimonausscheidung (hell) entlang der Korngrenzen; Bildbreite = 1.13 mm

3. München, ehemaliger Vorbau Alte Münze, Maximilianstraße, Personifikation des Handels (1862, ca. lebensgroß): Gesichtspartie mit Lochfraßkorrosion durch Lokalelementbildung (hervorgerufen durch den Kontakt Kupfer/Zink)

4. München, ehemaliger Vorbau Alte Münze, Maximilianstraße, Personifikation des Handels (1862): Detail Lochfraßkrater durch Lokalelementbildung (Querschliff Bohrkern); Bildbreite 3.52 mm

5. Historische Zinkmatrix (Mitte 19. Jh.), Querschliff, kristalliner Metallaufbau, Kristalle z. T. durch Korrosionsprodukte separiert; Bildbreite: 2,25 mm

6. Feinzink, künstlich gealtert (31 Wochen; 90 °C, 100% Luftfeuchte); Bildbreite 2.25 mm

3



6





1. Leipzig, Mendebrunnen; Zerstörung der ursprünglichen Füge-technik und Patinaschäden an Oberarm und Beinansatz der 1886 bei Miller in München gegossenen Nereide durch nachträgliche Schweißungen



2. Berlin-Tiergarten, „Rotarmist“; Stabilisierungsmaßnahmen in der Plinthe des „Rotarmisten“, im Vordergrund die neue bronzenere Unterkonstruktion für die statisch sichere Wiederaufstellung des Denkmals

3. Großbronze „Rotarmist“ vom Russischen Ehrenmal in Berlin-Tiergarten, 1945/46

4. Reiterstandbild Carl Augusts von Weimar, nach der Restaurierung und Wiederaufstellung 1997





1. Martin-Luther-Statue von 1882, Eisleben 1983



2. Lenin-Denkmal in Eisleben, Mai 1987

3. Luther-Statue, Wachskonservierung nach vier Jahren Standzeit 1996

4. Luther-Statue vor der Restaurierung 1991



3



4

5. Bugenhagenbüste von 1893, Wittenberg, während der Restaurierung mit Lasereinsatz 1997

6, 7. Bugenhagenbüste, Gesamtansicht der restaurierten Büste ohne und mit Heißkonservierung



5



6



7



1. Augsburg, Augustusbrunnen 1997; die Brunnensäule wird von der Bronzekopie der Augustusfigur bekrönt



2. Augsburg, Augustusbrunnen; photographische Aufnahme um 1920; die Bronzen sind im Farbton der Originallegierung eingefärbt



3. Auf dem Ölgemälde von Elias Schemel (1599) sind die Bronzen des Augustusbrunnens in goldgelbem Glanz dargestellt

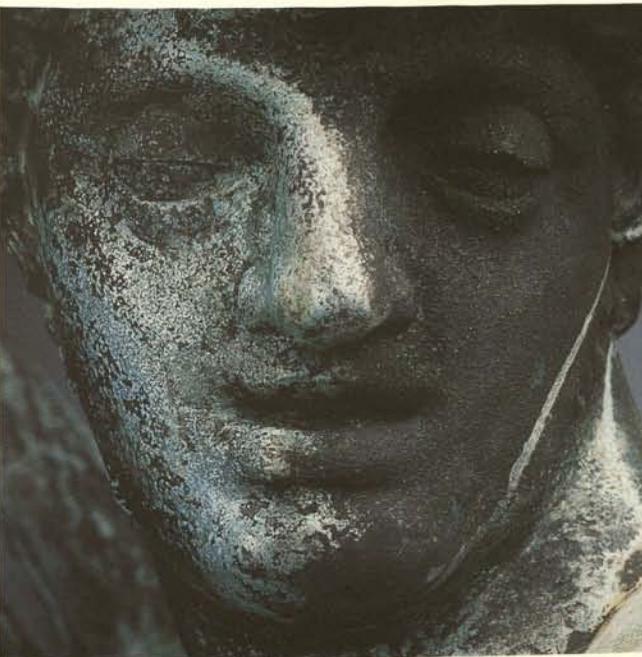


1. Augsburg, Merkurfigur vor der Restaurierung

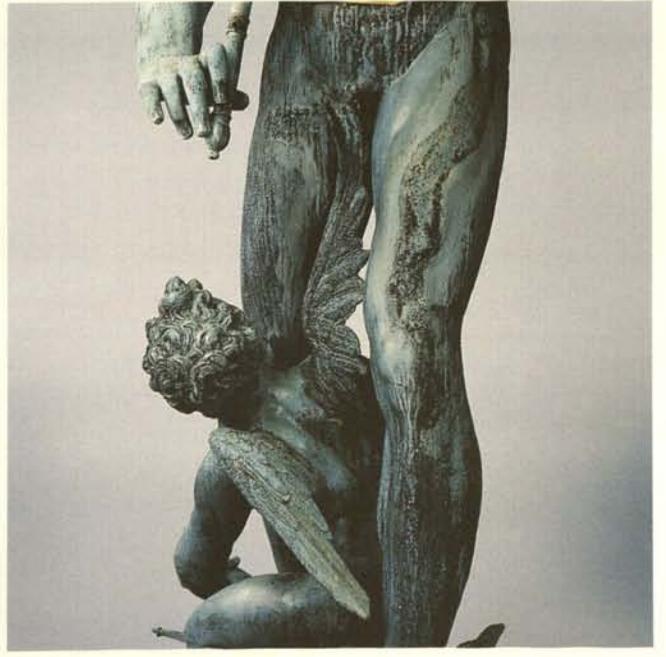


2. Augsburg, Merkurfigur nach der Restaurierung

3. Gesicht des Merkurs, schwarze Antleritkrusten



4. Merkurfigur, Schweißstellen am linken Oberschenkel





1. Restaurierung eines Bronzekessels aus Sana'a (Nationalmuseum); Zustand vor Freilegung der Oberfläche



2. Partie mit abgeplatzter Oberfläche



3. Partie der erhaltenen Oberfläche, mit Skalpell und rotierenden Bürstchen freigelegt



1. München, Transport der Bronzestatue Max Josephs an seinen Standort (Ausschnitt), 1875



2. München, Mariensäule, Putto mit Drachen, Kopie

3. München, Mariensäule, Putto mit der Schlange; vor der Restaurierung

4. München, Mariensäule, Putto mit der Schlange; nach der Restaurierung und Aufbringung der Wachsschicht





1. Pferdegespanne aus Lintong, Wagen Nr. 1 und 2 nach der Restaurierung

2. Apparatur zur Rückformung der Bronzefragmente



3. Baldachin nach der Rückformung und Montage



4. Lintong, Wagen Nr. 1. Detailaufnahme während der Ausgrabung



Die Restaurierung der bronzenen Quadriga  
des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang

### III. Restaurierungen

Die Restaurierung der Quadriga des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken. Die Quadriga ist eine Skulptur, die vier Pferde zeigt, die einen Wagen ziehen. Die Skulptur ist aus Bronze gefertigt und ist in der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts v. Chr. in China geschaffen worden. Die Skulptur ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken.

Die Restaurierung der Quadriga des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken. Die Quadriga ist eine Skulptur, die vier Pferde zeigt, die einen Wagen ziehen. Die Skulptur ist aus Bronze gefertigt und ist in der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts v. Chr. in China geschaffen worden. Die Skulptur ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken.

Die Restaurierung der Quadriga des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken. Die Quadriga ist eine Skulptur, die vier Pferde zeigt, die einen Wagen ziehen. Die Skulptur ist aus Bronze gefertigt und ist in der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts v. Chr. in China geschaffen worden. Die Skulptur ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken.

Die Restaurierung der Quadriga des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken. Die Quadriga ist eine Skulptur, die vier Pferde zeigt, die einen Wagen ziehen. Die Skulptur ist aus Bronze gefertigt und ist in der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts v. Chr. in China geschaffen worden. Die Skulptur ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken.

Die Restaurierung der Quadriga des ersten chinesischen Kaisers Qin Shi Huang ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken. Die Quadriga ist eine Skulptur, die vier Pferde zeigt, die einen Wagen ziehen. Die Skulptur ist aus Bronze gefertigt und ist in der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts v. Chr. in China geschaffen worden. Die Skulptur ist ein Beispiel für die Restaurierung von Bronzeplastiken.



## Die Restaurierung der bronzenen Quadrigen des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang

### Abstract

*The bronze chariots of emperor Qin Shihuang (259 B.C. – 210 B.C.) were excavated in 1978 about 20 meters west of the tomb of the emperor. The bronze chariots had been crushed when the wooden construction of the cave collapsed. The scale of the chariots is half the original size. Each chariot is steered by a horseman and drawn by four horses. The lecture covers the consolidation and conservation of the paint, the reconstruction of the original curvature of the umbrella of chariot 1 and other techniques used such as glueing, welding, brazing and mechanical joints.*

Der erste chinesische Kaiser Qin Shihuang (Ying Zheng) wurde 259 v. Chr. geboren. Mit 13 bestieg er den Thron und vereinigte im Alter von 38 Jahren ganz China. Er starb 50jährig (210 v. Chr.) und wurde in Lintong, 35 km östlich der heutigen Stadt Xian in der Provinz Shaanxi begraben. Den historischen Quellen zufolge wurde mit dem Bau seines Mausoleums bereits im Jahr der Thronbesteigung (246 v. Chr.) begonnen. Nach der Reichseinigung 221 v. Chr. berief Kaiser Qin Shihuang eine Heerschar qualifizierter Facharbeiter und Sträflinge aus allen Teilen des Landes, die sich am Bau seines Mausoleums beteiligen sollten. Die Baumaßnahmen waren derart umfangreich, daß der Bau nach dem Tod des Kaisers noch nicht vollendet war. In der Umgebung des Mausoleums befinden sich zahlreiche Beigräber. Hierzu zählen auch die berühmten Erdgruben mit den tönernen Kriegern und Pferden. Im Juni 1978 gruben Archäologen im Westen des Mausoleums und entdeckten ein großes Beigrab. Dieses Beigrab befindet sich nur 20 m westlich vom Tumulus und hat eine Gesamtfläche von 3.025 qm. Im November 1980 begann man mit der Ausgrabung und legte zwei bronzenen Quadrigen frei.

Die Grube mit den zwei Bronzequadrigen liegt 7,8 m unter dem heutigen Erdboden, mißt von Ost nach West 7 m und von Süd nach Nord 2,3 m. In der Grube befand sich ein Holzverschlag mit den Maßen 6,8 x 2,1 x 2 m. An den Stirnseiten des Verschlags lagen zwei Bronzequadrigen mit Blickrichtung nach Osten. Über dem Verschlag war ursprünglich Erde aufgeschüttet und festgestampft worden, so daß die Quadrigen tief unter dem Erdboden geborgen waren. Da das Holz mit der Zeit verrottete, stürzte die aufgeschüttete Erde von oben ein und zerdrückte die Bronzewagen. Durch die über mehr als 2000 Jahren einwirkende Korrosion wurden außerdem die Oberfläche und die innere Struktur der Legierung stark angegriffen. Die Festigkeit der Bronze verringerte sich. Die Quadrigen kippten nach Norden und wurden in dieser Orientierung bei der Ausgrabung freigelegt. Sie werden als Wagen 1 und Wagen 2 bezeichnet (Abb. 1). Jeder Wagen wird von vier Pferden gezogen und von einem Wagenlenker gesteuert. Wagen, Pferde und Wagenlenker sind komplett aus Zinnbronze hergestellt. Für die Pferdesättel wurden auch Gold und Silber verwendet. Manche Einzelteile der Wagen sind ebenfalls aus Silber. Die Gestaltung der Wagen

und Pferde ist sehr fein, der Darstellungsmaßstab halb lebensgroß. Wagen und Pferde sind bemalt. Bei der Ausgrabung war die Bemalung nur noch teilweise zu sehen. Die Beziehung zwischen Wagen und Pferden sowie die Konstruktion der Wagen war im großen und ganzen nachvollziehbar, die Schäden jedoch erheblich.

### Freilegung der Bronzewagen

Um die beiden Bronzewagen wissenschaftlich korrekt zu restaurieren und zu rekonstruieren, wurden bei der Freilegung ausführliche archäologische und technische Untersuchungen durchgeführt. Bei beiden Wagen handelt es sich um einen leichten Wagentyp mit zwei Rädern und einer Mitteldeichsel. Auf der Deichselspitze liegt der Jochbaum quer auf, an dem symmetrisch die Jochgabeln befestigt sind. Beide Wagen werden jeweils von zwei Deichselferden und zwei Außenpferden gezogen. Das gesamte Zaumzeug ist vorhanden. Jedes Pferd ist mit einem Schirriemen und zwei Zügeln, die Außenpferde zusätzlich mit weiteren Zügeln, Bauchriemen, Halsschmuck etc. versehen. Wagen Nr. 1 besteht aus mehr als 3.500 Einzelteilen aus Bronze, Silber und Gold. Sein Gesamtgewicht beträgt rund 1.040 kg, 3 kg davon sind aus Gold, über 4 kg aus Silber. Wagen Nr. 2 besteht aus mehr als 3.400 Einzelteilen ebenfalls aus Bronze mit einem Anteil an Silber und Gold. Er wiegt etwa 1.241 kg, im Gewicht enthalten sind 4 kg Silber und 3 kg Gold. Alle Einzelteile wurden getrennt gegossen und anschließend durch Überfangguß, Lötten, Nietung, Bolzen und andere Verfahren miteinander verbunden. Das zeitgenössische Zaumzeug bestand aus Leder und Leinen, bei den Bronzewagen ist organisches Material nur nachgeahmt. Um die Geschmeidigkeit des Original-Zaumzeugs darzustellen, wurden an unterschiedlichen Stellen des bronzenen Zaumzeugs Gelenkverbindungen angebracht. Viele durch Bolzen befestigte Druckknöpfe dienen als bewegliche Gelenke, die leicht gestreckt und gefaltet werden können.

Die Beschädigungen am Wagen Nr. 1 waren am schlimmsten (Farbtafel XVIII.4). Er war in 1.325 Fragmente zerbrochen, hatte 2.069 Bruchflächen und 473 Fehlstellen. Die meisten Teile waren mehr oder weniger stark deformiert. Einzelne Teile wie Baldachin, Verstrebungen, Zügel und Armbrustsehne waren stark korrodiert. Wagenlenker, Pferde, Baldachin, Brüstungen der Wagenkästen, Räder, Armbrust, Schild, Pfeile und Köcher wiesen Spuren einer farbigen Fassung auf, die unterschiedlich stark beschädigt war.

Das linke Rad war in 67 Stücke zerbrochen, Felgen und 30 Speichen nur in Bruchstücken vorhanden; die Felge in Form von 6 Stücken, die 30 Speichen in 62 Fragmenten. Das rechte Rad war bei der Freilegung in seiner Grundform erhalten, bei der Untersuchung wurden jedoch viele Bruchstellen entdeckt: Das Rad war in 10 Teile zerbrochen, 4 Speichen und die Felge zeigten ebenfalls Bruchstellen. Alle Bruchstücke waren deformiert.



Abb. 1. Fundsituation der Wagen 1 und 2 in der Grube

Der Wagenkasten hat den Grundriß eines quer liegenden Rechtecks, die Maße des Fahrgestells betragen 74 x 48,5 cm. Die dünnste Stelle der Außenwand beträgt 0,6 cm. Auch das Fahrgestell war in 64 Teile zerbrochen, rechtsseitig mehr als links. Auch der Wagenkasten war stark deformiert.

Der Baldachin besteht aus Sockel, Mittelträger, Rippen und gewölbtem Dach, welches einen Durchmesser von 122 cm und ein Gewicht von 33,23 kg hat. Es besteht aus 0,1 bis 0,4 cm dünnem Bronzeblech und wird von 22 Rippen getragen. Der Baldachin war stark beschädigt und in 242 Fragmente zerbrochen, alle waren deformiert. Auf der Innenseite des Baldachins war ein kleiner Rest einer Farbfassung zu erkennen. Der Baldachin wird von einem Mittelträger gehalten, der oben einen einzigen Stützpunkt hat. Die Aufgabe bestand darin, den Baldachin so zu restaurieren, daß er sowohl in statischem Zustand als auch bei leichter Bewegung seine Form beibehält und Verbindungen und Fugen nicht aufbrechen. Die gebogenen Rippen sollen in der Lage sein, in Zukunft wieder sowohl das Eigengewicht als auch den Baldachin zu tragen.

Wagen Nr. 2 war ebenfalls stark beschädigt, er bestand aus 1685 Fragmenten mit 2244 Bruchflächen, 316 Löchern und 55 Fehlstellen. Die meisten Teile waren verformt. Manche Einzelteile, wie z. B. Wagenfenster, Baldachinrippen, Verstrebungen, Baldachindach, Schirriemen und Zügel waren stark korrodiert. Viele Einzelteile waren bemalt.

Das rechte Rad war zerbrochen. Von den 30 Speichen konnten 62 Fragmente geborgen werden, manche Speichen waren sogar in mehrere Teile zerbrochen.

Die Wagenkabine ist über einem 88 x 78 cm messenden Bodenrahmen aus vier Seitenteilen errichtet, bei einer Wandstärke von 0,4 bis 0,5 cm. Das vordere und das linke Fenster waren stark beschädigt, das vordere bestand bei der Freilegung aus 24, das linke aus 41 Fragmenten. Erhebliche Korrosion hat zu zahlreichen Löchern geführt, in manchen Bereichen war noch Material vorhanden, jedoch vollständig durchkorrodiert. Das Fahrgestell war deformiert. Wegen der Einwirkung der Metallkorrosion und der Verrottung des Holzes war die im Prinzip noch großflächig erhaltene Farbfassung grün bis dunkel verfärbt.

Der Baldachin, dessen Farbfassung noch in kleinen Resten vorhanden ist, zeigt auf der Innenseite eine weiße Grundierung, darüber Drachenornamente in Rot, Grün und Purpur.

### Konservierung der Farbfassung

Die dominierende Farbe der Polychromie ist weiß. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte, daß es sich hierbei hauptsächlich um Apatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$  und zu einem kleinen Teil um Bleicarbonat  $(\text{PbCO}_3)$  handelt. Außerdem wurden Pigmente von Azurit, Malachit, Zinnober u.a. gefunden.

Als taugliches Mittel zum Schutz der Farbfassung wurde ein auf den Erhaltungszustand abgestimmtes Konservierungsmittel auf Basis von Polymethylmetacrylat entwickelt. Die hiermit gefestigte Farbfassung hielt weiteren Restaurierungsschritten und der nachfolgenden Ausstellung stand, nur in kleinen Teilen blätterte die Farbfassung ab. Die Farbintensität blieb im wesentlichen ebenfalls unverändert.

### Korrektur der Form an Wagen Nr. 1

Baldachin und Rippen waren unter allen Fragmenten am schlimmsten beschädigt und verformt und ihre Wiederherstellung kompliziert. Nach den Fragmenten zu urteilen, müssen Baldachin und Rippen ursprünglich eine einheitliche Krümmung gehabt haben, deren Form wegen der Beschädigung nur schwer feststellbar war. Die Rippen wurden als erstes untersucht, um ihre ursprüngliche Krümmung zu rekonstruieren. Sie waren zwar stark deformiert, ließen jedoch wegen der einfachen Stabform am ehesten Rückschlüsse auf die ursprüngliche Geometrie zu (Farbtafel XVIII.2, 3):

Die 22 Rippen wurden zunächst ohne Klebung provisorisch miteinander verbunden und nach der, auf diese Weise ermittelten Krümmung der Rippen eine erste Zeichnung angefertigt. Gemäß der Zeichnung wurden die Rippen nebeneinander aufgereiht, um ihre mittlere Krümmung zu bestimmen und eine Rippe aufgrund der so ermittelten Krümmung als Standard in die richtige Form gebracht. Diese Rippe wurde dann an die flach gewölbten Fragmente des Baldachins angelegt. Diejenige Krümmung, bei der Rippen und Baldachin ohne Fugen zusammenpaßten, wurde für die Restaurierung des Baldachins verbindlich, wobei angenommen wird, daß sie dem undeformierten Original entspricht.

Weiterhin wurde eine rechteckige, längliche Holzschablone hergestellt, deren Länge dem Radius des Baldachins entsprach. Auf einer Längsseite wurde anschließend eine der zuvor gemessenen Krümmung entsprechende, bogenförmige Auskehlung angebracht. Die Schablone wurde mit Hilfe einer auf einer Seite angebrachten Drehachse so auf einer Arbeitsplatte befestigt,

daß die ausgekehrte Seite nach unten zur Arbeitsplatte zeigte und die Schablone über der Arbeitsplatte um 360° gedreht werden konnte. Auf der Arbeitsplatte wurde eine mit Wasser angemischte Lehmschicht aufgetragen. Durch Drehen der nun als Schaber wirkenden Schablone wurde der Lehm auf der Plattform zu einer runden Form abgeschabt, die Lehmschicht blieb oben flach und zeigte am Rande die durch die Krümmung der Schablone bedingte, nach unten gebogene Form. Sobald die Form der Lehmschicht genau mit dem Standardprofil übereinstimmte, wurde die Schablone entfernt. Der übrige Lehm wurde beseitigt, so daß nur eine runde Wölbung aus Lehm auf der Plattform lag. Die Krümmung dieses Modells kann als die ursprüngliche Krümmung des Baldachins und der Rippen angesehen werden. Passend zur Lehmform (Positiv) wurde eine Außenform (Negativ) aus Gips angefertigt, mit der eine Gips-Innenform hergestellt wurde, deren Gestalt mit der Lehmform identisch ist.

Gemäß dem Krümmungsgrad der Außenform wurden die Fragmente des Baldachins einzeln in der Rückformungsmaschine korrigiert, wobei die Krümmung laufend an der entsprechenden Stelle der äußeren Form überprüft wurde. Nach dem Krümmungsgrad der Innenform als Standard wurden die Fragmente der Rippen einzeln in der Maschine korrigiert, wobei deren Krümmungsradius laufend an der entsprechenden Stelle der inneren Form nachgeprüft wurde.

Nachdem alle Fragmente des Baldachins korrigiert worden waren, wurden sie in der äußeren Form zusammengesetzt, indem die Außenform wie eine Schüssel mit der Öffnung nach oben aufgestellt wurde. Das Ergebnis war überzeugend, die Fragmente des Baldachins paßten gut zusammen. Anschließend wurden die korrigierten Rippen auf der Innenseite des Baldachins eingebaut, die Fragmente paßten hier ebenfalls gut. Die silbernen Kappen am Ende der Rippen sind über Haken mit dem Baldachin verbunden. Anhand der Paßgenauigkeit der silbernen Kappen zu Baldachin und Rippen konnte die Stimmigkeit der rekonstruierten Form überprüft werden. Es zeigte sich, daß nicht nur der Baldachin und die Rippen, sondern auch Verbindungshaken und Baldachinblech nach dem Zusammenfügen gut zusammenpaßten und die originalen Verbindungspunkte mit den neuen Kontaktstellen übereinstimmten (Farbtafel XVIII.3).

## Klebung

### *Zur Wahl des Klebstoffes*

Bei der Restaurierung der Bronzewagen bestand die erste Arbeit im Zusammenkleben einiger Einzelteile. Man entschied sich in erster Linie zu diesem Schritt, weil eine große Fläche bemalt und einige Teile der Bronzewagen stark korrodiert waren und ein zu hoher Druck oder eine zu hohe Temperatur zum Brechen der Bronzekörper oder zum Abfallen der Farbfassung geführt hätten. Auf der Suche nach einem geeigneten Klebstoff und nach Überlegungen zur Klebtechnik kam man auf den standardmäßigen Klebstoff für Restaurierungen zurück, den man den Eigenschaften der Bronze Fragmente anpaßte. Füllmittelzusätze sollten die Schrumpfung des Klebstoffs bei der Erstarrung verhindern, die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Klebstoff und geklebtem Gegenstand verringern, um die Gefahr der Rißbildung zu umgehen. Zur Unterstützung des Klebstoffs wurde ein Haftvermittler eingesetzt.

## Löten und Schweißen

### *Methodenauswahl*

Nach Erproben verschiedener Methoden wurden Schweißen und Hartlöten (Löten bei hohen Temperaturen) ausgeschlossen. Man entschied sich für die Weichlötlung als das am besten für die Restaurierung der Bronzewagen geeignete Verfahren.

### *Untersuchung zur Festigkeit von Lötverbindungen beim Weichlöten*

Weichlöten (Löten bei niedriger Temperatur) ist geeignet für Teile, die entweder stark beschädigt oder dünn sind, eine große Fläche (zum Teil mit Farbfassung) haben oder eine mittlere Festigkeit beanspruchen. Die Löttemperatur sollte hier unter 250 °C liegen. Um jedoch eine ausreichende Festigkeit zu erzielen, müssen ein geeignetes Lot, ein passendes Flußmittel sowie eine entsprechende Löttechnik angewandt werden. Für das Löten wurde eine Legierung aus Zinn, Blei, Kupfer und Cadmium entwickelt. Durch den Kupferzusatz können Zugfestigkeit, Verformungswiderstand und Lötbarkeit verbessert werden. Durch das Cadmium wird der Schmelzpunkt des Lotes gesenkt, es ist dünnflüssiger und dringt dadurch leichter ein. Das hier verwendete Lot hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, mit ihm kann bei Temperaturen unter 210 °C gearbeitet werden.

## Mechanische Verbindungen

Bei der Restaurierung von Denkmälern aus Bronze ist die mechanische Verbindung ein unentbehrliches, alle anderen Methoden ergänzendes Verfahren. Obwohl man bemüht ist, Kleb- und Lötverfahren in der Restaurierung zu verbessern, sind mechanische Verbindungen und metallische Armierungen in vielen Fällen immer noch unentbehrlich. Im Unterschied zur industriellen Produktion sind bei der Restaurierung von Denkmälern zumeist strenge Rahmenbedingungen gegeben. So müssen z. B. Verstärkungen, auch wenn sie z. T. die Hauptlast einer Konstruktion tragen, an verborgenen Stellen angebracht sein. Auch bei der hier vorgestellten Restaurierung von Baldachin, Zügeln, Rippen, Pferdebeinen und Wagenachse sorgen mechanische Verbindungen für die erforderliche Stabilität.

Wegen des großen Eigengewichtes mußten Baldachin und Rippen des Wagens Nr. 1 durch Metallarmierungen verstärkt werden, um die Verbindungen der Einzelteile der Rippen zu verstärken und die Funktion der Rippen als Träger des Baldachins sicherzustellen. Baldachin und Rippen konnten wegen ihres schlechten Erhaltungszustands nach der Ausgrabung ihr Eigengewicht nicht mehr tragen, zumal die Last nur über den zentralen Stützpfiler abgeleitet wurde. Dies erschwerte die Restaurierungsarbeiten erheblich.

Auf eine besondere Weise wurden 0,05 cm dicke Blechstreifen gebogen, deren Krümmung mit der der Rippen übereinstimmte. Der Querschnitt der Blechstreifen ist  $\cap$ -förmig, die Länge etwas kleiner als die der Rippen. Die zur Verstärkung dienenden Blechstreifen wurden mit den Enden auf eine 3 mm dicke, zentral angebrachte rostfreie Blechscheibe gelötet. Der Durchmesser dieser Blechscheibe ist etwas kleiner als die Stirnfläche des Baldachinträgers. Die Blechscheibe wurde auf den Baldachinträger aufgeklebt. Die  $\cap$ -förmigen Stahlblechschienen

wurden von oben auf die Rippen gepreßt, ihr äußeres Ende reicht bis zu dem Punkt, an dem sich Baldachin und Rippen nach unten biegen. Dort wurden die Stützschiene mit den Rippen verklebt. Der Baldachin wurde zuletzt auf die Rippen mit den Stahlmuten gelegt. Jede Rippe wurde mithilfe der endständigen, silbernen Kappe am Baldachin eingehakt. Baldachin, Stahlmut und Rippen wurden an geeigneten Stellen vernietet, so daß diese drei Teile eins wurden, die Spannung gleichmäßig verteilen und sich gegenseitig unterstützen können. Die verstärkenden Metallteile tragen nicht nur einen Teil des Gewichts, sie dienen außerdem dazu, die Verbindungen der Rippen zu entlasten und die Spannung gleichmäßig auf alle Rippen zu verteilen. So kann die Last über die Blechschiene auf das Rundblech und weiter über den Mittelträger und den Sockel nach unten übertragen werden.

## Zusammenfassung

Die Bronzewagen vom Mausoleum des ersten chinesischen Kaisers zählen zu den bedeutendsten Bronzedenkmälern in China. Sie sind äußerst kompliziert gebaut und waren bei der Ausgrabung in einem sehr schlechten Zustand. Zur Erhaltung der Farbfassung mußten spezielle, besonders angepaßte Konservierungsmittel erprobt und hergestellt werden. Zur Rückformung der Bronzeteile wurden geeignete Geräte entworfen, nicht zuletzt waren auch passende Lote und Klebstoffe sowie geeignete mechanische Verbindungstechniken zu entwickeln. So konnten die auf der Welt einmaligen, besonders wertvollen Bronzewagen restauriert werden (Abb. 2 und Farbtabelle XVIII.1).

Aus dem Chinesischen übersetzt von Gaglin Chen

Abb. 2. Wagen Nr. 1 nach der Restaurierung (Ansicht von vorne)



## The Conservation of Marcus Aurelius' Monument

### Technical Studies

#### Summary

*The equestrian bronze monument of Marcus Aurelius in Rome has been further investigated, after restoration, mainly to foresee possible damages caused by outdoor exposure. At the same time a copy of it has been cast by following a new original method to obtain the intermediate model.*

*New non-destructive tests have been carried out to execute the above researches and in the end old and new methodologies can be considered as a complex experimental tool to study and control outdoor bronze monuments.*

#### Introduction

In these years, Marcus Aurelius' equestrian monument has been an important research pole for the institutes in charge of its protection and restoration as well as for the university scientific departments working in the cultural assets field. It has prompted connotative studies and new experiments with regard to deterioration processes and consequent conservation problems. For this purpose a new system to make the model for the copy of the monument has been developed and put in use, and furthermore non-destructive processes (by devising ad hoc prototypes too) have been applied to determine the chemical-physical state of the monument and to check the results of the conservation process and of the conservation project.

The efforts of all people involved have contributed both to the restoration as carried out by the Istituto Centrale del Restauro (ICR) and to the final conclusions as established which have led the Rome City Council to store the monument inside a museum site and to exhibit a copy of it in Capitol Square.

From 1981 to 1988 the equestrian statue underwent a long series of tests and analyses prior to the necessary definite restoration by ICR, Rome. The results of those initial researches and of the subsequent restoration carried out have already been made known through several publications (the most important of which are mentioned in bibliography under Nos. 1-3 and 5-7). The said researches, some of which really innovative, are fully listed in Table 1.

As to the restoration, its actions aimed at gently wiping off the effect of corrosion and the deposits hiding the residual gold leaf, removing the soluble salts, reversibly fixing the surface patina and the gold leaf showing scarce cohesion and adhesion (mostly on the horse's flanks and belly). In order to reduce invasivity as much as possible, the reversible consolidating fixative (Paraloid B72) was applied in very diluted solution (3% in trichloroethane, see Lit. 1 and 7), thus avoiding to form a continuous protective film.

Once the restoration of the monument was completed, a commission was entrusted to look into the problems related to the conservation of the monument. In other words the question was: could the equestrian group be safely placed again outdoors or

did it have to be stored as safely as possible indoors? Before answering the question it was decided:

1. to verify area by area the reactivity of the corroded surface with regard to both the chemical corrosion of the patina and the electrochemical corrosion of the alloy and to assess the degree of adhesion of the residual gold;
2. to establish the degree of environmental danger of Capitol Square in Rome;
3. to test surface-protective products at present available by applying a "double layer" system according to a practice already experienced by ICR in the past (4);
4. to make a scientifically correct copy of the original in order to record the original shape and to permit at the same time, if necessary, the storage of the original in a museum site after its restoration;
5. to devise and make a system of reversible links of the equestrian group (either the original one or its copy) to the base.

Since all the above actions implied studies and technological applications of very different sources, all the various institutes and companies which contributed to this complex undertaking will be mentioned at the end of this report.

#### Control of the Deterioration – The Surface

Two points have clearly resulted from the first investigations, i. e.:

- a) the patina as examined on various areas happened to be more frequently constituted by two compounds usually traced on bronze works sited in outdoor environments polluted by sulphur dioxide: brochantite and anglesite.
- b) Antlerite, chalcantite and atacamite were present though limited, leading to think that acid water condensation on the surface and capture of chlorine and chlorides from the air had occasionally occurred, causing pitting corrosion in some areas (5).

Subsequently, Colombo (8) has calculated in the course of her experimental thesis the stability range only of the three above-named copper sulphates (brochantite, antlerite and chalcantite), since anglesite is a stable and insoluble compound even in an acid environment.

Figure 1 shows the stability range of the three compounds as resulting from the concentration of copper ion (stability range lies above each straight line): the conditions are those of stagnant water, as caused by a film of humidity, and of [Sulphate Anion] = 0.1 ppm.

It can be easily maintained that under scarce/average concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions and at pH values higher than 4, brochantite is more stable than antlerite; such a difference disappears and then reverses when  $\text{pH} < 4$ , whilst very acid pH (i. e. slightly higher than 1) or very strong concentrations of copper ions make chalcantite more stable.

Technique	Study of
ultrasonics	thickness of the alloy; defects; joining technique
strain-gauges	weight, strains
emf model calculation	structural analysis
speckle interferometry	structural deformations
radiography	assembling and welding, defects, repairs
I.A.C.S. conductivity	types of alloys
X.R.F.A.	analysis of the alloys
I.C.P.S.	analysis of the alloys
metallography	microcrystalline structure
acoustic emission	mechanical behaviour
thermovision	thermal behaviour
climatic survey	climate-microclimate
capillary condensation	electrochemical corrosion rate
X.R.D.	patinas and encrustations

Table 1. First main researches on Marcus Aurelius monument

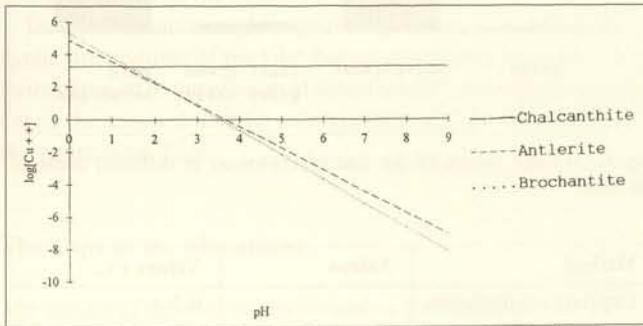


Fig. 1. Lines of balance of the compounds of the patinas in function of the pH and of the concentration of copper ions for a 0.1 ppm concentration of sulphate ions (the compound is stable above its line of balance)

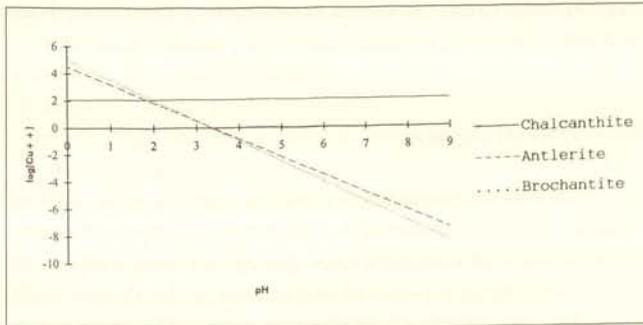


Fig. 2. Stability ranges of the compounds of the patinas in contact with rain water (the concentrations of sulphate ions is equal to 1.5 ppm; the compound is stable above its line of balance)

Figure 2 shows that under stagnant rain water with a concentration of sulphate ions almost ten times greater (1.5 ppm) and with an average acidity around 4, brochantite and antlerite result almost equally stable (actually the diagram does not differ much from the former one).

It is worth being noted though that under hard rain water washing with a concentration of copper ions equal to  $10^{-6}$ M and low concentrations of sulphate ions, none of the three compounds turns out to be stable when pH is below neutrality (Fig. 3).

In the light of the foregoing results it can be asserted that under acid water condensation as well as under heavy rain water washing, slow though progressive leaching of the patina consisting of copper sulphates occurs.

Formerly the deterioration (electrochemical corrosion) of the alloy had been assessed by calculating its average corrosion rate as it resulted from the time of wetness and the damage function related to copper and bronze alloy (2, 5).

In the subsequent phase of this research the rate of corrosion has been experimentally calculated by taking into account the specification of the surfaces (presence or absence of gold leaf and of chlorides) as well as different composition, porosity, thickness and orientation of the various patinas of the monument.

For this purpose Colombo has applied a method already in use by the industry and employed for the first time for works of art during the restoration of the Bronzes of Riace (8, 10, 12): the measurement of the resistance of polarisation ( $R_p$ ).

Actually everyone knows that by connecting the alloy, inclusive of the patina, of an artefact (working electrode, w. e.), a counter-electrode (c. e.) and a reference electrode (r. e.) and by releasing an electrical charge, such as to keep the w.e. potential within the maximum values of  $V_{eq} \pm 15$  mV (where  $V_{eq}$  is the potential of the equilibrium),  $E = E(\log I)$  is a linear function and Tafel's equation can be written in the simplified form:

$$I_{corr} = (b_a \cdot b_c) \cdot I / 2.3 \cdot (b_a + b_c) \cdot \Delta E$$

where  $b_a$  and  $b_c$  stand for the inclination of the anode and cathode curve of  $E = E(\log I)$  as linear function.

In addition, for the sake of further simplification, by assuming  $b_a$  and  $b_c$  equal to 120 mV, independent of the corrosion process concerned, the result is:

$$I_{corr} = 26 \cdot I / \Delta E = 26 / R_p$$

$$\text{where } R_p = \frac{\Delta E}{I} \text{ (ohm } \times \text{ cm}^2\text{)}.$$

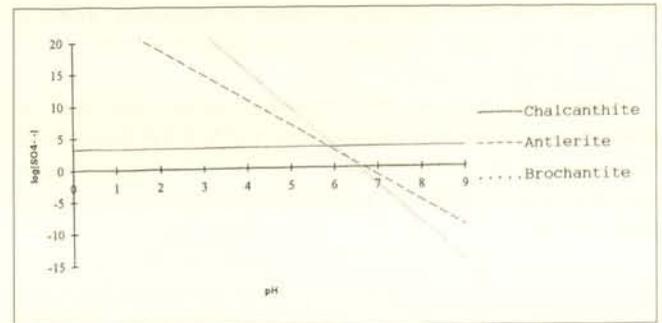


Fig. 3. Lines of balance of the compounds of the patinas in function of the pH and of the concentration of sulphate ions for a 63 ppb concentration of copper ions (the compound is stable above its line of balance)

In the circumstances  $I_{corr}$  and the corrosion rate  $v_{corr}$  ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ) are inversely proportional to  $R_p$ , and  $R_p$  is being calculated by measuring the  $I$  current circling in the w.e.-c.e. system when 10 mV difference of potential in respect of the potential of equilibrium is reached.  $R_p$  and  $I_{corr}$  values of course depend upon the interposed solution, upon the surface of the artefact which has been connected as well as on the presence or absence of insulating layers on the surface (8).

This means that the values under reference are subsequent to a thorough measurement of thickness and composition of the corrosion products, of the protective and insulating film if any and to the previous establishment of standard measurement conditions (e. g. by always cleaning and washing the surface first and by using, to effect the necessary measurements, the same electrolyte with known conductivity).

It goes without saying that the above set of measurements will have a relative value as they can be compared only with other figures related to the same artefact, carrying out the survey in different areas or in the same area at different times.

Bearing the above considerations in mind and applying the experimental scheme set forth in Figure 4,  $v_{corr}$ , as measured in various areas of the rider and of the horse, has been set out in  $\mu\text{m}/\text{y}$  (8, 9, 13).

Figures 5 and 6 show the average values of the rate of corrosion: for most of the areas which have been inspected the average value is about  $1.5 \mu\text{m}/\text{y}$ , whilst in areas coated with scratched gold leaf the average rate of corrosion is about  $8 \mu\text{m}/\text{y}$ .

To permit a comparison, Table 2 shows the results obtained by applying the method of capillary microcondensation and those derived from  $R_p$  measurements, before and after taking into account the correction due to the time of wetness ( $t_w$ ).

It can be noted that the differences in the values obtained by the two methods, once the correction has been applied, are very slight and therefore quite comparable as far as areas with no gold leaf are concerned, whilst in areas with gold the rate of corrosion is almost a point of magnitude higher. In these circumstances should the monument be placed outdoors again, the areas covered with gold leaf would require special, continuous protection and maintenance.

In addition to the  $R_p$  measurements, Colombo (8) has checked the adhesion of gold to the surface in areas which appeared to be in good state of conservation. For this purpose a device has been made consisting of a screw running inside its feed nut and fixed to a spring of known stiffness; the bottom of the screw ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ) is attached to the gold leaf by cyanacrylate. By twisting the screw the force necessary to pull the spring and to detach the gold leaf from the underlying surface is measured. Table 3 shows that the values obtained are satisfactory, almost all of them being higher than  $6.6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

Furthermore, by measuring electrical resistance between the gold leaf and the bronze surface underneath, it has been found out that, contrary to expectations, in the areas with a good gold adhesion there is always at least one point of contact between gold and alloy.

Fig. 4. Scheme of the device for the  $R_p$  measurements

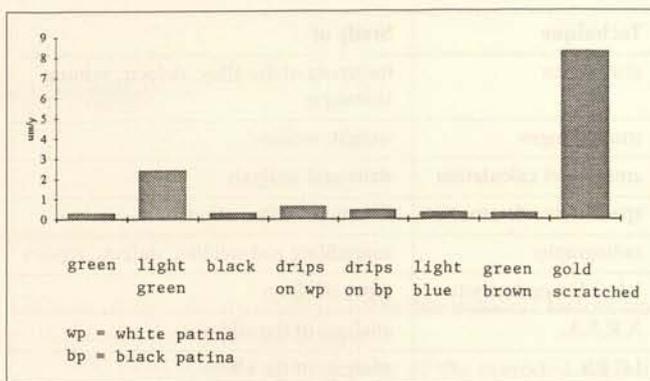
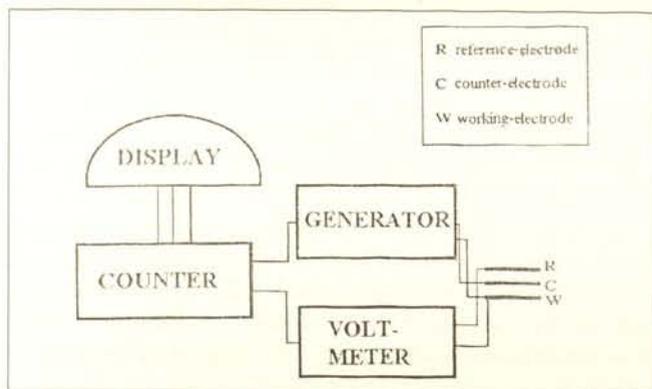


Fig. 5. Average values of the rate of corrosion in various areas of the horse different as to colour

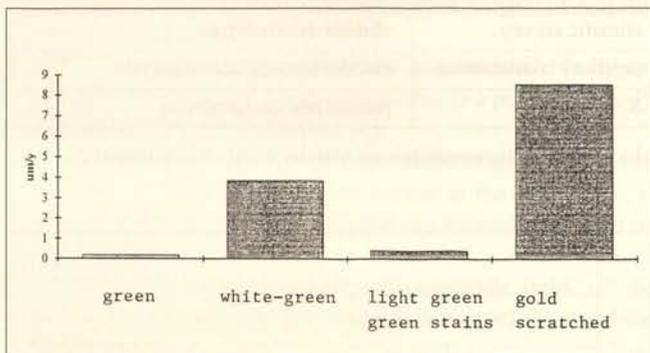


Fig. 6. Average values of the rate of corrosion in different areas of the rider

Method	Values	Values $\times t_w$
Capillary condensation		0.2
$R_p$	1.5-8.0	0.3-1-8

Table 2. Electrochemical corrosion rate ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )

In conclusion it can be asserted that adhesion of the gold plate, where the latter can yet be traced, is satisfactory apart from those fragments, of course, which appear to be partially detached.

### Environmental Danger

In the course of a measurements campaign carried out by ETT of Milan and Purafil of Atlanta (U.S.A.), some copper and silver sheets (henceforth coupons) were placed in Capitol Square in Rome according to a patented method set up by Purafil itself (11). After one month of outdoor exposure (Capitol Square, Rome) during the winter season, as regards some coupons and following three months of indoor exposure (exhibition rooms of the Capitol Wolf and of Marcus Aurelius) with regard to other coupons, the measuring of the products of corrosion was carried out. The coupons underwent exposure from November 95 to January 96: those placed outdoors were replaced every month, thus involving three series of samples.

The degree of environmental danger, according to Purafil, has been classified in Table 4.

As far as the samples placed outdoors are concerned environmental danger has turned out to be C5 and S4 with regard to copper and silver respectively. On the other hand, the coupons placed inside reacted as in a protected area (C3, S3).

Despite the limits of the method (short time of exposure, disputable classes of risk), it cannot be denied that the outdoor environment appears to be quite dangerous in comparison with the indoor one.

### The Protection of the Surface

With the co-operation of ICR, CISTeC has devised and arranged, a campaign of tests to establish the effective protection secured by some commercial products used to shield bronze artefacts placed outdoors (5). This is done according to the method recommended by ICR to combine a reversible acrylic primer with a replaceable top layer subject to deterioration.

Table 5 indicates the protection products which have been used and the ways in which the tests have been carried out. The results of the tests show that the most effective combination is Paraloid B72, as primer, and, as top layer Soter 202 LS + Soter 201 LC. The system of protection which has been chosen can be applied, of course, not only to the monument under reference but to similar monuments as well: obviously such a protective coat calls for maintenance works on the surface every three to five years to cope with the deterioration due to weather agents.

This maintenance might require, depending on circumstances, cyclic integrations of the film bound to be removed in the areas more exposed to the erosion of direct rainfall, as well as, in some cases, the removal and the subsequent complete replacement of the entire outer film.

### The Copy of the Monument

The results of the measurements and of the studies conducted by CISTeC (9) have led the authority in charge of surveillance of the monument to decide for the outdoor exposure of a scientifically correct copy of the monument, thus refraining from direct moulding because the latter would have polluted the surface of the monument. The model – a twin of the original monument – was made according to a new methodology devised by the ICR's laboratory of Physics. The main steps to bring this model to completion were the following:

1. Execution of the photogrammetric map, with 5 mm-distant contour lines of the volumes as output, by sampling 478154 points for the rider and 463489 points for the horse (as a whole, a 18 km-long track). The contour lines are as many as the section planes perpendicular to the axis of main symmetry, which is vertical for the rider and horizontal for the horse.
2. Development of a dedicated software to overcome some difficulties met in the course of cutting each section by means of a machine tool driven by the co-ordinates of the photogrammetric map; in this phase the scale has been enlarged by 2 percent to balance an equivalent shrinkage of the casting while cooling down.
3. Assembling in blocks of the PVC sections (820 for the horse and 686 for the rider) by means of hollow steel cylinders and terminal locking plates: the blocks were subsequently mounted on a steel skeleton.

At the end the model, made of plastic and steel, weighed as much as the original monument, about 2500 kg. The Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato made the bronze copy, starting from the PVC model. The unevenness of the surface, due to the discreteness of the contour lines, was smoothed by adding plas-

Area	Adhesion (10 <sup>4</sup> Pa)
1) No direct washing	>6.6
2) No direct washing	4.5
3) Clear drippings	>6.6
4) Dark drippings	>6.6
5) Direct washing	>6.6
6) Clear drippings	36
7) Clear drippings	>90

Table 3. Force of adhesion of the gold leaf to bronze

Copper corrosion		
Class	Quality of the air	Rate of corrosion
C1	Very pure	< 90 Å per 30 days
C2	Pure	< 150 Å per 30 days
C3	Clean	< 250 Å per 30 days
C4	Slightly polluted	< 350 Å per 30 days
C5	Polluted	> = 350 Å per 30 days
Silver corrosion		
Class	Quality of the air	Rate of Corrosion
S1	Very pure	< 40 Å per 30 days
S2	Pure	< 100 Å per 30 days
S3	Clean	< 200 Å per 30 days
S4	Slightly polluted	< 300 Å per 30 days
S5	Polluted	> = 300 Å per 30 days

Table 4. Environment classes in respect of conservation of historic-artistic works

Tested surface coatings
Paraloid B72 + Reswax (microcrystalline and synthetic waxes)
Paraloid B72 + Soter 202 LS + Soter 201 LS (microcrystalline waxes + BTA)
Paraloid B72 + Syremont FU610W (fluoropolymer)
Paraloid B72 + PSM 25 (microcrystalline wax)
Testing
ASTM B117- Salt spray – 240h
ASTM G53 – UV exposure + Condensation – 1008h

Table 5

ticine and shaping the latter as to reproduce the superficial details of the original. Once the model had been completed, a silicone counter-mould and then the definite mould for the casting, according to the indirect method masterly described by Cellini in his work on sculpture, were carried out.

For the casting, consisting like the original of seventeen and fourteen parted sections for the horse and the rider respectively, an easily melting ternary alloy of copper, tin and zinc 88:7:5 was used. Subsequently, the various parts were soldered together with the same alloy, the surface was cleaned and refined and finally patinated and coated as necessary.

There was still to be decided how to fix the monument to Michelangelo's base. The study of the loads distribution of the original monument had shown a marked lack of balance in the body forces insisting on the three bearing legs (Table 6), which

resulted in a strong forward push of the rider-horse system: in the past there had been attempts to solve this problem, with no success though, by balancing the three legs with addition of 730 kg of metallone, a lead-tin alloy. The copy has no such defect, this having been avoided by charging the left hind leg with 350 kg of lead. The three hooves were fixed to the base by means of a locking system of stainless steel consisting, for each hoof, of a part inserted in the base (bar + plate + hollow cylindrical seat with four adjustable pivots to fasten the tenons) and of a movable part, joined to the hoof of the horse, which goes into the one fixed to the base (tenon, consisting of a plate tied up to the hoof + a cylindrical piece to be keyed to the relevant hollow seat on the base).

At this point the long scientific and technological journey came to an end.

Total weight	2660
Left fore leg	1510
Left hind leg	240
Right hind leg	910

Table 6. Weight distribution of the monument (kg)

## Conclusions

This report shows the complexity of the problems which were faced and solved since 1981 both to obtain precious archaeometric information, to investigate the processes of deterioration, to carry out a non-invasive restoration and, in view of a possible future re-exhibition outdoors, to look into corrosion as well as protection and maintenance of the surface.

Besides the above, one step further was to make the scientifically correct copy of the monument which was placed on Michelangelo's base on April 21<sup>st</sup> 1997. All these researches, carried out between 1981 and 1997, can now be treated as a point of reference for future studies of other bronze monuments in that they contain a wide range of non-destructive diagnostic techniques, some of which surely innovative for works of art.

When in the end it was decided to place the copy outdoors instead of the original it was not for lack of adequate protection of the monument but merely because its surface is today unique and no doubt has to be saved in its total integrity.

## Acknowledgements

It is impossible to recall here all the persons engaged in these researches or who stimulated and supported them. I will mention only the institutes, the companies and the specialists who were more involved in arranging and looking after the experimental work as well as the restoration, the safeguard and the appreciation of the monument:

1. ICR, and especially the two laboratories of physics and chemistry, directed by G. Accardo and myself respectively, as well as the restorer P. Fiorentino; the Ministry of Cultural and Environmental Property, who financed the model;
2. CISTeC (Interdepartmental centre of science and technology for the preservation of historic-architectonic property – University of Rome "La Sapienza"), and in particular the professors C. Giavarini, R. Cigna, A. Gallo Curcio, G. Santucci, G. Torraca

and the engineers C. Bartuli and B. Colombo of the ICMMPM department of the University of Rome "La Sapienza";

3. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Rome, and particularly the doctors L. Cretara, G. Veroi and D. Pomari;
4. Rome City Council, and especially the superintendent E. La Rocca and Dr. A. M. Sommella;
5. RAS, Rome, official sponsor of both the restoration works and the casting;
6. Finmeccanica, Rome, for the first research regarding on-surface protective products and the firm I. Reindell for testing the second series of protective products.

## Literature

- 1 A. A. V. V., *Marco Aurelio: Mostra di Cantiere – Catalogo a cura dell'ICR*, in: Arti Grafiche Pedanesi, Roma 1984
- 2 M. MARABELLI/A. MARANO/S. MASSA/G. VINCENZI, *La condensazione capillare di vapore acqueo in patine di bronzi esposti all'aperto*, in: Preprints of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Non-destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art, Perugia, April, 17<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> 1988, organised by ICR and AIPnD, Rome, 1988, pp. 2,25, 1-20
- 3 A. A. V. V., *Marco Aurelio: Storia di un Monumento e del suo Restauro*, RAS, Milano 1989
- 4 M. MARABELLI/G. NAPOLITANO, *Nuovi sistemi protettivi applicabili su opere e manufatti in bronzo esposti all'aperto. Materiali e strutture*, 1-2, 1990, pp. 51-58
- 5 M. LAURENZI TABASSO/M. MARABELLI, *Il degrado dei monumenti in Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico*, Ed. BetaGamma, Viterbo, 1992
- 6 M. MARABELLI, *The monument of Marcus Aurelius: research and conservation*, in: Proceedings of the symposium "Ancient and Historic Metals", organised by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, Marina del Rey, California, November 1991, The Getty Conservation Institute 1994, pp. 1-19
- 7 P. FIORENTINO, *Restoration of the monument of Marcus Aurelius: facts and comments*, in: Proceedings of the symposium "Ancient and Historic Metals", ibidem, pp. 21-31
- 8 B. COLOMBO, *Studio della conservazione delle opere d'arte in lega di rame*, Thesis University of Rome "La Sapienza", 1994-1995
- 9 A. A. V. V., *Monumento equestre di Marco Aurelio, rapporto sugli studi e ricerche*, CISTeC, Roma 1996
- 10 M. BARTOLINI/R. CIGNA/B. COLOMBO/G. D'ERCOLI/M. MARABELLI/A. MARANO, *Capillary condensation measurements and electrochemical tests for conservation of artistic metals* in: Preprints of the "5<sup>th</sup> International Conference on Non-destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art" organised by MKE, AIPnD and ICR, Budapest, September 24<sup>th</sup>-28<sup>th</sup> 1996, pp. 117-130
- 11 E. SACCHI, *La qualità dell'aria in edifici storico-museali. Una indagine su campo*, in: Preprints of the AICARR meeting "Microclima, qualità dell'aria e impianti negli ambienti museali", CNR, Florence, February 7<sup>th</sup> 1997, pp. 39-65
- 12 M. BARTOLINI/B. COLOMBO/M. MARABELLI/A. MARANO/C. PARISI, *Non-destructive tests for the control of ancient metallic artefacts*, in: Proceedings of the "International Conference on Metals Conservation", Semur en Auxois, September 25<sup>th</sup>-28<sup>th</sup> 1995, James & James, London, 1997, pp. 43-49
- 13 A. A. V. V., *Il Marco Aurelio e la sua copia*, by A. M. Sommella e C. P. Presicce (Rome City Council), Silvana Editoriale, Roma 1997

## Note 1

After mechanical cleaning, the application by pads of the following products, as required, has been carried out on completion:

- 1 Bio-Rad Ag 50 W-X8 cationic resin in acid form;
- 2 12% solution of trisodium EDTA;
- 3 De-ionized water.

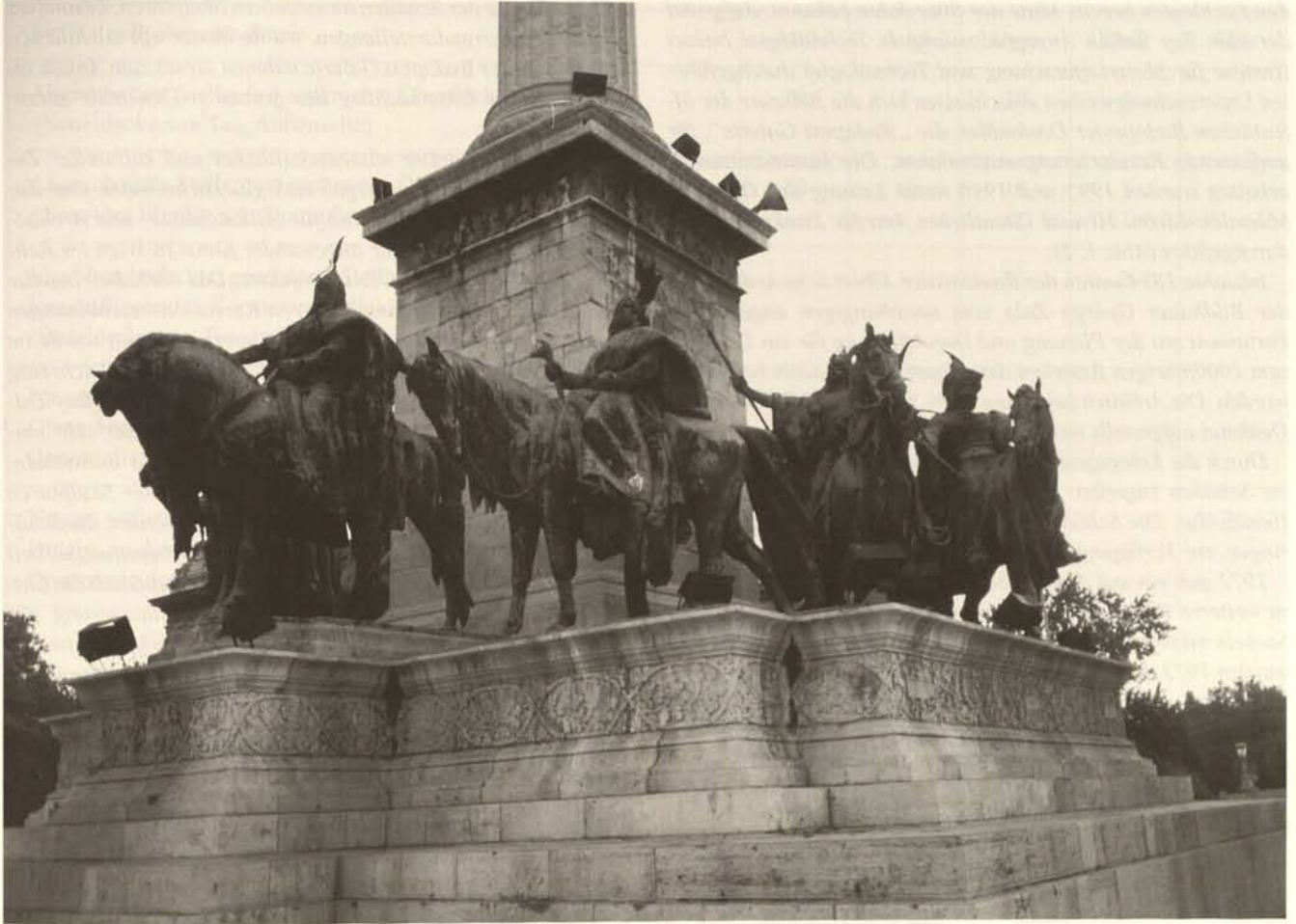


Abb. 1. Budapest, Heldenplatz (Hősök-tere), das Millennium-Denkmal, Ausschnitt

Gábor Buza

## Ablauf einer Restaurierung vom Konzept bis zur Wiedereinweihung

### Die sieben bronzenen Reiterfiguren vom Millennium-Denkmal in Budapest

#### Abstract

*The Millennium Memorial in Budapest, an impressive assembly of a central stone obelisque surrounded by bronze equestrian statues and numerous bronze portrait statues posing in an outer architectural semicircle, is dedicated to famous personalities in Hungarian History and was unveiled in 1929. It is one of the most famous and most visited memorials in Budapest. There have been two previous restorations of a more provisional character, one short after World War II, when only modest financial and personal resources were available and a second one which was done in the early 70ies but without documentation. Meanwhile especially the legs of the bronze horses had been torn by the immense pressure due to the corrosion of the interior iron armature. Further problems had resulted from the residual original casting core material in the bronzes which had been drowned by rainfall and condensed humidity. The surfaces of the bronzes had been discoloured by the runoff from iron-loaded*

*water, by the formation of green sulphate corrosion products in unsheltered exposure and by black crusts in sheltered exposure situations. The lecture covers the diagnostic and analytical results of the investigations preceding the restoration. The corrosion products were partly removed by mechanical means. The original iron armature was replaced by a bronze armature. The restoration of the memorial was finished in 1996.*

#### Resumee

*Das Millennium-Denkmal auf dem Budapester Heldenplatz (Hősök-tere) zählt zweifellos zu den am häufigsten besuchten Sehenswürdigkeiten der Stadt. Das Monument bietet bei feierlichen Kranzniederlegungen anlässlich von Staatsbesuchen wie auch beim traditionellen Silvesterkonzert einen imposanten und würdigen Hintergrund. Die starken Schäden an den reitend dargestellten sieben Feldherren im Zentrum des Denkmals waren*

den Fachleuten bereits Mitte der 90er Jahre bekannt. Aufgrund der vom Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet (Institut für Materialforschung und Technologie) durchgeführten Untersuchungsreihen entschlossen sich die Betreuer der öffentlichen Budapester Denkmäler, die „Budapest Galerie“, für umfassende Restaurierungsmaßnahmen. Die Instandsetzungsarbeiten wurden 1995 und 1996 unter Leitung des Országos Műemlékvédelmi Hivatal (Staatliches Amt für Denkmalschutz) durchgeführt (Abb. 1, 2).

Im Jahre 1894 waren der Baukünstler Albert Schickedanz und der Bildhauer György Zala vom unabhängigen ungarischen Parlament mit der Planung und Durchführung für ein Denkmal zum 1000jährigen Bestehen des ungarischen Staates beauftragt worden. Die Arbeiten begannen 1896, aber erst 1929 konnte das Denkmal aufgestellt werden.

Durch die Kriegsgeschehnisse wurden dem Denkmal schwerste Schäden zugefügt. Ein Bombeneinschlag traf den rechten Hemizyklus. Die Schäden wurden nach Kriegsende mit den geringen, zur Verfügung stehenden Mitteln vor Ort ausgebessert.

1972 gab ein auf Augenschein basierendes Gutachten Anlaß zu weiteren umfassenden Arbeiten. Etliche Teile des steinernen Sockels mußten ausgetauscht werden. Bei dieser Gelegenheit wurden 1973 die beiden zweirädrigen Kampfwagen abgehoben. Es liegt keine schriftliche Dokumentation des Zustands und der innerhalb von fünf Jahren vorgenommenen Arbeitsschritte vor. Laut Auskunft der an den Maßnahmen beteiligten Fachleute wurden die Skulpturen geöffnet, das eiserne Armierungsgerüst erneuert und einzelne Elemente neu gegossen.

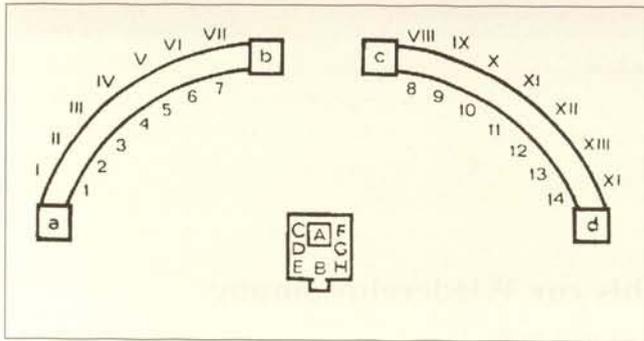


Abb. 2. Schema des Denkmals:

A Erzengel Gabriel (1901); B Landesfürst Árpád (1912); es folgen die Feldherren C Töhötöm (1929); D Ond (1928); E Kond (1928); F Tas (1928); G Huba (1928); H Előd (1928)

I Hl. Stephan I. (Szent István, 1911); II Hl. Ladislaus (Szent László, 1911); III König Koloman der Schriftgelehrte (Könyves Kálmán, 1906); IV Andreas II. (1905); V Adalbert IV. (IV. Béla); VI Karl Robert (Károly Róbert, 1905); VII Ludwig der Große (Nagy Lajos, 1927); VIII Johannes Hunyadi (Hunyadi János, 1906); IX Mathias Hunyadi (Hunyadi Mátyás, 1905); X-XIV in veränderter, heutiger Aufstellung: X Gábor Bethlen (seit 1958, zuvor auf dem Kodály-körönd); XI Bocskay (seit 1958, zuvor auf dem Kodály-körönd); XII Thököly (seit 1954); XIII Rákóczi (seit 1954); XIV Kossuth (seit 1954)

1 Stephan der Heilige übernimmt als Aushaltungszeichen die Heilige Krone; 2 Ladislaus der Heilige rettet ein ungarisches Mädchen; 3 Zusammenschluß von Kroatien und Dalmatien mit Ungarn; 4 Andreas II. führt den Kreuzzug an; 5 Rückkehr von Adalbert IV. nach Ungarn nach dem Mongolensturm; 6 Schlacht auf Morvamező; 7 Johanna von Neapel empfängt König Ludwig den Grossen; 8 Belagerung von Nándorfehérvár (Belgrad); 9 König Mathias im Kreis von Gelehrten; 10 Die Frauen von Eger; 11 Die Schlacht von Zenta; 12 „Vitam et sanguinem“; 13 Die Heilige Krone wird aus Wien zurückgeholt; 14 Krönung Franz Josephs I. zum ungarischen König

a Arbeit und Wohlstand; b Krieg; c Frieden; d Wissen und Ruhm

Das Ausmaß der Schäden an einzelnen Skulpturen, besonders an den Feldherrendarstellungen, wurde immer offensichtlicher. Mitarbeiter der Budapest Galerie nahmen dieses zum Anlaß, eine eingehende Untersuchung des gesamten Denkmals vorzunehmen.

Aufgrund verstärkter wissenschaftlicher und kultureller Zusammenarbeit in Europa ergab sich glücklicherweise eine Zusammenarbeit mit dem Institut für Silikatchemie- und Archäometrie der Hochschule für angewandte Kunst in Wien im Rahmen des EURO CARE COPAL Projektes. Das Vorhaben befaßte sich speziell mit der Erforschung von Korrosionserscheinungen auf Bronzen im Freien. Ein Teil der Untersuchungen wurde im Berliner Rathgen-Forschungslabor durchgeführt. Gleichzeitig beauftragte die Budapest Galerie das Institut BAYATI (Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet) mit der sehr umfangreichen Aufgabe, ein Maßnahmenkonzept zu entwickeln. Basierend auf der Überprüfung der Stabilität der Skulpturen sollten Wege und Technologien vorgeschlagen werden, die Schäden zu beheben. Nach über einjähriger Vorbereitungsarbeit wurde in Abstimmung mit den Vertretern der Hauptstadt die Entscheidung für die dringend erforderliche Restaurierung der Feldherrenskulpturen getroffen. Es war nicht möglich, die Arbeiten vor Ort auszuführen. Die sieben Skulpturen wurden in der 2. Hälfte des Jahres 1995 abgebaut und die Maßnahmen bis Mitte März 1996 vorbereitet.

Nach dem Abheben aller Reiterstandbilder wurde die Figur des Erzengels Gabriel, der größten zentralen Skulptur des Denkmals, vor Ort gereinigt und mit einem Oberflächenschutz aus Wachs versehen. Dabei wurden die heilige Krone und der obere Teil des apostolischen Kreuzes neu vergoldet. Kleinere fehlende Teile (z. B. die von der Krone hängenden 9 Ketten) wurden ersetzt und der Blitzableiter erneuert.

## Untersuchungsergebnisse

Die umfassende Untersuchung der Skulpturen wurde vor Ort und im Labor durchgeführt. Auf den Skulpturen sind zahlreich eingesetzte, meist eckige Flicker vorhanden, die sich in ihrer Farbigkeit und auch in der Legierungszusammensetzung von der angrenzenden Oberfläche unterscheiden. Etliche Löcher in der Oberfläche waren bei den früheren Reparaturmaßnahmen nicht geschlossen worden, so daß permanent Regenwasser ins Innere der Figuren eindringen konnte. In der Regel führt dieses nicht zu einer Gefährdung der Kunstwerke, wenn für den Ablauf des Wassers gesorgt ist. Im Falle der Feldherrenfiguren hatte sich das Wasser jedoch im Inneren gestaut. Außerdem bildete sich Kondenswasser. Die Folge war, daß auch im Sommer, nach mehrtägiger Sonneneinwirkung auf die Oberfläche der Skulpturen, noch Sickerwasser zu bemerken war. Ein Teil des Wassers sickerte aus dem Bauch der Pferde oder trat an undichten Fugen aus. Der Zustand der Pferdebeine war durch das dort gestaute Wasser besonders besorgniserregend. Bei keiner der Tierskulpturen waren alle vier Beine als unversehrt einzustufen, da durch Risse rostfarbene Flüssigkeit austrat. An mehreren Teilen der Skulpturen war deutlich zu erkennen bzw. zu befürchten, daß das Material in Kürze aufreißen würde.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse vor Ort (Radiographie, Ultraschall, Endoskopie, Rauchuntersuchung und Magnetoskopie) mußte jede der Skulpturen individuell behandelt werden. Eine Typisierung konnte weder nach ihrer Konstruktion, noch nach der Ausführungsqualität der früher durchgeführten

Stelle der Probenentnahme	Antl	Angl	Gyps	Quar	Chlc
Abgeschattete Stelle, fast senkrechte Oberfläche (Satteldecke von Tas, Außenseite)	70	5	20	5	
Abgeschattete Stelle, fast senkrechte Oberfläche, (Seite des Pferdes von Tas, außen)	60	10	10	3	
Von oben bedeckte, geschützte Stelle mit dicken, lose aufliegenden Korrosionsprodukten (Satteldecke von Tas unter dem Gewand)			95	2	2
Nasser, vollständig abgedeckter Bereich. Obere Fraktion der 5-8 mm dicken Kruste (Innenseite der Satteldecke von Tas)	70	10	5	2	10
Nasser, vollständig abgedeckter Bereich. Untere, an das Metall angrenzende Fraktion der Kruste (Innenseite der Satteldecke von Tas)	20				70

Tab. 1 (Die Korrosionsprodukte von der Oberfläche Antl = Antlerit, Angl = Anglesit, Gyps = Gips, Quar = Quarz, Chlc = Chalkantit)

Reparaturen vorgenommen werden. Das Innere der Skulpturen war z. T. mit unterschiedlichem, nichtmetallischen feuchtespeichernden Material gefüllt. Dieses Material lag in der Regel in den tieferliegenden Teilen der Skulpturen, z. B. in den Beinen der Pferde (bis zur Mitte der Oberschenkel), z. T. auch in den Satteldecken. Dieser Zustand war ausgesprochen ungünstig, zumal in die Beine der Pferde zusätzlich stählerne Stäbe zur Aussteifung eingebaut worden waren. Die Ausbesserungsarbeiten waren unaufschiebbar, denn die Korrosion schritt stetig voran. Es war schwer abzuschätzen, welche folgenschweren Schäden zuerst eintreten würden: vollständiger Verlust des eisernen Stützgerüsts, was zu Deformierungen oder dem Abbruch ganzer Skulpturenteile geführt hätte oder ein so starker Substanzverlust der Bronze, daß eine Reparatur nicht mehr durchführbar und einzelne Teile neu zu gießen gewesen wären. Die Wandstärke der Originale beträgt über 6 mm.

Vor Ort wurden Proben (1-2 mm<sup>3</sup>) zur Analyse der Patina und Legierungszusammensetzung entnommen. Als Untersuchungsmethoden kamen die Röntgendiffraktometrie und Mikroskopie der kristallinen Korrosionsprodukte zur Anwendung. Die Analysen ergaben, daß die Legierung der Skulpturen als „Rotguß“ (zinkhaltige Zinnbronze) eingestuft werden kann. Eine normenmäßige Einordnung ist nicht möglich, da zur Herstellungszeit in Ungarn keine gültige Norm für diese Legierungen existierte. Durch die mit dem Atomabsorptionsverfahren durchgeführten Analysen stellte sich heraus, daß unterschiedliche Legierungen verwendet worden waren. Diese unterscheiden sich auch von den neugegossenen Teilen. Die Metallgehalte bewegen sich zwischen Werten von: Cu: 78,7 – 87,7; Sn 4,7 – 10,1, Pb: 1,6 – 5,8; Zn 2,0 – 12,9.

Sehr aufschlußreich war auch das Ergebnis der Röntgendiffraktometrieuntersuchungen. Wir haben die Korrosionsmuster in fünf Gruppen eingeteilt und geben die Ergebnisse tabellarisch an.

Die in Tabelle 1 aufgezählten Daten lassen sich leicht durch die bei Bronzen bekannten Korrosionserscheinungen erklären. Das, durch die hohe Konzentration von Schwefelsäure saure Milieu erklärt z. B. das Vorhandensein von Antlerit und Chalkantit.

Auf den regengeschützten Oberflächenbereichen liegt eine dicke, schwer trocknende Schicht loser Korrosionsprodukte. Die direkt auf der Skulptur liegende, unterste Schicht hält die Feuchtigkeit am längsten, weshalb sich dort nach der Trocknung des sauren Regenwassers eine größere Säurekonzentration bildet. Besonders ungünstige Korrosionsverhältnisse zeigt die Probe mit 70% Chalkantitgehalt. In dieser Probe wurden nur 20% Antlerit (als kristalline Phase) nachgewiesen (die zur Summe von 100% fehlenden 10% Substanz konnten mit der Röntgendiffraktometrie-Untersuchung nicht eindeutig zugeordnet werden). Es ist anzumerken, daß es vor der Probenahme mehrere Wochen nicht regnete, und so wurde deutlich, wie langsam die nassen Stellen der Skulpturen austrocknen.

In den von den fast waagerechten Oberflächenbereichen der Skulpturen entnommenen Proben wurde 5% Gips gefunden. Dies weist auf die lange Austrocknungszeit der dicken Korrosionsschichten hin. Abhängig von den aerodynamischen Verhältnissen lagert sich mehr oder weniger Staub auf der Oberfläche ab und verbindet sich mit den nassen Korrosionsprodukten. Stellenweise wurde 95% Gips in der Korrosionsschicht gefunden. Der im Staub enthaltene Quarz hat wenig Einfluß auf die Korrosionsvorgänge, die nachgewiesene Menge übersteigt in keiner Probe 5%.

Es wurde maximal 10% an Anglesit nachgewiesen, was aufgrund der Legierungszusammensetzung der Bronze nicht anders zu erwarten war. Aus den Proben, die keinen Anglesit enthielten, war dieser entweder vom Regen ausgewaschen worden oder wegen zu geringer Mobilität nicht auf die Oberfläche gelangt.

Die Korrosionsprodukte von den Flickern und Fugen (Tabelle 2) enthalten mehr Anglesit als das Material der Skulpturen. Die Ursache liegt im wesentlich höheren Bleigehalt der eingesetzten Flickern und dem in einige Stoßnähte eingearbeiteten Blei. Wir haben in einer Fuge neben den Korrosionsprodukten auch 80% Graphit gefunden, das entweder zur farblichen Angleichung der Fuge mit Bronzepulver vermischt wurde oder von einer anderen Stelle in die Fuge gespült wurde.

Probenahmebereich	Antl	Angl	Quar	Lead	Broc	Grph	Cupr	Chlc
Farblich unterschiedliche Flicker (auf dem Kammhaar des Pferdes von Tas)	25	20	3	20	25			3
Farblich abgesetzter Bereich (Der Mantel von Tas und die Satteldecke)		40		60				
Farblich abgesetzter Bereich (Fuge zwischen dem Fuß von Tas und dem Körper des Pferdes) -	5	10			5	80		
Flicker (Bein des Pferdes von Tas)	20	10	5		50		15	
Korrosionsprodukt von einem ziemlich schlecht erhaltenen Flicker (Kammhaar des Pferdes von Tas)		30			40		30	
Flicker (auf der Satteldecke von Tas)	25	30			40		5	

Tab. 2 Die aus der Oberfläche der sichtbaren Flicker, Ausbesserungen und Fugen der Skulpturen entnommenen Proben (Lead = Blei, Broc = Brochantit, Grph = Graphit, Cupr = Cuprit)

Probenahmebereich	Quar	Goet	Cu	Magh	Lepi
Aus einem 5 mm tiefen Loch auf dem Bein von Tas	5	90	5		
Aus einer etwa 30 mm tiefen Einbuchtung entnommene Probe auf dem Schenkel des Pferdes von Tétény		95		5	
Aus einem etwa 8 mm tiefen Loch entnommene Probe auf der Satteldecke von Elöd		85		5	10

Tab. 3 Sichtbar eisenhaltige Korrosionsprodukte auf der Oberfläche der Skulpturen (Goet = Goethit, Cu = Cuprum, Magh = Maghemit, Lepi = Lepidokrokit)

Probenahmebereich	Antl	Gyps	Quar	Chlc	Cupr	Goet	Jaro
Nach außen zeigende Hälfte der langgestreckten, großen Ausblüher auf dem hinteren linken Bein des Pferdes von Huba		90	1				5
Innerer Teil der langgestreckten, großen Ausblüher auf dem hinteren linken Bein des Pferdes von Huba		75	2		8	15	
Kinderfaustgroßer „Auswuchs“ auf der inneren Seite der Satteldecke von Kond	5	90	1	1			

Tab. 4 Korrosionsprodukte mit mehr als 1 cm Schichtdicke (Jaro = Jarosit)

Auffällig ist der überdurchschnittlich große Gehalt an Brochantit, der auf ein weniger saures Medium hinweist. Dies läßt sich einerseits mit den unterschiedlich zusammengesetzten Bronzelegierungen erklären und andererseits damit, daß auf den betreffenden Bereichen die Korrosionsschicht bedeutend dünner ist als anderswo, weshalb sich das saure Regenwasser nicht konzentriert auf der Oberfläche hält, eintrocknet und deshalb nicht so stark sauer werden kann. In den erwähnten Proben ist auch ein größerer Anteil an Cuprit nachzuweisen, der ebenfalls ein Indiz für insgesamt günstigere Korrosionsbedingungen darstellt.

Die rotbräunlichen Verfärbungen auf der Oberfläche der Skulpturen werden von korrodierendem Eisen verursacht (Tabelle 3). Es finden sich stellenweise stecknadelkopfgroße Korrosionsherde neben Enden von Eisenzapfen mit einem Durchmesser von 20 bis 30 mm. Charakteristische Korrosionsprodukte sind Goethit, Maghemit und Lepidokrokit. Der ebenfalls enthaltene Quarz wurde durch Flugstaub auf die Oberfläche transportiert. Das nachgewiesene metallische Kupfer wurde entweder bei der Probenahme der vom Rand des Loches abgeschabten Korrosionsprodukte mit abgenommen, oder es wurde durch elektrochemische Prozesse aus der Lösung ausgefällt.

Aufgrund der elektrochemischen Spannungsreihe sind die Kontaktstellen zwischen Bronze und Stahl sehr ungünstig. Das weniger edle Eisen der Halterungs- und Befestigungselemente korrodiert wesentlich schneller als das Kupfer. Im Rost vorhandene, gelöste Kupferionen lagern sich auf der metallischen Eisenoberfläche ab. Das abgeschiedene Kupfer weist jedoch ein loses Gefüge auf, das das Eisen nicht vor weiterer Korrosion schützen kann. Da im Laufe dieses Prozesses die Konzentration der Kupferionen in der Lösung abnimmt, werden fortlaufend neue Kupferionen gelöst. Wir können – den Prozess sehr vereinfacht darstellend – sagen, daß in nasser Umgebung und in Anwesenheit von Sauerstoff der Stahl und das Kupfer einander „auffressen“. Man kann auf den Skulpturen stellenweise Schichten von grauweißen bis graurosa Korrosionsprodukten finden, die mehr als 1 cm dick aufliegen (Tabelle 4). Diese Schichten entstanden an den stark durchfeuchteten Stellen.

Im Inneren der Satteldecke der Figur des Kond sammelte sich sulphathaltige Flüssigkeit, die das Material anlöste. Diese Lösung trat an einer Stelle der Satteldecke an der freien, vom Wind erreichbaren Seite aus. In dem betreffenden Bereich kommt das Sickerwasser mit dem Flugstaub in Berührung und es entsteht

Gips. Vor der Probenahme gab es keinen Regen, was die Entstehung von Chalkantit unterstützt haben dürfte, da das durch den Mangel an Wasser konzentrierte Sickerwasser stark sauer ist. Im Hinblick auf die Statik der Figur wirken sich jedoch die Ausblühungen nicht aus.

Sehr besorgniserregend ist die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte, die sich auf dem linken hinteren Bein des Pferdes von Huba befinden. Es findet sich eine erhebliche Menge an Goethit, einem Eisenkorrosionsprodukt. Dies ist ein Hinweis, daß die im Bein vorhandene, aussteifende innere Stahlkonstruktion korrodiert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß durch das Füllmaterial die Nässe in den Beinen der Pferde gehalten wird und durch einen langen Riß langsam nach außen sickert. Bei der Probenahme war das Material sehr naß und die Konsistenz erinnerte an nasse Tafelkreide. Die vorgefundenen 8% Cuprit in den Korrosionsprodukten beweisen, daß in der Flüssigkeit eine bedeutende Menge Kupfer gelöst ist.

In einigen Öffnungen der Skulpturen ist unterschiedliches Material aus dem Inneren zu finden (Tabelle 5). Die Farbe ist charakteristisch rötlichgrau. Aufgrund der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen ist bekannt, daß die Farbe durch Kupfer(I)-oxid verursacht wird. Dieses Kupferoxid dürfte durch die Korrosion der Legierung der Skulpturen entstanden sein, da die Figuren innen stets feucht sind.

Es bietet sich an, die Ergebnisse im Hinblick auf die unterschiedlichen Kernmaterialien der Figuren von Árpád und Elöd einander gegenüberzustellen. Die Skulptur des Árpád wurde 1912, die des Elöd 1928 gegossen. Der wesentliche Unterschied ist, daß das in der früher gegossenen Skulptur gefundene Pulver Calcit, Albit und Illit enthält, wobei die letzten beiden Materialien Erdspäte bzw. durch Zersetzung von Erdspar entstanden Mineralien sind. Letzteres wurde dem Lehm wahrscheinlich als Modelliermasse beigemischt. Das aus dem Schweif des Pferdes von Elöd stammende Modelliermaterial besteht im wesentlichen aus Gips und Sand sowie aus Cuprit, dem Korrosionsprodukt der Bronze.

In den Beinen der Pferde befinden sich das Befestigungsgerüst sowie feste Kernmasse. Wir konnten von dieser festen Masse nur an einer Stelle eine verwertbare Probenmenge gewinnen. Aufgrund der Härte der Masse war die Entnahme nur mit einem spitzen Werkzeug mit einer Hartmetall-Einlage möglich. Die Röntgendiffraktometrie-Untersuchung ergab, daß es sich um Gips mit geringen Lehm-Anteilen handelt.

Probenahmebereich	Gips	Quar	Cupr	Calc	Albi	Illi	Jaro
Vom Schweif des Pferdes von Elöd stammendes rötliches, körniges Pulver	60	30	10				
Aus der Satteldecke von Árpád stammendes körniges Pulver	50	15	5	5	20	5	
Malmiges Material aus dem linken, hinteren Bein des Pferdes von Árpád	30	35	5	5	5	20	
Feste Masse, ausgeschabt aus dem Huf des Pferdes von Elöd	85	1	3				10

Tab. 5 Massen aus dem Inneren der Skulpturen (Albi = Albit, Illi = Illit)



Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Korrosionsproduktes von der Skulptur des Feldherrn Tas

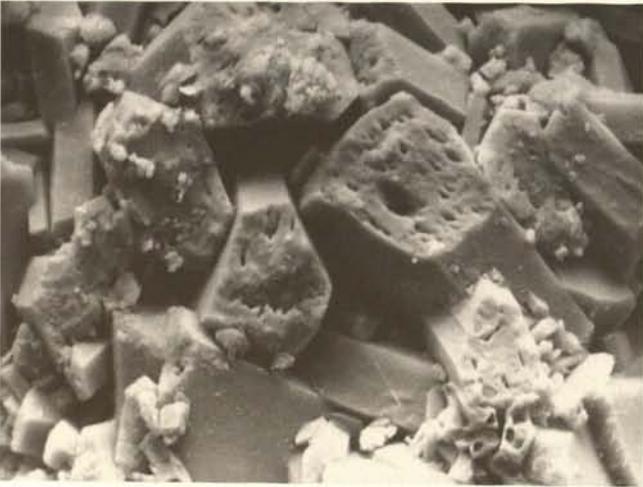


Abb. 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Korrosionsproduktes von der Skulptur des Feldherrn Tas

Abb. 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Korrosionsproduktes von der Skulptur des Feldherrn Tas



Die Rasterelektronenmikroskopie der Korrosionsprodukte war sehr aufschlußreich. Es wurde deutlich, daß die kristallinen Verbindungen aus der flüssigen Phase entstanden sind bzw. ihr Übergang von einem kristallinen in einen anderen kristallinen Zustand in gelöstem Zustand erfolgt, was vielfältige Auswirkungen hat. Man kann dieses Phänomen bei den Korrosionsprodukten beobachten, die von der Außen- und Innenseite der rechten Satteldecke des Pferdes von Tas entnommen wurden. Die chemische Zusammensetzung ist an beiden Probestellen fast gleich.

In Abbildung 3 und 4 sind die kristallinen Korrosionsprodukte (erste Probe in Tabelle 1) von der Außenseite der rechten Satteldecke von Tas in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet. Es handelt sich um völlig trockenes, kristallines Material, wobei die Größe der einzelnen Kristallite maximal 0,1 mm erreicht. Abbildung 5 zeigt die Proben Nr. 4 und 5 der Tabelle 1 mit den kristallinen Korrosionsprodukten von der Innenseite der rechten Satteldecke von Tas, die von einer nassen Stelle entnommen wurden und während des Transports getrocknet waren. Diese Trocknung erfolgte schneller als an der Figur selbst, weshalb auf der Oberfläche winzige Risse entstanden. Die Kristalle, die sich hier bilden, sind meist größer als 0,1 mm.

Auf der abgeschatteten Innenseite der Satteldecke geschieht die Kristallisation langsamer als auf der äußeren, zeitweise sonnigen Seite. Die größere Ionenkonzentration in der Flüssigkeit bewirkt fortlaufende Reaktionen mit der Bronze, weshalb auf der inneren Seite im Vergleich zur äußeren andere Phasen und auch größere Kristalle entstehen können.

Die mit der Trocknungsgeschwindigkeit zusammenhängende Wirkung der Ionenkonzentration wird auch durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen deutlich. Es gibt auf der rasch ausgetrockneten äußeren Seite keinen Chalkantit, auf der inneren, langsam trocknenden Seite hingegen noch bis zu 70%. Dies hat zwei Ursachen: Zum einen reagiert die Flüssigkeit mit der höheren Ionenkonzentration länger mit der Bronze, zum anderen kann der wasserlösliche Chalkantit in regengeschützten Bereichen nicht vom Regen abgewaschen werden. Der gemessene Unterschied zwischen dem Gehalt an Gips und dem an Quarz hängt von der Menge des Staubs ab, den der Wind ungleich stark auf den Skulpturen abgelagert.

### Die Restaurierung der Skulpturen

Der Maßnahmenkatalog umfaßte folgende Anforderungen:

1. Schonende Oberflächenreinigung zur Entfernung der Korrosionsprodukte unter Erhalt des sich unter natürlichen Bedingungen ausbildenden Grünrostes,
2. partielle Öffnung der Skulpturen zur restlosen Entfernung der verrosteten Stahlteile,
3. Reinigung der Innenseiten der Skulpturen,
4. Herstellung neuer Stützgerüste aus Bronze,
5. Kartierung der Oberflächenschäden der Skulpturen, Entfernung materialfremder Ergänzungen, Ersetzen fehlender Bronzeteile,
6. Reparatur kleiner Fehler in der Oberfläche durch Schutzgas-schweißen,
7. Patinierung der reparierten und ziselierten Teile zur Anpassung an die Umgebung,
8. Anlegen von Entwässerungsöffnungen in den fertig restaurierten Skulpturen,
9. Aufbringen eines Oberflächenschutzes.

Sechs der Reiterstandbilder waren an den Beinen mit Hilfe einer Betonbefestigung auf den Sockel montiert. Im Gegensatz dazu verfügte die Figur des Árpád über eine Bronzeplinthe, die nicht zusätzlich befestigt war. Die Demontage aller Standbilder verlief problemlos. Bei der Planung der Restaurierung war damit zu rechnen, daß die Figuren bei einzelnen Arbeitsschritten auf die Seite gelegt werden mußten. Deshalb wurden die Arbeiten in zwei getrennten Abschnitten ausgeführt.

Die Maßnahmen erfolgten an allen Skulpturen synchron. Sinn und Zweck dieser Vorgehensweise war, alle sieben Landesfürsten gleichzeitig in den Arbeitsprozeß mit einzubeziehen.

Vor Beginn der Restaurierung waren verschiedene Arbeitsmethoden getestet worden: Reinigung mit Hochdruckreiniger, Abstrahlen der Oberfläche mit feinkörnigem, nassen Material sowie die Anwendung einer mechanischen Abtragungstechnik. Bei der Naßreinigung wurde unterschiedlich starker Wasserdruck ausprobiert. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Methode an Stellen mit fester Korrosionsschicht zu wenig wirksam war. Das Strahlverfahren schied, trotz der Verwendung von sehr feinem Strahlmittel, ebenfalls aus. Der Reinigungsgrad ließ sich nicht kontrollieren und so wurde die Oberfläche bis auf das blanke Metall gereinigt. Letztlich wurde die Korrosionsschicht mit schwingenden, dünnen Metallnadeln, angetrieben und mit Preßluft Millimeter für Millimeter abgetragen. Alle Skulpturen wurden auf der Unterseite, am Bauch der Pferde, geöffnet. Diese Stelle war am besten zugänglich, da die Figuren liegend restauriert wurden. Außerdem würden die Reparaturen in diesem Bereich nach der Wiederaufstellung nicht auffallen.

Die meisten Probleme traten nach der Öffnung im Bereich der Pferdebeine auf. Hier mußten die alten Stahlaussteifungen entfernt und durch ein neues Stützgerüst aus einheitlichen Bronze­stäben ersetzt werden. Sie wurden in den Achsen der Hohlräume der Figuren zusammengeschaubt. Auf thermische Verfahren wurde zugunsten der Festigkeit des Materials verzichtet. Die 6 bis 8 mm dicken Elemente waren in jeder Skulptur mit etwa 200 bis 300 Schrauben untereinander verbunden. Die restlos korrodierten originalen Schrauben konnten problemlos entfernt werden, teilweise zerfielen sie bereits bei Berührung. Jede entfernte alte Schraube wurde sofort durch eine neue ersetzt. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, daß die Legierungen von Figur zu Figur und auch innerhalb einer Figur unterschiedlich sind. Um den zur Reparatur notwendigen Schweißdraht herstellen zu können, wurden deshalb vor der Restaurierung von den beschädigten Teilen Proben zur individuellen Analyse entnommen.

In die restaurierten Skulpturen kann jetzt kein Regenwasser mehr eindringen, da alle Öffnungen geschlossen sind. Allerdings muß damit gerechnet werden, daß sich aufgrund von Temperaturunterschieden im Inneren der Figuren Kondenswasser bildet, das unbedingt abgeleitet werden muß. Hierzu wurden an den jeweils tiefsten Punkten der Skulpturen Öffnungen angebracht.

### **Abschluß der Arbeiten**

1994 wurde die Jahresversammlung des EURO CARE-Projektes COPAL EU316 in Budapest abgehalten. Der Zustand der Skulpturengruppe der sieben Stammesfürsten vom Millennium-Denkmal wurde von den Teilnehmern der Konferenz einstimmig als kritisch beurteilt und die Restaurierung als dringend notwendig eingestuft. Fachleute der einzelnen Mitgliedsländer diskutierten über notwendige Maßnahmen und mögliche Vorgehensweisen. Die Dauer der Arbeiten wurde aufgrund von Erfahrungswerten auf mindestens fünf Jahre geschätzt. Die „Budapest Galerie“ suchte nach Möglichkeiten, diese Zeit abzukürzen, da das Millennium-Denkmal im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses steht und von vielen Touristen besucht wird. Von verschiedenen Seiten wurden Gutachten eingeholt, um die durchzuführenden Arbeiten gründlich vorzubereiten. Bereits vor der Demontage sollten mithilfe einer detailliert formulierten Ausschreibung alle wesentlichen Fragen bereits geklärt werden. Die Bewerber sollten wissen, welche Aufgaben sie erwarteten. Nach realistischen Schätzungen wurde – nicht zuletzt wegen der nahenden Jahrtausendfeier zur Landeseroberung – eine Arbeitsdauer von einem Jahr für alle sieben Reiterstandbilder angestrebt.

Nur durch sorgfältige Planung, den angemessenen Einsatz finanzieller Mittel und nicht zuletzt durch die Begeisterung aller Beteiligten war es möglich, in extrem kurzer Zeit nicht nur die Reiterstandbilder der sieben Landesfürsten, sondern auch die auf der 35 m hohen Säule stehende Skulptur des Erzengels Gabriel instanzzusetzen. Die geschädigte, steinerne Plattform wurde ebenfalls restauriert und ihre Beleuchtung komplett erneuert.

Am 30. Juni 1996 fand ein Festakt statt, bei dem das neu restaurierte Denkmal der Öffentlichkeit feierlich übergeben wurde.

### **Abbildungsnachweis**

Alle Abbildungen vom Verfasser

## The Bronze Sculpture Studies of the Swedish Central Board of National Antiquities

### Background

From 1987 funds were provided by the Swedish Central Board of National Antiquities for repairing damaged bronze sculptures and at the same time investigating the effects on outdoor sculptures of bronze to see whether their character and extent are such as to justify a major remedial programme. The work was carried out until 1994 through the former institute RIK, which was part of the Central Board of National Antiquities and the National Historical Museums.

For this work it was considered to be of utmost importance for the corrosion specialist, the technician, the conservator and the restorer to know the viewpoints of art historians, antiquarians and aesthetic experts as to what a sculpture should look like and why. Accordingly, ethical and aesthetical discussions are a highly essential part of the development process, and the choice of methods and materials to be included in the tests entailed by the research side of the project have been guided and sometimes decided by considerations of this kind.

It is appropriate here to mention a fundamental difficulty connected with the improvement of conditions in the conservation field. Conservators, art experts, material chemists, technicians and traditional craftsmen all have very different ways of looking at things. As a result, very different interpretations can sometimes be put on objective, direct observations, due to this very difference in frames of reference. One is greatly tempted to infer that representatives of the different competencies tone down other specialists' perspectives as irrelevant or perhaps fail to understand the true nature of the problem.

These difficulties should not be regarded as an embarrassment to be avoided but as central core issues which can only be tackled head on. For this work, the aim has always been to achieve a constructive partnership between the different competencies. Happily it has proved possible to find competent representatives of different fields who are actively interested in working towards a common goal. It is thanks to their efforts that essential parts of the work have been made possible.

### Aims

The overriding aim of this project has been to make it possible for owners of public sculptures to give them adequate care and maintenance. Work under the project was made to focus on four partial objectives, viz:

1. Investigating how harmful air pollution is to the bronze material in the instances and environments investigated.
2. Devising methods for ascertaining whether and if so to what extent a bronze sculpture has been damaged.
3. Investigating the suitability of existing methods of restoration.
4. Testing serviceable materials for the conservation, maintenance and corrosion protection of bronze sculptures in the outdoor environment.

### Structure of the Project

Work proceeded both within the co-ordinating institute, RIK, in the form of project management and compilation of results, and in the form of contracted work comprising both research, inventory and remedial measures. The internal work also included a certain amount of research and the compilation of input documentation for an inventory.

The contracted restoration work was undertaken in association with Gunnar Petterssons Konstgjuteri, Stockholm.

Most of the research was contracted out and undertaken in association with the Department of Inorganic Chemistry, Chalmers Institute of Technology and the University of Göteborg, and with the Swedish Corrosion Institute. In connection with restoration work material studies were carried out in RIK. An in-depth inventory of 14 selected bronze sculptures in Göteborg was undertaken by the Heritage Conservation Department of Göteborg University. This work also involved co-ordination with the Eurocare project COPAL.

Co-operation has also taken place with representatives of the sculpture conservation workshop at the Nationalmuseum, Stockholm, with representatives of the Stockholm City Museum and with the sculptor Liss Eriksson. These persons served as an advisory working party in connection with sculpture restorations and took part in a field trip to Paris. Field trips were also undertaken to Germany and Czechoslovakia.

### Studies under the Project

#### *Research*

In 1987 R&D began with a study of literature aimed at updating the research situation on the corrosion and surface protection of bronze material.

Some of the R&D work within the project was concerned with improving our understanding of the patination process and of the composition of patina, especially patina which is of variable appearance, e.g. patchy or streaked.

A special study was made of the layer structure of patina coatings in differently coloured and structured areas. The purpose of these studies was, if possible, to find connections between the outward appearance of the patina and the state of the underlying metal.

Special studies were also made of various cleaning methods and of methods for surface treatment and protection. It was not the aim of this project to devise a universal method of bronze sculpture restoration.

The treatment of works of art as if they were standardized industrial products is quite inappropriate. Instead the idea was to utilise existing knowledge, above all that possessed by bronze founders and patinators, and to investigate the effects and consequences of different treatments from an art-theoretical, aesthetic and technical viewpoint.

The studies in technology and material science undertaken as part of this work were intended to broaden and deepen our understanding of various topics and to establish a foundation of material technology and material science.

#### *R&D at the Swedish Corrosion Institute*

Various methods for cleaning corroded bronze were studied at the Swedish Corrosion Institute (SCI). Chemical and mechanical methods used both in corrosion protection and in conservation were investigated in order to establish their cleaning efficacy and to gauge the degree of metal removal which cleaning involves. In connection with this work, a number of the blasting agents were also tested under craft conditions at the Pettersson art foundry.

The conclusion arrived at is that all cleaning methods which to any extent dissolve or remove the corrosion products also attack the underlying metal to a greater or lesser extent. The degree of attack depends very much on the skill of the person who does the cleaning. Blasting has been widely criticized, but, competently performed, it has proved to entail less metal removal than, for example, the method preferred by conservators, namely treatment with the complex former EDTA.

SCI's tasks also included investigations of the various types of patination that occur and of the ways in which they attack the metallic surface patinated. The findings show that the patinations tested have a metal consumption equalling no more than between two and five years' corrosion of unprotected bronze in Swedish urban atmospheres of the 1980s. The traditional artists' patinations consume slightly more material than the industrial ones, but the latter are generally ruled out by aesthetic and/or craft-related considerations.

SCI, acting in collaboration with RIK, has inaugurated an extensive exposure of patinated and surface-treated bronze material. This will continue for eight years at three field stations, two of them in Sweden and one in the Czech Republic. The exposure involves unpatinated bronze and two kinds of brown-patinated and green-patinated material, one of them patinated by a patinator, the other in a laboratory using industrial recipes. These materials are being exposed both uncoated and with the following coatings: microcrystalline wax, beeswax, acrylic varnish and INCRA varnish, i. e. acrylic varnish with corrosion inhibitor. An industrial method for green-patinating copper roofing is also included in the exposure, but only without organic coating.

#### *Laboratory Study of the Impact of Corrosive Substances*

Some years ago a great deal of interest came to focus on the possible influence of nitrogen dioxide on various degradation processes, above all as regards the interaction of nitrogen dioxide and sulphur dioxide. After the concentration of sulphur dioxide in Swedish urban atmospheres had been considerably reduced from the 1960s onwards, whereas no such reduction of nitrogen oxides had been achieved at all, a certain amount of attention came to focus on the harmful effects of these gases.

The Department of Inorganic Chemistry, Göteborg, was engaged to investigate reactive mechanisms for these corrosive gases and statue bronze. That work was conducted by Peter Eriksson in close collaboration with the project at the Central Board of National Antiquities and formed part of his doctoral thesis.

The results of the experiment show that the atmospheric corrosion chemistry of a technical alloy like that under consideration involves several parallel reactions. The situation is further complicated in the case of a traditionally patinated and waxed statue bronze in an outdoor atmosphere during changeable weather.

The results obtained in the study convey a deeper insight into the reactions which can be expected in outdoor bronzes, but they are not to be used as a basis for in-depth conclusions as to which factors determine the corrosion of real objects in outdoor surroundings, especially not as regards more long-term processes. There are two main reasons for this reservation:

1. the impact of rain-flushing of parts of sculptures is considerable and was not simulated in the laboratory studies;
2. the study concentrates on short-term and initial processes, the longest exposure time was four weeks.

It may be appropriate to ponder the results obtained in the light of our knowledge that, normally speaking, copper oxide and brochantite can be identified on bronze sculptures and, in chloride-containing environments, atacamite and paratacamite as well, among other substances. These solids are thermodynamically stable in contact with aqueous solutions containing divalent copper ions in fairly low concentrations and sulphate and/or chloride.

The study confers new insight into the existence of several reactive paths for corrosion processes which can include both nitrogen compounds and sulphur compounds. In the light of this new knowledge there seems little point now in pursuing the studies in much greater depth, because the relative proportions of the different parallel reactions can be expected to vary a great deal, depending on the ambient conditions of real outdoor sculptures. In such conditions there is probably little point in defining a number of model systems for different conditions, unless there is found to be reason for devoting very large sums of money to research in this field.

Results are now available showing that there are several possible chemical reactive paths for the formation of the constantly recurring corrosion product components. It is reasonable to suppose that these compounds are formed under conditions which could be termed quasi-equilibrium between the solid phases and aqueous solutions containing copper (II) ions, sulphate ions, chloride ions, nitrates and so on. With varying wetness on the surfaces, no doubt both dissolution in and precipitation from aqueous solution occur.

#### *Surface Cleaning at Restoration*

When restoring sculptures one is sometimes forced to remove both old patina and perhaps other solid precipitations on the surface. It is very important to be able to do this with the least possible removal of the underlying metal and with a reasonable work input. There are several divergent opinions as to how this should be achieved. Apparently the only consensus opinion is that, in chemical cleaning, one must not use acids for this kind of work. In this study very careful and competent sandblasting was mostly used.

#### *The Structure of the Patina Layers*

Studies of material specimens from remediated sculptures have been performed at RIK on scraped corrosion specimens, on

ground sections of drilling cores and on drilled metal chips. The metal analyses, performed with ICP, show that all the alloys used have a copper content of about 85-90%, with varying proportions of tin, zinc and lead. The analyses of corrosion products, performed using XRD (Debye-Scherrer and Guinier-Hägg), mainly indicate the presence of copper oxide and brochantite, and in one or two exceptional cases also of antlerite, a basic copper sulphate with a higher sulphur content than brochantite. The latter apparently occurs on well-protected surfaces which are not flushed by water. Studies of material from Göteborg have also revealed atacamite.

The metallographically polished sections of the patina layers were examined in an optical metal microscope and a scanning electron microscope, and were analyzed with energy-dispersive X-ray fluorescence in SEM. These analyses show that black zones on the surface of the sculpture next to the metal have a thin layer of copper oxide, over which there is a layer consisting of a mixture of brochantite, various airborne solid contaminants like quartz, soot etc., and a tin compound which is not crystalline, probably SnO<sub>2</sub>. An outermost layer contains brochantite only, together with the solid impurities. Under green surfaces, i. e. the water-flushed upward-facing surfaces and in green streaks, copper oxide was observed nearest the metal and, in an outer layer, a mixture of brochantite and the tin compound which recurs all the way to the outer surface. Thus in the green zones there is an accumulation of tin caused by leeching of the water-soluble copper sulphate from the patina. At the same time the impurities making the patina black are washed away.

### *Inventory*

Limited inventories have been compiled as a basis for practical work and to gauge the extent and type of existing damage. This work was restricted to a total inventory of bronze sculptures in the Municipality of Sundsvall, which was formerly known for its extremely polluted air, and an indepth inventory of 14 sculptures in Göteborg. The latter describes and documents type and extent of damage. The composition of the patina, in terms of its constituent chemical compounds, is an essential part of this account. That work was done by Helena Strandberg of the Heritage Conservation Department, Göteborg University.

Within the Municipality of Stockholm, a general inventory of older sculpture in the inner city was compiled by RIK. It was on the basis of that inventory that sculptures were selected for the remediation measures carried out as part of this project.

Inventory work has shown that most of the outdoor bronzes require curative treatment in the form of washing and waxing but are not in need of any more extensive restoration. In Sundsvall, reputed to have had the worst air in Sweden, only the two oldest sculptures have developed a patina which can be considered to indicate damage to the bronze. Those sculptures were erected in 1911 and 1935 respectively. The other bronze sculptures, the oldest of which dates from the 1940s, are in satisfactory condition.

In nearly all known cases, including other towns and cities besides those mentioned here, the care and maintenance of outdoor sculptures is a practically unknown concept. There are occasional exceptions, e. g. when a sculpture is covered over for the winter and washed down and polished in the spring. Such exceptions are salutary and show that even regular care of a very simple kind will keep a sculpture in extraordinarily good condition

and presumably eliminate entirely the need for expensive restoration measures at some later date. Besides, works of art which are looked after are aesthetically more attractive. It should be vigorously emphasized that works of art which are placed outdoors require regular attention.

### **Restoration Measures**

The purpose of remediation work was to deal with outdoor bronze sculptures which are in acute need of attention. Another purpose was to provide knowledge and information concerning bronze sculptures and their properties and states, as a basis for directions concerning inventory work and future remediation. Altogether nine objects, of different ages and sizes and in different conditions, have been dealt with.

Four of them were treated in order to investigate the reversibility of a new method of treatment. The other five objects were treated due to their having developed various kinds of patina indicative of different types of damage. The youngest of them has been exposed to the elements since 1949, the oldest since 1867. All the sculptures are located, and always have been, in the inner city of Stockholm, where the situation of air pollution has varied both geographically and historically. In all five cases it proved impossible to obtain any information about the surface treatment and appearance of the sculpture at the time of its erection.

In connection with restoration work, samples were taken from some of the sculptures in the form of drilled metal chips for the determination of their alloy composition. A number of drill cores were also taken in order to study cross-sections of metal and patina, as well as scrape specimens for phase analysis of corrosion products.

### **The Sculpture Restoration Working Party**

All treatment of sculptures within this project was discussed by a working party recruited in such a way that various interests and specialists had an opportunity of communicating their viewpoints. The members of the working party were:

Liss Eriksson, sculptor,

Jan Gullman, inorganic chemist, corrosion specialist, the Central Board of National Antiquities,

Gunnar Pettersson, artware master founder,

Elisabet Tebelius-Murén, sculpture conservator, Nationalmuseum,

Mille Törnblom, metallurgist and project leader, the Central Board of National Antiquities,

Bo Wingren, art historian, the Stockholm City Museum.

All remediation measures were discussed within this working party, and before action was decided on it was established what would be suitable and, above all, what end result was being aimed for. On this basis it was decided what would be technically permissible. Clear reasons were given for physical interference with the objects restored, and in such cases no more was done than was judged to be necessary.

### **Corrosion Status of Selected Sculptures**

Four of the five objects treated seemed at first sight to be in much the same condition. They all had the typical spread of up-

ward-facing green zones, with a black patina on the vertical and protected zones, and green streaks running down from the green zones over black surfaces. Closer inspection, however, revealed essential differences.

## Restoration of Selected Sculptures

### Sampling

Sampling was undertaken when considered justifiable, as described in the reports on each individual sculpture restoration. All samples were archived. Insofar as the samples have been analysed, the analytical findings are presented in the report concerned.

### Cleaning

For the remedial work, which was done at Gunnar Pettersson's artware foundry in Stockholm, careful blasting was the principal method used.

To achieve the aim of understanding and assessing the extent of damage beneath different kinds of patina, two of the sculptures were blasted clean. Blasting yielded important information concerning the extent of the corrosion process. The older of the two sculptures had a heavily corroded surface with pitting up to 0,5 mm deep. The metal under the green streaks was deeply furrowed. The later sculpture had quite an extensive streaking pattern but no visible attacks in the metal after cleaning.

The other two sculptures which were blasted were not cleaned right down to a purely metallic surface. The aim here was to make a full-scale study of using blasting to remove only the outer patina layer which had to be removed for cleaning – that is the glotchy, uneven outer layer stained with soot and grime – so as to leave the bottom layer of copper oxide and parts of the green brochantite layer above it in situ as an underlay for patination.

## Patination and Surface Protection

The repatination work was done by a professional patinator, Karin Wassberg, just as all the previous operations were performed by a professional artware founder and chaser. Above all, patination serves an aesthetic purpose, but together with surface treatment afterwards, it can also provide a corrosion-retarding coating.

The sculptures which were blasted absolutely clean were first given a dark basic patination to which a green patina was

applied, and they were then waxed. On some sculptures beeswax was used, on others microcrystalline wax.

One sculpture was not blasted at all, but only cleaned by washing and graffiti were removed by organic solvents. Then it was given a slight retouching of facial patina after cleaning, and was then waxed with beeswax.

## Conclusions

The studies commissioned from the Swedish Corrosion Institute and the Chalmers Institute of Technology yielded the following main results:

The Corrosion Institute Study showed the cleaning of a corroded metal surface involved metal removal, in the sense of the surface being stripped of metal not converted into patina. If cleaning is carried out properly, no appreciable further removal of the remaining material need happen. Blasting has proved especially suitable as a means of achieving controlled partial cleaning where it is not the intention to remove all patina.

Patination on a purely metallic surface always consumes parent material, even if a great deal of the patina is added in the form of copper salts. The extent of metal removal was of the same order as with between two and five years' outdoor exposure of unprotected bronze. A rawness or chasing of the surface does not appear to have any substantial effect on the subsequent course. The formation of a moderately sized working party of this kind is recommended for all restoration work, i. e. for measures extending beyond rudimentary washing, waxing etc. In this way it is easier to obtain a solid basis for deciding the measures to be taken and also to deal with the criticism which anyone who has completed a restoration will invariably have to face. The main conclusion drawn from the investigations and restoration work carried out is that most of the outdoor bronzes in Sweden, whatever they may look like, are not seriously damaged and are not in need of extensive restoration.

On the other hand, virtually all the objects inspected are in a state of neglect. With very few exceptions indeed, they have never been cleaned since they were put up. If these sculptures, which are valuable works of art and for the most part were purchased with public money, are not maintained, it is to be expected that eventually they will incur damage requiring very expensive repairs.

## Literature

A. GULLMAN/M. TÖRNBLÖM, *Bronze Sculpture – Its Making and Unmaking*, 1994

## Restaurierungsmaßnahmen an Großbronzen des 19. Jahrhunderts

### Abstract

The article starts by giving a survey of the development of bronze founding and modelling techniques in 19th-century Berlin. There, a change in technology took place: the traditional method of Lost-wax (*cire-perdue*) was replaced by the casting of figures in sections and in sandmoulds. Now monumental bronzes were no longer made of one mould but were put together from various parts cast individually. This new founding technique is represented here by 19th-century bronze monuments and illustrated by giving detailed information of manufacturing characteristics, such as methods of mounting and joining.

Then the article focuses on the interior of monumental bronzes as well as on restoration methods used to stabilize, complete and conserve their constrictive elements, as shown by the example of the monumental equestrian statue of Friedrich Wilhelm IV. The restoration methods applied there respect the statue's original condition, avoiding irreversible substantial manipulations. Finally, the restorational practice of statically securing monumental bronze plastic art is illustrated by the Russian Cenotaph in Berlin. Profound knowledge of particular manufacturing techniques, together with an insight into the interior of works of art, are fundamental prerequisites for developing a comprehensive concept of restoring 19th-century monumental bronzes.

### Zusammenfassung

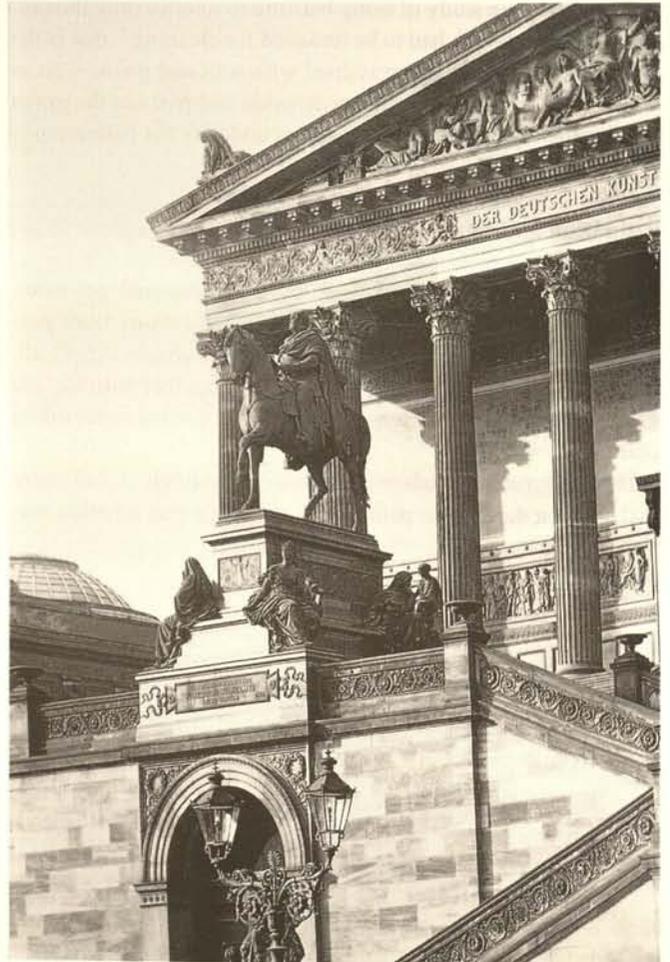
Der Beitrag stellt zunächst die Entwicklung der Bronze-guß- und Abformtechniken im 19. Jahrhundert in Berlin vor. Hier findet ein Technologiewandel statt: Das traditionelle Wachs-ausschmelzverfahren wird durch das Sandteilformverfahren abgelöst. Großbronzen werden nun nicht mehr „in einem Guß“ hergestellt, sondern aus zahlreichen, einzeln gegossenen Teilen zusammengesetzt. Diese neue Gußtechnik wird am Beispiel monumentaler Bronzedenkmäler des 19. Jahrhunderts vorgestellt und mit Detailinformationen zu herstellungstechnischen Merkmalen wie Montier- und Fügemethoden veranschaulicht. Das Schwerpunktthema ist die Betrachtung des Innenlebens von Großbronzen sowie die Vorstellung von Restaurierungsmaßnahmen zur Stabilisierung, Ergänzung und Konservierung der konstruktiven Elemente, gezeigt am monumentalen Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. Die angewandten Restaurierungsverfahren respektieren die originale Beschaffenheit des Bronzedenkmals und vermeiden irreversible Eingriffe in die Substanz. Der abschließende Exkurs zeigt am Beispiel des Russischen Ehrenmals in Berlin die restauratorische Praxis bei der statischen Sicherung einer monumentalen Bronzeplastik. Das Wissen um die herstellungstechnischen Besonderheiten, der Blick in das Innere dieser Kunstwerke, ist Voraussetzung für die Entwicklung ganzheitlicher Konzepte zur Restaurierung von Großbronzen des 19. Jahrhunderts.

### Einleitung

Seit der Antike gilt Bronze wegen der Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit als das geeignete Material zur Schaffung von Denkmälern. Denkmäler aus Bronze, „*ex aere solido*“, waren von der Spätantike bis in die Neuzeit Sinnbilder ewig wählender weltlicher und kirchlicher Macht. Großbronzen schmückten die Kirchen, Paläste und Städte, verliehen ihnen Altherwürdigkeit, Ansehen aber auch Rechtsanspruch. Daneben galt im Mittelalter die Kunst, Großbronzen zu gießen, als Nachweis antiker Tradition.<sup>1</sup> Im 19. Jahrhundert, dem Zeitalter des Denkmalkults, wird Bronze geradezu zum „klassischen“ Material für Denkmäler. In der Hierarchie der denkmalwürdigen Materialien stand Bronze nun ganz oben.

Der Begriff „Großbronzen“ wird in diesem Beitrag auf freistehende, mindestens lebensgroße bis kolossale Bronzeplastiken angewandt. Gerade im 19. Jahrhundert läßt sich ein starker Trend zu monumentalen Bronzedenkmälern feststellen. Staats-

Abb. 1. Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. an der Nationalgalerie in Berlin; historische Aufnahme nach 1886



denkmäler, wie die Reiterstandbilder der preußischen Könige in Berlin, zeigen monumentale Ausmaße. Der Platz dieser Denkmäler ist der öffentliche Raum, sie nehmen im Stadtbild neue Positionen ein, prägen Straßenzüge und Plätze (Abb. 1).

Die große Zahl der neu zu errichtenden Bronzedenkmäler, aber auch ihre Monumentalität förderten die Entwicklung des Bronzegusses im 19. Jahrhundert entscheidend. Neben den Denkmaldimensionen dürfte auch der allenthalben in der zeitgenössischen Literatur nachvollziehbare Kostendruck zur Fortentwicklung neuer Herstellungstechniken und Gußtechnologien beigetragen haben.

Diese Entwicklung des Bronzegusses und die sich daraus ableitenden technologischen Merkmale der Großbronzen des 19. Jahrhunderts stehen im Mittelpunkt dieses Beitrags. Der restauratorische Blick wendet sich dabei hauptsächlich auf das Innenleben dieser Denkmäler. Dieser Befund gibt Aufschlüsse über die in der Literatur beschriebenen Guß- und Montagetechniken aber auch über die hier anzutreffenden Schadensbilder. Die Darstellung von Freilegungs- und Konservierungstechniken an Großbronzen erfolgt in anderen Beiträgen; die hier vorgestellten Denkmäler sind alle mit den derzeit restauratorisch üblichen Verfahren gereinigt und konserviert worden.

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts herrschte beim Guß von Bronzedenkmälern die Technik des Wachsauerschmelzverfahrens vor. Dabei wurde das Objekt nach Möglichkeit „in einem Guß“ gefertigt, lediglich komplizierte oder abstehende Teile wie Arme, Attribute etc. separat gegossen und später angesetzt.

Daneben etablierte sich seit dem Ende des 18. Jahrhunderts – zunächst wohl in Frankreich – das Sandteilformverfahren, das ursprünglich aus der Eisengußtechnik übernommen wurde.<sup>2</sup> Die Einführung dieser Technik für den Bronzebildguß im deutschen Raum geht wohl auf die Berliner Bildhauer Gottfried Schadow und Christian Rauch zurück. Es war Schadow, der nach den napoleonischen Befreiungskriegen mit dem Pariser Gießer Lequiné und dem Bronzeziseleur Coué die neuesten gußtechnischen Entwicklungen im Sinne eines französischen Technologietransfers nach Berlin holte. Das erste Bronzedenkmal, das in der Technik des Sandteilformverfahrens gegossen wurde, war Schadows Blücher-Denkmal für Rostock im Jahr 1818, belegt durch ein Zitat aus der Festschrift der Denkmaleinweihung: „Sehr wichtig ist auch die Methode, wodurch man das Wachs, welches sonst die Dicke des Metalles bestimmte, entbehren kann. Jetzo, wenn über das fertige Modell die Form gemacht und diese wieder abgenommen ist, wird die ganze Oberfläche beschabt, und zwar um so viel, als die Metalldicke künftighin betragen soll (Abb. 2).“<sup>3</sup>

Entscheidend für die Weiterentwicklung dieses Teilformverfahrens waren dann in der Folge Synergieeffekte aus den preußischen Erfahrungen im Eisenkunstguß und dem aus Frankreich importierten gußtechnischen Know-how. Eine grundlegende Änderung der Herstellungstechnik von Großbronzen war die Folge: Diese wurden nun nicht mehr „aus einem Guß“ gefertigt, sondern aus vielen einzeln gegossenen Teilen zusammengesetzt und montiert.

Ein kritischer Beobachter der Pariser Weltausstellung von 1844 bemerkt dazu, daß die Bronzedenkmäler nun „in Stücken und Stückchen gegossen und zusammengebaut sind, wie die Teile einer Dampfmaschine.“<sup>4</sup>

Die vielen, teils sehr großen Bronzebildwerke der folgenden Jahrzehnte wurden allesamt im neuen Verfahren gegossen.<sup>5</sup> Diese Blütezeit der Denkmalkunst und die damit verbundene steigende Nachfrage nach einer Umsetzung der Denkmal-Idee in Bronze-Materie ermöglichte den Gießern und Ziseleuren eine Weiterentwicklung und Vervollkommnung ihrer Techniken.

Abb. 2. Titelblatt der Festschrift zur Einweihung des Blücher-Denkmals in Rostock 1818



### Herstellungstechnische Merkmale von Großbronzen des 19. Jahrhunderts

Die nun folgenden Betrachtungen und Dokumentationen sind aus der konkreten restauratorischen Beschäftigung mit Großbronzen des 19. Jahrhunderts entwickelt. Ob es sich nun um das monumentale Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. auf der Museumsinsel in Berlin, den Leipziger Mendebrunnen, das Carl-August-Denkmal in Weimar oder um die Standbilder Schinkels und Beuths vor der Bauakademie handelt, stets waren wir auch mit Restaurierungsproblematiken konfrontiert, die sich aus der Guß- und Montiertechnik dieser Bronzeplastiken ableiteten.

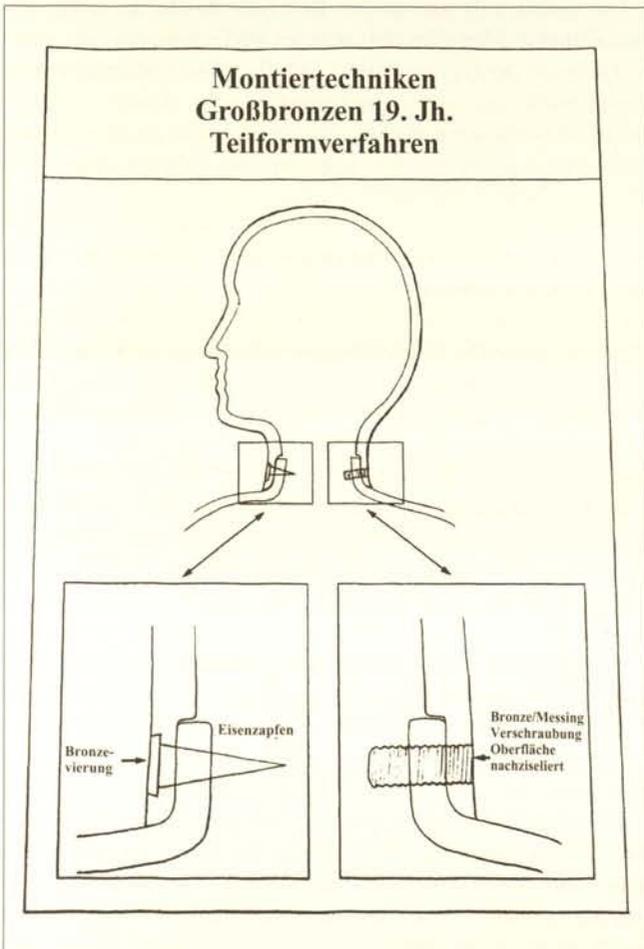
Am Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. läßt sich die neue Herstellungstechnik gut nachvollziehen. Das monumentale Reiterdenkmal mit seinen um den Sockel gruppierten vier weiblichen Allegorien und den fünf Relieftafeln wurde in den Jahren 1883-1886 in der Berliner Bronze gießerei Gladenbeck im Sandteilformverfahren gegossen.<sup>6</sup> Rumpf, Füße, Kopf und Schweif des Pferdes, Rumpf, Füße, Arme, Kopf und Mantel des Königs sind separat gegossen und montiert. Die Wandungsstärken der Bronze sind in Anbetracht der Größe des Monuments mit 7–8 mm relativ gering.



Abb. 3. Innenansicht des Reiterstandbilds Friedrich Wilhelms IV. Montierung des Kopfes mit Eisenzapfen und Messingverschraubungen

Diese im 19. Jahrhundert vorherrschende Form-, Gieß- und Fügetechnik brachte insbesondere bei Großbronzen Arbeitserleichterungen, eine Reduzierung des Risikos beim Gußvorgang sowie damit verbunden eine Zeit- und Kostenersparnis mit sich.<sup>7</sup> Sie stellte aber auch höchste Anforderungen an Former und Gießer hinsichtlich Maßhaltigkeit und Präzision sowie an Ziseleure hinsichtlich Montage und Überarbeitung der Fügenähte. Diesbezüglich darf das Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. als technische Meisterleistung des Berliner Bronzegusses gelten. Der Einstieg in das kolossale Reiterstandbild erfolgte nach endo-

Abb. 4. Montiertechniken an Großbronzen des 19. Jh.; Steckverbindung mit Eisendornen und Messingverschraubungen

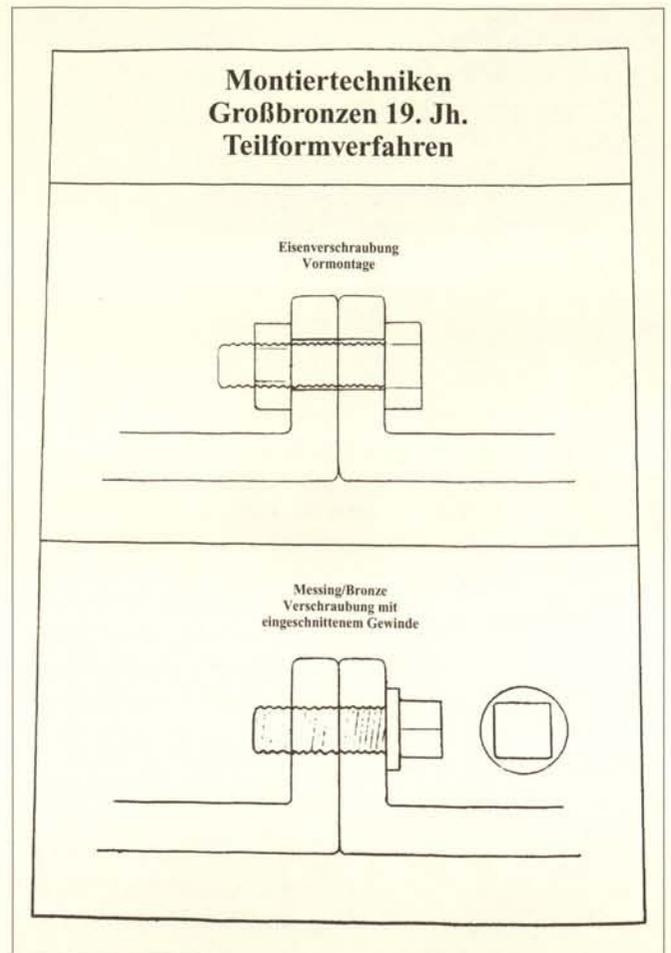


skopischer Voruntersuchung über die letzte Montageöffnung, den Kopf Friedrich Wilhelms IV. Es bot sich uns die seltene Gelegenheit, eine Großbronze des 19. Jahrhunderts auch im Inneren detailliert zu untersuchen, zu dokumentieren und die statisch erforderlichen Sicherungsmaßnahmen durchzuführen (Abb. 3).

Prinzipiell lassen sich im Innern des Reiterstandbilds zwei unterschiedliche Verbindungstechniken an den Gußteilen beobachten. Die erste Füge- bzw. Montiertechnik ist eine Art Steckverbindung. Bei der Verbindung des Kopfes mit der Halspartie, der Pferdebeine mit dem Rumpf und der Plinthe wandte man diese Technik an, und zwar stets so, daß die Gußteile zargenförmig ineinander gesteckt wurden. Im Überlappungsbereich fixierte man die Bronzeelemente zunächst mit konischen Eisendornen und verband sie anschließend kraftschlüssig mit Messingschrauben. Zuletzt wurden die Schrauben- bzw. Zapfenköpfe außenseitig abgemeißelt, mit Bronzeplättchen abgedeckt und nachzisiert (Abb. 4).

Die andere Füge- und Montiertechnik an den großen, flächigen Teilformen stellt sich so dar, daß schon an den Gußmodellen der Teilformen massive Stege rechtwinklig zur Fügenaht anmodelliert wurden. Nach der Feinbearbeitung wurden sie Steg an Steg mit Messing- und Stahlverschraubungen zusammenschraubt. Als technische Besonderheit ist anzumerken, daß die Eisenverschraubungen, die zur Vormontage der einzelnen Gußschalen dienten, durch glattwandige Bohrungen in den Bronzestegen gehen. Die bis zu 20 mm starken Messingschrauben sitzen dagegen in eingeschnittenen Gewinden und gewährleisten so einen kraftschlüssigen Verbund (Abb. 5).<sup>8</sup>

Abb. 5. Montierung von Gußteilen mit angegossenen Stegen mit Verschraubungen aus Eisen und Messing



Diese Montiertechniken bei Großbronzen garantieren als selbsttragende Schalenbauweise exzellente Stabilität, die trotz der enormen Maße und Gewichte den Verzicht auf das so häufig vermutete innere Stützgerüst überflüssig macht. Dies konnte durch statische Berechnungen nachgewiesen werden.<sup>9</sup> Aus restauratorischer Sicht ist an dieser Montiertechnik lediglich die Verwendung von Eisenverschraubungen und -zapfen problematisch. Diese gerade an statisch besonders belasteten Stellen eingesetzten Eisenteile weisen insbesondere dann gravierende Korrosionsschäden auf, wenn das plastische System aufgrund von Schäden nicht mehr geschlossen ist und Feuchtigkeit ins Figurennere gelangen kann. Der Austausch dieser durch Korrosion geschwächten, eisernen Verbindungsmittel ist in der Regel aus Stabilitätsgründen erforderlich. Zum Einsatz kommen je nach statischen Erfordernissen Befestigungsmittel aus Messing, Bronze, Titan oder Edelstahl (Abb. 6).



Abb. 6. Montage von Teilformen mit originalen Messingschrauben; Ersatz der durchgerosteten Eisenschrauben durch korrosionsbeständige Titanverschraubungen

### Ergänzungsmaßnahmen an Großbronzen

Die Schadensbilder bei Großbronzen reichen von kleinen mechanischen Beschädigungen über unterschiedlich große Löcher bis zum flächigen Verlust an Originalsubstanz. Während geringfügige Schäden an der Bronzeepidermis als Spuren der Geschichte belassen werden sollten, muß bei größeren Fehlstellen, die das ursprünglich geschlossene plastische System geöffnet haben, im Einzelfall darüber nachgedacht werden, ob und in welcher Technik ergänzt wird.<sup>10</sup>

Bei der Restaurierung des Reiterstandbildes Friedrich Wilhelms IV. sowie bei der Restaurierung der Denkmäler Schinkel und Beuth wurden Fehlstellen und Einschußlöcher materialgerecht kalt geschlossen.

Für die Rekonstruktion größerer Fehlstellen wurden Silikonabformungen erstellt, Gußmodelle mit Berücksichtigung des gußtechnisch bedingten Schwundmaßes angefertigt und in legierungsgleicher Bronze gegossen. Die Montierung dieser Bronzeplomben wurde reversibel mit innenliegenden Verschraubungen und Querspangen durchgeführt. Eine besonders weitgehende Ergänzungsmaßnahme, die nur über eine bildhauerische Rekonstruktion der fehlenden Partien möglich war, wurde am Reiterdenkmal Friedrich Wilhelms IV. vorgenommen. Eine kriegsbedingte, große Fehlstelle am Pferdeschweif wurde formal mit Hilfe historischer Fotovorlagen rekonstruiert (Abb. 7).

Hierzu mußte zunächst das Schweifinnere freigelegt werden. Danach konnten die eingestauchten Randpartien zurückgeformt und die durch Geschoßeinwirkung zerstörten Randbereiche mit Feinschleifer und Fräser begradigt werden, um exakte Anschlüsse für die Ergänzung herzustellen. Für die Rekonstruktion wurden mehrere Gipspositive nach dem Vorbild originaler Schweifteile modelliert und in den Originalbestand eingefügt. Nach dem Anpassen und formalen Überarbeiten der Gipsmodelle durch freies Antragen wurden Silikonnegativformen für den endgültigen Bronzeuß angefertigt. Nach dem Guß wurden die relativ großen und schweren Schweifteile an vorgeordneten Bronzespangen, die zuvor im Schweif verankert worden waren, befestigt und durch Bronzeschrauben mit der Originalsubstanz verbunden.

Wenn hier bei den Ergänzungsmaßnahmen immer wieder von reversiblen Montierungen die Rede war, so heißt das nicht, daß die Originalsubstanz dabei völlig unberührt bleibt – geringe Eingriffe sind unumgänglich.

Bei der Durchführung dieser Ergänzungsmaßnahmen haben wir stets die herstellungstechnischen Merkmale und Besonderheiten der Großbronzen des 19. Jahrhunderts berücksichtigt und – soweit durchführbar – in der historischen Technik mit Teilformen und reversiblen Verschraubungen gearbeitet. Schon aus diesem Grund kamen bei den eben erwähnten Restaurierungsmaßnahmen an Bronzen keine thermischen Verfahren wie Schweißen zum Einsatz. Das Schweißen von Bronze stellt heutzutage kein technisches Problem dar, es wird bei Neugüssen als rationelles, ungleich schnelleres Verfahren überall praktiziert. Die Bronzezießer des 19. Jahrhunderts kannten diese Technik nicht. Aber nicht nur aus restaurierungsethischen Gesichtspunkten sind Schweißungen am historischen Objekt abzulehnen. Selbst sachgemäß durchgeführte Schweißarbeiten können im Bronzegefüge zu unkontrollierbaren Spannungen führen, darüber hinaus sind sie stets mit Patinaverlust verbunden (Farbtafel XII.1).

### Stabilisierungsmaßnahmen

Bei der Restaurierung von Großbronzen im öffentlichen Raum sind auch sicherheitstechnische Aspekte zu berücksichtigen. Die langfristige Standsicherheit des Denkmals muß zuvor geprüft werden und gegebenenfalls sind stabilisierende Maßnahmen durchzuführen.

Beim 5,4 Tonnen schweren Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. wird die Last über die drei Pferdebeine in die Plinthe abgeleitet. Dazu sind in der Plinthe drei Bronzeschuhe zur Lastaufnahme integriert. Die Ableitung der Kräfte erfolgt im wesentlichen über die beiden Lastbeine rechts vorne und links hinten auf die Aussteifungen in der Plinthe. Das rechte Hinterbein dient hauptsächlich als zusätzliche Stabilisierung gegen die Windlast. Der Bronzeschuh für das rechte Hinterbein war durch starke Korrosionsschäden am Kerneisen und den zur Befestigung verwendeten Eisenkeilen stark in Mitleidenschaft gezogen. Das statische Gutachten stellte hierzu fest, daß unter dem rechten Hinterbein eine entsprechende Queraussteifung fehle. Bei entsprechendem starkem Ostwind wird deshalb die zulässige Spannung in der Plinthe überschritten. Eine Verstärkung dieses Bereichs war daher zwingend erforderlich. Gemeinsam mit dem Statiker entwickelten wir ein Stabilisierungskonzept, welches die herstellungstechnischen Merkmale des Denkmals berücksichtigt und massive Eingriffe in die Originalsubstanz ausschloß.<sup>11</sup>

Die statisch erforderliche Queraussteifung wurde als zweiseitige Spange mit einer Aussparung für das Bronzauflager des rechten Hinterbeins und einer zusätzlichen Führungsmanschette konzipiert. Wegen der Materialgleichheit wurde Bronze als Werkstoff für die Queraussteifung gewählt. Hierzu mußte zunächst die Plinthenunterseite im Querschnitt abgeformt und ein 1:1 Modell aus Holz mit Wachsapplikationen für die Traverse erstellt werden. Die beiden Manschetten für den Bronzeköcher wurden ebenfalls am Original abgeformt. Nach dem Guß wurden die Teile exakt eingepaßt und durch Bronzeverschraubungen mit der Plinthe verbunden.

Bei der Begutachtung des Reiterdenkmals war auch eine klaffende Fügenaht am Ansatz des Pferdeschweifs aufgefallen. Unmittelbare Ursache dafür war der Kriegsschaden im unteren Bereich des Pferdeschweifs. Das statische Gutachten stellte hierzu fest, daß der Schaden so gravierend sei, daß das separat gegossene und angesetzte Teil gesichert werden müsse. Dieser Forderung nach einer zusätzlichen Befestigung kamen wir durch den Einbau einer Seilsicherung nach. So haben wir ein 6 mm starkes Edelstahlseil im Schweif dauerhaft verankert, durch die Öffnung im Schweifansatz in den Pferdekörper geführt und an einer Originalverschraubung befestigt.

Bei der Bergung des 1875 durch Adolf von Donndorf geschaffenen, ca. vier Meter hohen und fünf Tonnen schweren Reiterstandbildes Carl Augusts von Weimar stellte sich heraus, daß die Girlandenplinthe ursprünglich mit vier Eisenzapfen im Steinsockel eingelassen war. Diese Zapfenverbindungen waren so stark korrodiert, daß eine Erneuerung der Befestigungselemente und Stabilisierung des Plinthenrahmens notwendig wurde (Farbtafel XII.4).

Zur Ausführung kamen speziell angefertigte Stabilisierungselemente aus Bronze. Nach dem Entfernen der korrodierten Auflagerzapfen wurden die neuen Bronzeelemente der Originalsubstanz angepaßt und montiert. Die neuen Auflagerzapfen sind in Form justierbarer M 24-Edelstahlgewindeschrauben mit Kontermutter in die doublierten Plinthenecken eingebaut. Dadurch war gewährleistet, daß das Reiterstandbild samt Plinthe im Steckprinzip wieder in die originalen Bohrungen des Steinsockels eingelassen und ausgerichtet werden konnte.

#### Exkurs: Das Russische Ehrenmal in Berlin-Tiergarten

Am Ende des Beitrags steht eine Großbronze ganz besonderer Art, die von der Zeitstellung her nicht in den vom Titel gesteckten Rahmen zu passen scheint. Es ist das monumentale Bronzedenkmal des Rotarmisten vom Russischen Ehrenmal in Berlin-Tiergarten nahe dem Brandenburger Tor. Die vom Bildhauer Lew Kerbel in den ersten Nachkriegsmonaten des Jahres 1945 modellierte Plastik ist wohl der erste monumentale Bronzeguß nach dem 2. Weltkrieg in Berlin. Ausgeführt wurde der Guß des 7,40 m hohen Standbilds in der Bildgießerei Hermann Noack in den Jahren 1945/46 (Farbtafel XII.3).

In der Herstellungstechnik markiert der Rotarmist einen Wendepunkt. Moderne Schweißtechniken des 20. Jahrhunderts sind hier mit den vorher beschriebenen traditionellen Montagetechniken des 19. Jahrhunderts kombiniert. Die Teilformen wurden durch Schweißung zu drei großen Elementen (Fußpartie, Rumpf und Oberkörper) zusammengefügt, die wiederum mit angegossenen Bronzestegen in der bekannten Manier mit Wechsel von Eisen- und Messingverschraubungen verbunden sind.

Abb. 7. Gipsmodell, Silikonabformung und Bronzenachguß für die Rekonstruktion des Pferdeschweifs am Denkmal Friedrich Wilhelms IV.



Bei der Restaurierung wurden die korrodierten Eisenverschraubungen und -armierungen durch Edelstahl- bzw. Bronzebefestigungsmittel ausgetauscht. Die massiven Schäden im Sockelbereich und die statisch unzureichende Auslegung der Plinthe erforderten umfangreiche Festigungsmaßnahmen. Dabei wurden die originalen Verbindungstechniken beibehalten und zur Gewichtsableitung des 6,7 Tonnen schweren Bronzesoldaten insgesamt 18 massiv gegossene, exakt angeformte Bronzelege um die belasteten Bereiche montiert – im Bild als neue „Schuhsohlen“ deutlich erkennbar. Eine zusätzliche Plinthenunterkonstruktion aus einer wabenförmig gegossenen Bronzeplatte überträgt nun nach statischen Berechnungen die Gesamtlast auf den ebenfalls erneuerten Betonsockel des Denkmalturms (Farbtafel XII.2).

### Schlußbemerkung

Die Restaurierung einer Großbronze verpflichtet zu ganzheitlichen Maßnahmenkonzepten. Unser Beitrag ist ein Versuch, einmal ganz bewußt den Blick weg von der künstlerisch gestalteten Oberfläche auf das konstruktive Innenleben von Bronzen zu lenken. Dieses Hineinschauen in das Objekt bringt wichtige Informationen über herstellungstechnische Zusammenhänge und hat sich als unabdingbar für die Formulierung und Durchführung geeigneter restauratorischer Maßnahmen an Großbronzen des 19. Jahrhunderts erwiesen.

### Abbildungsnachweis

Alle Abbildungen vom Verfasser

### Anmerkungen

- 1 THOMAS RAFF, *Die Sprache der Materialien*, Anleitung zu einer Ikonologie der Werkstoffe, München 1994, S. 33 ff.
- 2 Der Hauptunterschied zwischen dem Wachsausschmelzverfahren und dem Sandformverfahren besteht darin, daß „bei den Sandformen die Formhohlung nicht aus einem unteilbaren oder aus sehr wenigen Stücken bestehenden Ganzen gebildet wurde ...“ Vgl. HERMANN LÜER, *Technik der Bronzeplastik*, Leipzig 1901, S. 87.
- 3 *Festschrift: Ueber das Denkmal des Fürsten Blücher von Wahlstatt als es am 26sten August 1819 zu Rostock feierlich aufgestellt wurde vom Bildhauer Schadow – Director der Königl. Academie der schönen Künste in Berlin – 1819*, S. 16.
- 4 HERMANN LÜER, *Technik der Bronzeplastik*, Leipzig 1901, S. 115.
- 5 Vgl. HERMANN LÜER, *Technik der Bronzeplastik*, Leipzig 1901, S. 99. Vgl. auch Zitat in: HERMANN MAERTENS, *Die Deutschen Bildsäulen-Denkmale des XIX. Jahrhunderts*, Stuttgart 1892, S. 35: „Diesem Verfahren (gemeint ist das Sandteilformverfahren) verdankt gerade Deutschland, seit Rauchs einflußreicher Thätigkeit, noch bis vor ca. 10 Jahren alle seine Erzmonumente, vor allem die von Berlin und München, dessen Riesenbild der Bavaria durch v. Miller sen. auch vermittelst Sandformen geschaffen worden ist.“
- 6 URSEL BERGER, *Die Bronzeießereien Gladenbeck in Berlin*, *Weltkunst* 1988, Heft 22/ 23. Die kunsthistorische Würdigung des Denkmals Friedrich Wilhelms IV. bei: BERNHARD MAAZ, *Alexander Calandrellis Reiterstandbild Friedrich Wilhelm IV. an der Nationalgalerie*, *Jahrbuch der Berliner Museen* 1994, S. 199-216.
- 7 Vgl. *Festschrift: Ueber das Denkmal des Fürsten Blücher von Wahlstatt...*, „Die großen Metall-Arbeiten in Frankreich hatten auf eine neue Methode des Erz-Gusses geführt, die in der Hälfte der Zeit der ehemaligen Methoden das Nämliche erreichte.“
- 8 MAXIMILIAN HEIMLER, *Schadenskartierung an Großbronzen*, *Restauro*, 3, 1993, S. 171-175.
- 9 Statischer Nachweis durch Dipl.-Ing. D. Marche, Ingenieurbüro Triebold – Bruns & Partner, Potsdam.
- 10 GEORG J. HABER, *Das Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. auf der Museumsinsel Berlin. Restauratorische Gesamtaufgabe – Problemlösungsansätze*, *Restauro*, 3, 1993, S. 165-170.
- 11 Statischer Nachweis durch Dipl.-Ing. D. Marche, Ingenieurbüro Triebold – Bruns & Partner, Potsdam.

## Von Luther bis Lenin

### Zu einigen freibewitterten Bronzestatuen in Sachsen-Anhalt vor und nach den Restaurierungen in den Jahren 1991 bis 1997

#### Abstract

*The lecture covers some outdoor bronze statues before and after restoration in 1991-1997 in Sachsen-Anhalt (Eastern Germany):*

*Martin Luther statue from 1882 in Eisleben, restored 1991/92, conservation with wax, repeated in 1996;*

*Prince Ludwig statue from 1907 in Köthen, restored 1994, water cleaning each year;*

*Luther fountain from 1913 in Mansfeld, restored 1995/96, cleaned 1997;*

*Bugenhagen bust from 1893 in Wittenberg, restored 1997 by laser beam;*

*Lenin statue from 1924, since 1945 a monument in Eisleben, furthermore the wellknown statues for Martin Luther (1864) and Philipp Melancthon (1891) in Wittenberg,*

*and the last monument by the German Democratic Republic, the statue of Thomas Müntzer (1989) in Stolberg, will be shown.*

Zwischen Luther und Lenin liegen Welten, aber in Eisleben im Mansfelder Land waren 43 Jahre lang nur 380 Schritte Distanz zwischen den beiden Denkmälern. Symbolisch standen beide für das Spannungsfeld, in dem wir 40 Jahre lang gelebt haben. Denkmäler verkörpern nicht nur Historie, sie haben auch eine eigene Entstehungs- und Restaurierungsgeschichte.

#### Martin-Luther-Denkmal in Eisleben

Bereits 1875 bestimmten Sachverständige der Königlichen Bauakademie Berlin die Stelle auf dem Marktplatz „... für ein Denkmal in weißem Marmor, weil auf einem Guß aus Bronze die Schwefelwasserstoffgase der nahen großen Hüttenwerke zerstörend einwirken und das Monument frühzeitig verunstalten würden“<sup>1</sup>. Ein Komitee in Eisleben entschied sich später jedoch für Erz und nach einem Wettbewerb dreier protestantischer Bildhauer entstand 1882 das Luther-Denkmal von Rudolf Siemering, eingeweiht zur 400. Geburtstagsfeier im Jahr 1883.

Die Bronzebildgießerei Gladenbeck & Sohn, Berlin, hatte die Statue sowie vier Relieftafeln für das Postament aus grünem, schwedischen Granit mit einer künstlichen grünen Patina überzogen „... die sich im Laufe der Zeit noch intensiver entwickeln sollte“<sup>1</sup>. Diese Prognose, daß sich eine natürliche Patina aufgrund einer künstlichen stabilisieren werde, konnte sich schon vom theoretischen Ansatz her nicht erfüllen und hat sich auch nicht eingestellt, denn spätestens für die nationalsozialistische Jubiläumsfeier 1933 zum 450. Geburtstag Luthers wurden Statue und Reliefs mit einer dicken, bräunlichen Schicht überzogen.

Das 500. Geburtstagsjubiläum Luthers in seiner Geburts- und Sterbestadt mußte mit dem, in Farbtafel XIII.1 gezeigten, ungepflegten Standbild gefeiert werden. Nach der deutschen Wiedervereinigung konnte 1991/92 endlich eine gründliche Restaurie-

rung der Lutherstatue im Hof seines Sterbehauses stattfinden; die Reliefbearbeitung übernahm der Metallrestaurator Sieblist in Halle.

#### Die Restaurierung 1991/92

Der Ausgangszustand mit der Altkonservierung aus den dreißiger Jahren ist in der Gesamtansicht (Farbtafel XIII.4) sowie im Detailbereich (Abb. 3) wiedergegeben. Das alte, braune Konservierungsgemisch war terpentinlöslich, es enthielt Paraffine und Asphalt. Der Oberflächenzustand mit der längst nicht mehr schützenden Altwachskonservierung war in großen Flächenbereichen dickkrustig korrodiert.

In allen teilweise verdeckten, vom Regen kaum gewaschenen Sektionen einschließlich der verdeckten Faltenbereiche des Talar, haben Korrosionsnarben bis zu 2 mm Tiefe bereits zu Verlusten der originalen, bildplastischen Oberfläche geführt.

Nach orientierenden chemischen Analysen liegen als Korrosionsprodukte hauptsächlich basische Kupfersulfate (aus der Braunkohle-Verbrennung) und Chloride vor. Es wurde versucht, die Chloride mit 5%iger Natriumsesquicarbonatlösung zu entfernen.

Nach Stambolov/Beck/Eichelmann<sup>2</sup> neutralisiert eine solche Lösung die Salzsäure, die beim Angriff der Chloride auf Kupfer und Kupfer(I)-oxid freigesetzt wird.

Die stark zerklüftete Bronzeoberfläche, die nach der Abnahme aller Korrosionskrusten und Altwachsschichten wieder sicher konserviert werden mußte, war der Grund, die Neukonservierung etwa in der Dicke eines Anstriches auszuführen (ca. 30 µm), um die Rauheit egalisieren zu können und um bei der anschließenden Politur genügend Wachs auf den Rändern der Korrosionsnarben zu belassen.

Zur Konservierung 1992 wurde TeCero Hart-Wachs 30222 (Erstarrungsbereich 88° bis 93 °C), 1:2 verdünnt in Terpentinersatz, verwendet und mit derselben Wachssorte, unraffiniert, Typ „BLACK“ schwach eingetönt. Damit konnte ein geschlossenes, altbronzenes Gesamtbild mit mattglänzender Oberfläche wieder hergestellt werden (Abb. 1 und 2).

#### Standzeit-Auswertung der Heißwachskonservierung von 1992

Die mechanische Belastbarkeit (z. B. beim Wiederaufsetzen der Statue) und die Beständigkeit gegenüber atmosphärischer Belastung sind bei mikrokristalliner Wachskonservierung zweifelsfrei gegeben. Nach 2 Jahren waren am Luther-Denkmal kaum Veränderungen wahrnehmbar, was das allgemeine Aussehen, Glanzverhalten und die Schutzfunktion gegen neuerliche Verschmutzung betrifft. Lokal bedingte Veränderungen mit anfänglicher Haarrißbildung, bis zu immer deutlicheren Enthftungsvorgängen, leiten den Abbau der Wachsschicht ein und zeigen sich zuerst in den Bereichen, wo sich Schneeaufgaben sammeln



Abb. 1. Luther-Statue, nach der Restaurierung 1992



Abb. 2. Luther-Statue, nach der Restaurierung 1992



Abb. 3. Kopf der Luther-Statue, linke Gesichtshälfte 1991



Abb. 4. Befundung an der südlichen Reliefplatte 1995

oder Regenwasserströme fließen. Es bestätigt sich, daß Wachse gegenüber Kälte und Dauerwasserbeanspruchung nur bedingt haltbar sind. Farbtafel XIII.3 sind nach vier Jahren Standzeit aufgenommen; es ist bereits zu erkennen, daß die Schutzdauer dem Ende zugeht. Augenfällig ist, daß sich die Transparenz verliert, dies geht einher mit der einsetzenden Verschmutzung und dem Glanzverlust verwitterter Schichten. Im Wasserverlauf des Kragens erfolgen Abblätterungen, ebenso an den Talarflächen.

Die Alterung mit Versprödung und nachfolgender Enthftung geht in einer arteigenen, horizontal verlaufenden, streifenförmigen Textur vor sich, die durch die relativ dick ausgeführte Wachsung erkennbar wird.

In glatteren Bereichen, wie z. B. an den senkrechten Ärmelfalten der Nordseite der Statue, waren die vorliegenden Oberflächenzustände mit noch festen Wachsschichten teilweise in besserem Zustand. Wachsreste ließen sich hier nach Abnahme der oberflächlichen Verschmutzungs- und Verwitterungsschicht sogar partiell wieder aufpolieren. Somit war 1996 die Abnahme der haftungsgeminderten Wachsschichten mühelos mit stumpfem Spachtel und anschließender Wasserstrahlreinigung mög-

lich; die heiß ausgeführte Wiederholungswachsung erfolgte im Verdünnungsverhältnis 1:3 mit Terpentinersatz, dieses Mal nicht mehr eingetönt. Die nächste Pflegemaßnahme sollte spätestens 1999 ausgeführt werden.

### Der Lutherbrunnen in Mansfeld

Der Lutherbrunnen von 1913 in Mansfeld ist mit drei Bronzerelieftafeln und der ebenfalls bronzenen Figur des 12jährigen Martin Luther, der seine ersten Schuljahre in Mansfeld verbrachte, ausgestattet. Eine kolorierte Postkarte von 1913 zeigt den Brunnen mit metallisch glänzenden Bronzetafeln und der Figur des Lutherknaben, der von Mansfeld aus „Hinaus in die Welt“ ging. Abbildung 5 zeigt den Zustand der straßenseitigen Ansicht vor der Restaurierung 1995/96 mit starker Verschmutzung und dicken Krustenaufgaben, die das Hintergrundrelief nicht mehr erkennen lassen.

Befundungsstellen an der südlichen Reliefplatte zur Ermittlung des Schichtenaufbaues sind in Abbildung 4 markiert und

sollen die Fragen nach Entfernen oder Belassen beantworten. Eine anerkannte französische Steinrestauratorin nannte kürzlich drei Entscheidungskriterien für die Problemlösung „Black gypsum, patina or crusts?“ „Ist es ein Teil des Steins, ist es Schutz, ist es ästhetisch?“<sup>3</sup>

Für die Schwierigkeit, besonders an ostdeutschen Bronzen die differenzierten Schichten und Krusten genau einzuordnen, könnte die Fragestellung, auf die Metalloberflächen übertragen lauten:

1. Gehört die Schicht zum Metall, ist sie aus dem Metall gewachsen?
2. Haftet Sie fest auf dem Metall?
3. Schützt sie das Metall?
4. Wirkt sie ästhetisch?

Eine fünfte Frage nach der belassenen oder freigelegten Oberfläche ergibt sich vor der Konservierung, weil die vorbehandelte Bronzeoberfläche nun als Beschichtungsuntergrund fungiert.

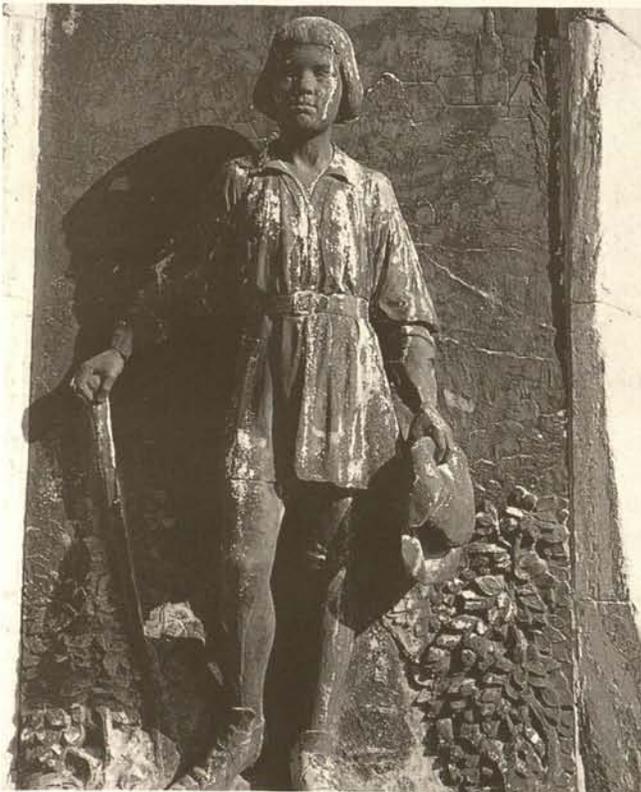
5. Kann eine ausgewählte Konservierung auf dieser Oberfläche langfristig funktionieren?

Zur Beantwortung der fünften Frage hilft, eine Musterflächenkonservierung durchzuführen, um das zu erwartende Endresultat erleben und diskutieren zu können.

Zur sicheren Beantwortung der Fragen eins und drei sind fachgerechte Probennahmen mit anschließenden chemischen Analysen wissenschaftlich auszuwerten. Dies ist bislang noch nicht erfolgt. Es lagen jedoch an diesem Objekt hauptsächlich von außen angetragene, dick aufliegende Verschmutzungen vor, die teilweise auch grüne Patinaflächen überlagerten, und es gab kaum Problemzonen, außer Schichtpocken im – von der Figur – verdeckten Tafelbereich.

Die Schmutzkrusten wurden mit verschiedenen Skalpelln nach unten abgeschabt und feste schwarze Korrosionsschichten

Abb. 5. Bronzerelief mit Kinderplastik am Lutherbrunnen von 1913 in Mansfeld, 1995



ausgedünnt. Nach der Relieffreilegung und der anschließenden Heiß-Wachskonservierung waren feinste bildplastische Einzelheiten wieder ästhetisch erlebbar.

### Fürst-Ludwig-Denkmal in Köthen

Ein besonders interessantes Bronzeobjekt ist das Fürst-Ludwig-Denkmal in Köthen (Abb. 6). Es wurde im Sommer 1994 vor Ort auf dem Schloßplatz restauriert. Der anhaltinische Fürst war der Begründer des ersten deutschen Sprachvereins „Die Fruchtbringende Gesellschaft“. Die Schöpfer des Denkmals waren der Berliner Bildhauer Arnoldt und die Bronzegießerei Gladenbeck & Sohn.

Gladenbeck betrieb auch ein Institut für Denkmalpflege und bot die Reinigung und Pflege öffentlicher Bronze- und Zinkguß-Monumente an; diese Dienstleistung hatte die Stadt Köthen ein Jahr nach der Denkmalerrichtung für die folgenden fünf Jahre vertraglich gebunden! Die jährliche Pflege von 1908 bis 1912 hatte Einfluß auf den heutigen Zustand der Statue, zumindest auf die perfekt ausgebildete erzene Oberfläche im Gewandbereich. Diese natürliche Oberflächenausbildung war und ist die gestalterische Absicht der damaligen Schöpfer (s. u.). Auch das günstige Mikroklima mit der staubgeschützten Aufstellung innerhalb einer Baumgruppe könnte positiven Einfluß haben.

Das Gesamtbild wird von den großflächig ausgebildeten, blaßgrünen Patinabereichen geprägt, die übliche grün-schwarze Durchmischung ist hier nicht zu finden. Weiter kennzeichnend sind die halbverdeckten Stellen und Unterschneidungen, wo sich Schmutz und ähnliche artfremde Verunreinigungen angesammelt haben, darunter noch partiell vorhanden: schwarz-braun oxidierte originale Bronzeepidermis, die sich noch nicht sulfatisch umsetzen konnte.

In einer Denkschrift bemerkte Gladenbeck 1908: „daß die sich auf den Denkmälern ablagernden Niederschläge von Ruß und Staub einen festen, vollständig luftdichten Überzug bilden, der die Einwirkungen der Atmosphärien auf das Metall verhindert und eine Patinabildung unmöglich macht.“<sup>4</sup>

In Abbildung 8 sind die angebotenen Pflegemaßnahmen aufgeführt („... nur Fach-Personal erkennt die Patinaansätze bei den Reinigungen ...“). An jungen Bronzen wurden keinerlei Konservierungen ausgeführt, damit sich „der Reiz der leuchtend grünen Patina“ ungehindert entwickeln sollte.<sup>4</sup>

Ein schwarzer Korrosionsfleck unter dem linken Auge wirkte besonders unästhetisch. In Absprache mit den Entscheidungsträgern sollte im Gladenbeck'schen Sinne versucht werden, hier die Patina zu ergänzen, ebenso an einer dominanten vorderen Umhangsfalte. Dazu wurde zuerst die Schmutzkruste entfernt, damit lag die schwarz-braune Kupferoxidschicht frei, die nun täglich mit Natriumsesquicarbonatlösung behandelt wurde.

Die Patina-Angleichung ist, zumindest am Augenfleck, nach 3 Jahren fast abgeschlossen, von Jahr zu Jahr hat sich die Stelle mehr geschlossen. Übliche Patinierlösungen für metallische Oberflächen kamen nicht in Betracht, da die vorhandenen, natürlichen mineralischen Schichten nicht geopfert werden sollten.

Die jährlich ausgeführten Reinigungs-Maßnahmen lassen immer wieder erkennen, wie wenig Schmutz sich absetzt, wie einfach dieser von einer konservierten Oberfläche entfernbar ist und welche Schadensauswirkungen sich einstellen, wenn dieses Jahrzehnte lang versäumt wird (Abb. 7, vor der Restaurierung von 1994).

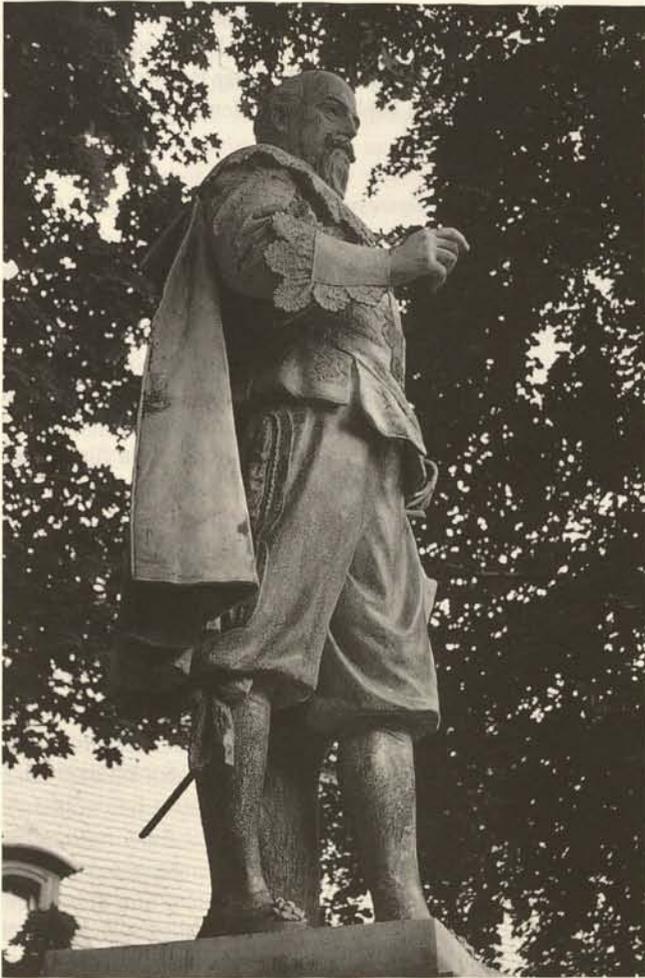


Abb. 6. Fürst-Ludwig-Statue von 1907 in Köthen, nach der Restaurierung 1994

Die gesamte, hellgrüne Patina im oberen Bereich der Figur wurde bislang nicht konserviert, nur die von Schmutzansammlungen gefährdeten Bereiche. Die Wachsschichten erfüllen hier nach jährlicher Kontrolle, nach Reinigung und Aufpolieren immer noch ihre Funktion. Nach einer Auswertung 1999 soll über eine Gesamtkonservierung entschieden werden.

### Die Bugenhagenbüste von Lutherstadt Wittenberg

Johannes Bugenhagen war ein Zeitgenosse Luthers und erster protestantischer Pfarrer von Wittenberg. In beispielhafter Kooperationsarbeit mit dem AG, der Stadtkirchengemeinde Wittenberg, den Lasertechnikern des Fraunhofer-Institutes für Werkstoffkunde und Schichttechnologie (IWS) in Dresden, dem Landesamt für Denkmalpflege Sachsen-Anhalt in Halle sowie dem ausführenden Restaurator ist es gelungen, die Büste unter Einsatz eines Lasers zu restaurieren (Farbtafel XIII.5).

Im Ausgangszustand lagen an der Büste folgende Oberflächenausbildungen vor:

- Barettoberseite und -ränder: regengewaschene, hellgrüne, fest haftende Patina mit geringen, lockeren braun-schwarzen Auflagen, darunter dunkelgrüne Patina;
- Gesicht- und Halsbereich (Regenschatten, kaum Regenwä-sche möglich): Stark geschädigte Oberflächen durch dicke, mehrschichtige Krustenauflagen, mit Sulfatnestern durchsetzt. Die originale bildhauerisch gestaltete Oberfläche ist



Abb. 7. Fürst-Ludwig-Statue, Schadensbild am Beinkleid, vor der Restaurierung, 1994

verloren gegangen, wird jetzt von einer Korrosionsnarbenstruktur bestimmt;

- Brustbereich und Schultern: dünnere Schmutz- und Korrosionskrusten, zum Ärmel hin wieder hellgrüne Patina, schwarz durchzeichnet, diese aber ohne metallische Verbindung zur Bronze,
- Sockelbereich (vom Büstenkörper fast vollständig überdeckter Regenschattenbereich): dickste und härteste Schmutz- und Krustenauflagen, Schichtpockenbildung, locker aufliegende hellgrüne Kupfersalze.

Abb. 8. Pflegemaßnahmen vom Gladenbeckschen Institut für Denkmalpflege

Mit Gegenwärtigem beehren wir uns, unser Institut für die

#### Pflege der Bronzedenkmäler

ergebenst in Empfehlung zu bringen.

Wir haben uns nicht allein in die in bestimmten Intervallen vorzunehmende, sachgemäße **Reinigung** der Bronzestandbilder, sondern auch die sorgsame **Kontrolle**, sowie die solide **Ausführung** der sich hierbei als notwendig erweisenden **Reparaturen** zur Aufgabe gemacht und präzisieren diese Leistungen wie folgt:

1. Ausführung aller durch den Einfluß von Witterung und Zeit erforderlich gewordenen Arbeiten an den Bronzewerken, z. B. Verdichtung gelockelter Fugen und Nähte, Befestigung loser gewordenen Bronzeflächchen, Ergänzung ausgeprägterer Bronzeflächchen.
2. Zusammenziehung der für die Patinabildung schädlichen Poren.
3. Entfernung rostfressender Eisenfäden.
4. Sachgemäße Reinigung mit geeigneten Chemikalien.
5. Ergänzung der Patina.

Bei vertraglicher Heberweisung auf längere Dauer können wir die vorstehenden, oft sehr kostspieligen Arbeiten, welche nur ein erprobter Fachmann sachgemäß auszuführen imstande ist, zu verhältnismäßig geringem Preise übernehmen und bitten wir ergebend um Zweck der kostenfreien Aufstellung einer Kalkulation um recht baldigst. **Heberweisung von Ansichtspostkarten** der zu unterhaltenden Denkmäler mit Maßangabe und um ggf. Mitteilung, wann evtl. mit den Arbeiten begonnen werden könnte.



Abb. 9. Müntzer-Statue nach einem „Braunkohle -Winter“, August 1990

Analysenergebnisse ausgewählter Korrosionsschichten des IWS und des Labors für Elektronenmikroskopie in Halle bestätigen die Zuordnung der grünen Patinaschichten zu Kupfersulfaten (Brochantit), auch bei helleren oder blaß-grünen Schichten, deren Zinnanteile höher sind. Kupfercarbonate werden ausgeschlossen.

Wichtig sind auch die nachgewiesenen Chloridanteile (wahrscheinlich aus Flugaschen der Braunkohleverbrennung) sowie die nachgewiesenen Gipsanteile in dickkrustigen, schwarzen Schichten wie auch das biogene Wachstum. Diese Einflüsse auf Krustenbildungen werden zur Zeit in München am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege als Ursachenfaktoren für die schädliche Schichtpockenbildung untersucht.

#### *Denkmalpflegerische Zielstellung der Restaurierung*

- Sicherung und Bewahrung der Bronze mit ihren gewachsenen natürlichen Oberflächenausbildungen,
- Wiederherstellung der ästhetischen Wirkung als freibewitterter Bronzekunstguß,
- versuchsweiser Einsatz von Lasertechnik an zu bestimmenden geeigneten Oberflächen. Es sollte untersucht werden, inwieweit sich der Laserstrahl im Vergleich zu den konventionellen Freilegungsmethoden eignet, natürlich gewachsene Grünpatinaschichten als Bestandteil der im Freien gealterten Bronzeoberfläche substanzschonend freizulegen.

- In einer Langzeitauswertung soll das Verhalten dieser freigelegten Schichten (konserviert und auch lokal begrenzt unkonserviert) unter erneuter atmosphärischer Belastung am originalen Aufstellungsort beobachtet werden.

#### *Restauratorische und konservatorische Maßnahmen*

Zur Erreichung der o. g. Zielstellung sollen folgende Maßnahmen zur Anwendung kommen:

1. Heißwasserdampfreinigung zur Entfernung aller artfremden Verunreinigungen wie loser Schmutz, Ruß und Salze,
2. schonende Abnahme der schwarz-braunen Schmutz- und Korrosionskrusten sowie Freilegung von Patinaschichten mit stumpfem Schaber und Skalpell, auch als Vorbild für ein anzustrebendes Freilegungsbild mit dem Laserstrahl,
3. vergleichende Freilegung durch Lasereinsatz,
4. leichte Natriumsesquicarbonat-Behandlung der Schichtpockenbereiche nach deren Entfernung zur Neutralisierung der Lochfraßoberfläche,
5. Konservierung der Oberflächen als sicheren Schutz und als Grundlage für zukünftige, einfach auszuführende Pflegemaßnahmen vor Ort: heiße Wachsconservierung mit Mikrokristallinwachs am Büstenkörper sowie eine zum Vergleich dienende Beschichtung mit „ORMOCER“ (Sockelbereich).

#### *Zum Lasereinsatz*

Direkt neben den skalpellbearbeiteten Musterflächen am Rücken sowie am linken Pelzkragen begann nacheinander der Lasereinsatz. Da dieser nach der jeweiligen Anfangsbegutachtung ein fast analoges Freilegungsbild zeigte, sind nacheinander Dreiviertel der Rückenfläche sowie der gesamte Brust- und der vordere Mantelbereich mit dem Laserstrahl bearbeitet und dabei die geschlossenen Patinaschichten äußerst substanzschonend freigelegt worden.

Bronzeoberflächen mit stellenweise locker aufliegenden Korrosionsprodukten, wie z. B. im Gesicht, eigneten sich nicht für die Laserbestrahlung, da der Lichtstrahl diese ungehindert durchdringt, an der metallischen Bronze ankoppelt und eine photothermische Metallverdampfung auslösen könnte.

#### *Beurteilung der beiden angewandten Verfahren*

Rein visuell beurteilt können manuell freigelegte Patinaflächen gut neben laserbearbeiteten Flächen bestehen. Zumindest drei verschiedene Arten von Bronzepatina (grün, blaßgrün, graugrün) bleiben bei Schwarzkrustenabnahmen mechanisch unberührt erhalten. Die Absorptionsdifferenz zwischen dem Schwarz der Krusten und den grünen Schichten ist groß genug, um den Abtragevorgang zum Erhalt der Patina selbstständig abbrechen zu lassen. Optisch vergrößernde Betrachtungen freigelegter Patinaflächen zeigen, daß der Laserstrahl auch letzte Krustenreste in der rauhen Oberfläche erkannt und verdampft hat – das Skalpell glättet diese ein. Zusammenfassend kann bestätigt werden, daß sich die Kombination verschiedener Freilegungswerkzeuge wieder bewährt hat, um originalsubstanzschonend zu arbeiten.

Die rauhere, mineralische Oberfläche nimmt bei der Heißwachsconservierung bedeutend mehr Konservierungslösung auf; ob dieser Sekundäreffekt auch das Standzeitverhalten der

Wachsschicht wünschenswert verlängern kann, wird die Langzeitauswertung zeigen.

Farbtafel XIII.6 und 7 zeigen die Gesamtansicht des Büstenkörpers vor und nach der Heißwachs-Konservierung. Bei der Sockelkonservierung kam die neue ORMOCER-Beschichtung des Fraunhofer-Instituts für Silikatchemie in Bronnbach zur Anwendung, ORMOCER OR1, 1:4%-MA, verdünnt mit Butoxyethanol. Bei dem Material handelt es sich um ein anorganisch-organisches Hybridpolymer, zubereitet aus hydrolysierten, organisch-chemisch mit Epoxidharzen modifizierten Kieselsäureestern. Die Vorteile des neuen Konservierungsmaterials liegen in der einfacheren Applikation (ohne Erwärmung), in der längeren Haltbarkeit (prognostiziert werden 10 bis 12 Jahre) und im vorteilhaften Erscheinungsbild nach der Durchtrocknung: die Oberfläche glänzt seidenmatt. Die dunkelgrüne Patina erscheint bei beiden Konservierungsmaterialien durch die Tiefenlichtwirkung farblich kräftiger (Abb. 11). Im Glanzgrad sind am Eislebener Konservierungsbeispiel kaum Unterschiede festzustellen.

### Weitere Bronzen mit denkmalpflegerischen Angaben

Die russische Lenin-Bronze von Prof. Maniser von 1926 (Farbtafel XIII.2) kam 1943 als Beutegut aus der besetzten Stadt Puschkin und sollte in den Hüttenöfen der Mansfeld AG eingeschmolzen werden, was jedoch nicht geschah. 1946 wurde sie von der ersten demokratisch-antifaschistischen Stadtverwaltung aufgestellt und später offiziell der Stadt Eisleben geschenkt. Es fällt auf, daß jegliche bronzetypischen Merkmale an der Figur fehlen, seit den fünfziger Jahren gab es die unterschiedlichsten Unterfangen, z. B. nachweisliche farblose Öllackierungen, um gelegentlich die optische Wirkung aufzubessern. Die Lenin-Statue wurde im Dezember 1991 als eine der letzten Mahnwachen der kommunistischen Ära nach Berlin verbracht und dort als Leihgabe im Deutschen Historischen Museum unter den Linden aufgestellt, wo sie seit sechs Jahren die ständigen Ausstellungen zur DDR-Geschichte begleitet. Hierdurch gewann die Statue überregionale Bedeutung, indem sie viel Aufmerksamkeit auf sich zog durch die große Zahl nationaler und internationaler Hauptstadt- und Museumsbesucher, die nie nach Eisleben gekommen wären. Sie haben ein Recht darauf, Herkunft und Odyssee der Statue zu erfahren. Die Großbronze steht in der Museumshalle trocken und wohl klimatisiert, aber als ungereinigtes Exponat, um Ausstellungen zu begleiten, die oftmals als „radi-

Abb. 11. Optischer Vergleich der beiden Konservierungsmaterialien mit analoger Tiefenlichtwirkung und vergleichbarem Glanzgrad



Abb. 10. Thomas-Müntzer-Denkmal in Stolberg /Harz, nach der Enthüllung September 1989

kal didaktisch“ beurteilt werden. Wie an den geglänzten zugänglichen Seitenflächen der Statue unschwer zu erkennen ist, wollen viele Museumsbesucher Lenin einmal berührt und gestreichelt haben! An einigen Stellen tritt hierdurch eine neue Beschädigung durch Handschweiß auf.

Die Auswirkung der sehr hohen Schadstoffkonzentrationen in der Luft auf im Freien stehende Bronzen kann am Beispiel des letzten Bronzedenkmals der Deutschen Demokratischen Republik, dem Thomas-Müntzer-Denkmal in dessen Geburtsstadt Stolberg/Harz nachvollzogen werden: Abbildung 10 zeigt die neu aufgestellte Bronze kurz nach der Einweihung 1989 noch in goldbrauner Farbe, Abbildung 9, eine bereits nach einem Winter entstandene schwarze Oberfläche. In dieser Phase hätte die Pflege durch Reinigen bereits einsetzen sollen, aber in Stolberg fand im Mai 1990 (gleichzeitig mit den ersten freien Wahlen) zunächst eine Bürgerbefragung über das zukünftige Schicksal der Statue statt. Die Bürger stimmten mit 67% für Erhalt des öffentlichen Kunstwerks. (1989 lag die durchschnittliche  $\text{SO}_2$ -Emission in der Deutschen Demokratischen Republik bei 84 Tonnen/ $\text{km}^2$ , in der Bundesrepublik vergleichsweise bei 10 Tonnen/ $\text{km}^2$ . Der Kreis Merseburg mit den Chemie-Kombinaten Leuna und Buna überbot alles mit einer Belastung von 687 Tonnen/ $\text{km}^2$ .)

Die erste Restaurierung nach der Wiedervereinigung fand am Goethe-Schiller-Denkmal in Weimar 1990 statt. Sie wurde von einer Immobilien-Gesellschaft finanziert und von Fachkollegen aus den Alten Bundesländern ausgeführt. Aus Weimar ist be-



△ 12

13 ▽



Abb. 12. Melancthon-Statue von 1865 in Wittenberg, 1996

kannt, daß man vor 1989 die Figurengruppe einmal jährlich durch die Feuerwehr mit Wasser abspritzen ließ.

Die Statue des Francke-Denkmal in Halle wurde 1991 von den beiden Hallenser Metallrestauratoren Gawlik und Sieblist restauriert, nachdem die Statue in den achtziger Jahren mit einem PUR-Klarlack überstrichen worden war, unter dem die Korrosion weitergewütet hatte.

Unsere größten Denkmäler mit Bronzefiguren stehen auf dem Marktplatz in Lutherstadt Wittenberg: die wohl bekannteste Lutherdarstellung von Schadow (1821) und die Melancthon-Statue von Drake (1865).

Für das städtische Hochbauamt wurde 1996 in den Bereichen Bronzeplastiken, Eisenbaldachine und Granitpostamente für beide Denkmäler eine erste Bestandsanalyse und Schadensdokumentation ausgeführt und Vorschläge zur denkmalpflegerischen Zielstellung erarbeitet. Die beiden Statuen sind auf den Abbildungen 12 und 13 einander gegenübergestellt.

Obwohl die Luther-Statue 44 Jahre länger auf dem Marktplatz steht, sind keine gravierenden Unterschiede im Aussehen beider Figuren zu entdecken. Wahrscheinlich hat sich im Laufe der Zeit ein relativ stabiler Korrosionszustand mit Ausbildung stabiler Patinaschichten eingestellt (aber auch schwarze Krustenaufgaben und Verschmutzungen). An den beiden Figuren liegt ein fast gleiches Oberflächenbild vor: Oberflächenausbildungen am Kopf und an der Bibel lassen nur wenig Unterschiede in den Krustenausbildungen erkennen, so daß den Baldachinen als aktive Schutzmaßnahme kaum Einfluß anzurechnen ist. Eine Musterfreilegung an der Bibelunterseite verdeutlicht, daß sich die sehr rauhe, mineralische Oberfläche bei Skalpellenbehandlung einglättet.

Die angedachten Restaurierungen sollen in diesem Jahrhundert noch ausgeführt werden, wobei in allen drei Materialbereichen umfangreiche Maßnahmen durchgeführt werden müssen.

#### Anmerkungen

- 1 Festschrift der „Eislebener Zeitung“ vom 10. November 1883 zum 400. Geburtstagjubiläum M. Luthers, Archiv der Stadtverwaltung Eisleben.
- 2 STAMBOLOV/BECK/EICHELHANN, *Konservierung und Korrosion von Kunst- und Kulturgut aus Metall*, Weimar 1990, S. 51.
- 3 VERONIQUE VERGES-BELMIN, *Vortrag zum 1. Laserforum*, Naumburg/Saale, Sept. 1997.
- 4 Brief von „Gladenbeck's Institut für Denkmalpflege GmbH, Friedrichshagen bei Berlin“ am 24. und 29.2.1912 an die Stadt Köthen (betreffend Reinigungs- und Pflegearbeiten an Bronzedenkmälern von 1908), Archiv der Stadtverwaltung Köthen.

#### Abbildungsnachweis

Alle Aufnahmen vom Verfasser

Abb. 13. Lutherstatue von 1821 in Wittenberg, 1996

## Der Augustusbrunnen in Augsburg – Maßnahmen an Bronzen im Freien

### Abstract

*In 1992 the Department of Metal Restoration of the Bavarian State Conservation Office in Munich was installed. One of the most important projects is the examination and restoration of three unique renaissance bronze-fountains located in Augsburg – the Augustus-fountain, the Mercury- and Hercules-fountain. The artists Hubert Gerhard and Adriaen de Vries created these monuments in the late 16th century. Nowadays the deterioration of the bronze-surface became more and more obvious. The Messerschmitt foundation generously sponsored the restoration treatment of the Augustus-fountain which is executed in the new restoration lab. The examination is done in cooperation with the laboratory for chemical research specialized on metals in the State Conservation Office.*

*The idea of conservation is to preserve the history and age of an bronze artefact. Therefore the layers of corrosion products must be accepted and preserved as part of the original surface. Restoration treatment means to remove the dirt crusts containing corrosive agents and the thick mineral layers (caused by the permanent water contact) off the surface. After restoration the bronze is protected with a coating of microcrystalline wax against further deterioration. For the future there will be an annually maintenance.*

1992 wurde die Restaurierungswerkstatt für Metallkunstwerke im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege in München eingerichtet. Der Schwerpunkt der Arbeiten liegt seitdem sowohl in der Untersuchung als auch Restaurierung von freibewitterten Bronzeoberflächen in Zusammenarbeit mit dem Metalllabor des Landesamtes. Das Landesamt arbeitet innerhalb seiner Restaurierungswerkstatt mit mehreren freiberuflichen Metallrestauratoren zusammen, um einerseits das bei der Restaurierung von Großbronzen anfallende Arbeitspensum zu bewältigen und um andererseits die Kenntnisse über Korrosionsschäden und Arbeitsmethoden im Team zu erweitern.

Die Stadt Augsburg besitzt einige der schönsten figürlichen Bronzebrunnen der Renaissance, eine Besonderheit, die weltweites Interesse auf sich zieht. Im Auftrag der Stadt Augsburg entwarfen die Künstler Hubert Gerhard und Adriaen de Vries Ende des 16. Jahrhunderts diese Anlagen nach italienischem Vorbild. Hubert Gerhards monumentaler Augustusbrunnen entstand in den Jahren 1588-1594. Die Bronzen wurden vom Stadtgießer Peter Wagner gegossen.

Schon seit langem ist man sich der sichtbar massiven Schäden an den Bronzen bewußt, Schäden, die in erster Linie durch Umwelt- und Bewitterungsbelastung sowie mangelnde Pflege- und Konservierungsmaßnahmen verursacht wurden und werden. Der großzügigen Vollfinanzierung der Restaurierung des Augustusbrunnens durch die Messerschmitt Stiftung ist es zu verdanken, daß die großangelegte Restaurierungskampagne zum Erhalt der Augsburger Prachtbrunnen realisiert wird (Farbtafel XIV.1). Die Figur des lorbeerbekrönten Kaisers Augustus

krönt den Marmorsockel inmitten des Brunnenbeckens. Auf dessen Rand liegen die Personifikationen der vier Augsburger Flüsse mit den kennzeichnenden Attributen: Lech (Ruder), Brunnlech (Fischnetz), Wertach (Rad und Ähre) und Singold (Füllhorn). Den Marmorsockel zieren vier Putti mit wasserspeienden Delphinen, vier weibliche Hermen und vier Löwenmasken.<sup>1</sup> Die steinernen Teile des Brunnens sind bis heute schon mehrfach erneuert worden. Zum Zustand der Bronzen wurde zu Beginn unseres Jahrhunderts ein Gutachten von der Königlichen Erzgießerei Fritz von Miller in München eingeholt. Vor allem in Figuren mit vorhandenem Gußkern und Armierungsseisen wurden durch Frostsprengungen verursachte, klaffende Risse festgestellt. Nach langen Diskussionen begann man die Skulpturen zu entkernen und die Risse durch Schweißungen zu schließen. 1922 wurden auch in die vier Putti des Augustusbrunnens Schweißblicke eingesetzt. Die Augustusfigur zeigt keinerlei Spuren eines derartigen Eingriffs und enthält auch heute noch den ursprünglichen Gußkern.<sup>2</sup>

Der Erhaltungszustand der Bronzen am Brunnen ist heute sehr unterschiedlich. Die Augustusfigur zeigt beispielhaft die bei freibewitterten Bronzeoberflächen auftretenden typischen Korrosionsschäden. Ursprünglich mehr oder weniger stark glänzendes Metall hat sich großflächig mineralisiert – zu Salzen zer setzt –, optisch wahrzunehmen an grün-schwarzen Korrosionsmustern, fühlbar an Niveauunterschieden innerhalb eines Flächenbereichs. Die Korrosion verursacht die starke Strukturveränderung der einst geschlossenen Oberfläche und den Verlust an Substanz. Daneben ist die massive Verkalkung der Figuren, die in das Wasserspiel einbezogen sind, unübersehbar. Die Schönheit der gestalteten Bronzeoberfläche liegt unter einer teilweise millimeterdicken Kalkschicht verborgen. Das hat man wohl auch in früherer Zeit als störend empfunden, denn die Oberfläche der Figuren ist übersät mit tiefen Einkerbungen. Die Spuren der mechanischen Zerstörung bezeugen eine frühere, sehr grobe Behandlung. Ohne Gefühl für Material und Oberfläche wurden die Kalkschichten mit Hammerfinten und Meißeln abgeschlagen.

Eine Restaurierungsmaßnahme soll in erster Linie helfen, ein Kunstwerk zu bewahren, zu sichern und vor weiterem Verfall zu schützen. Durch Korrosion verlorene Substanz ist unwiederbringlich, was bedeutet, daß das ursprüngliche Aussehen der Bronze durch eine Restaurierung nicht erzielt werden kann. Bei Brunnenfiguren spielt der ästhetische Aspekt eine nicht unerhebliche Rolle. Unterschiedliche Korrosionsmuster und besonders Kalkschichten auf den Figuren beeinträchtigen die Wirkung und Lesbarkeit eines Denkmals enorm.

### Gedanken zur ursprünglichen Farbigeit

Bezüglich der Möglichkeiten zur Restaurierung und Konservierung von Bronzen im Freien kann das ursprüngliche Erscheinungsbild aufgrund der aufgetretenen Oberflächenschäden vor-

dergründig betrachtet nur eine eher untergeordnete Rolle spielen. Dennoch ist es sinnvoll, Überlegungen zum Zustand und Aussehen der Bronzen zur Zeit ihrer Aufstellung miteinzubeziehen. Das Ausmaß der Schäden und die Gefährdung der Kunstwerke wird anhand der nachvollziehbaren Veränderung der Oberfläche verdeutlicht. Der Farbton einer Bronze ist bestimmt durch die Mengenverteilung der Legierungsbestandteile und bewegt sich üblicherweise zwischen rötlichgelb und goldgelb.<sup>3</sup> Ersten Aufschluß über die ursprüngliche Farbigekeit einer Bronze geben daher Metallanalysen. Die farbliche Wirkung der Bronze hängt neben der Metallzusammensetzung zusätzlich von der Lichtbrechung ab und wird somit durch den Grad der Endpolitur und der Reflexbildung beeinflusst.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Legierungen bei gleicher Oberflächenbearbeitung entstehen folglich Farbkontraste. Die bewußte Verwendung von unterschiedlichen Metalllegierungen würde an antike Bronzen erinnern, wo oft kleine Details – wie Augen oder Brustwarzen – aus Legierungen eingesetzt wurden, die sich vom Grundmaterial in der Zusammensetzung und so auch in der Farbigekeit unterscheiden. Voraussetzung zur augenscheinlichen Wahrnehmung unterschiedlicher Farbnuancen ist der Oberflächenglanz bzw. die Oberflächenstruktur, den eine mehr oder weniger polierte Bronze hat.<sup>4</sup>

Die Analyse der Legierungszusammensetzungen ergab, daß die Figurengruppe des Augustusbrunnens aus unterschiedlich zusammengesetzten Kupferlegierungen gegossen wurde. Diese Tatsache gibt immer wieder berechtigten Anlaß zu Spekulationen bezüglich der ursprünglichen Farbigekeit des Brunnenensembles. Die Flußgötter bestehen aus goldfarbenem Messing, die Augustusfigur sowie die Hermen aus einer rötlichen, auffällig bleihaltigen Zinnbronze, während dagegen die Kupferlegierung der Putti einen geringeren Bleigehalt aufweist, was sich jedoch kaum auf die Farbnuance auswirkt.<sup>5</sup> Die zum Quellenstudium zur Verfügung stehenden Archivalien zur Entstehung des Augustusbrunnens belegen eine sehr aufwendige Bearbeitung und Überarbeitung der aus dem Guß kommenden Bronzen.<sup>6</sup> Deshalb kann mit einiger Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß die Augsburger Bronzen metallisch blank und poliert zur Aufstellung kamen. So ist es durchaus möglich, daß Unterschiede der Legierungen und damit der Farbigekeit gewolltes Ausdrucksmittel waren, und in der Ikonologie der Brunnenfiguren begründet liegen.

Um die Farbigekeit und die Gesamtwirkung der Bronzebildwerke des Augustusbrunnens nachzuvollziehen, wurden die Farbtöne der Originallegierungen mit dem Computer auf ein historisches Schwarzweißfoto übertragen (Farbtafel XIV.2 u. S. 2). Die Farbgebung würde der ihr zugewiesenen Bedeutung in der Renaissance entsprechen: Der Imperator Augustus in der Farbe Rot, der Farbe der weltlichen Macht. Die liegenden Figuren am Beckenrand in dem Goldgelb des Messings. Gold als Symbol der Gottheit, des Lichts. Es repräsentiert die höchste Lebenskraft in rein geistigem Sinn und so bleibt diese Farbe den Göttern vorbehalten.<sup>7</sup>

Eine zeitgenössische farbige Darstellung des Augustusbrunnens (Farbtafel XIV.3), ein Ölgemälde von Elias Schemel aus dem Jahr 1599, zeigt alle Figuren in einheitlichem goldgelben Glanz. Wäre dagegen die Darstellung des Farbenspiels der Figuren nicht reizvoller gewesen? Abgesehen davon lieferte das Gemälde einen wichtigen Hinweis darauf, daß die Skulpturen metallisch blank zur Aufstellung kamen.

Gründe für die Wahl mehrerer Legierungen könnten theoretisch auch rein handwerkliche Aspekte gewesen sein. Oft

stammte das Material für den Guß der Bronzen von eingeschmolzenen älteren Denkmälern, Glocken oder Kanonen. Dazu ist der Gedanke an eine Beschichtung der Bronzen mit einem Überzug im Sinne einer Kaschierung, um eine einheitliche Farbe zu erhalten, naheliegend. Auftragsvolumen und die Bedeutung des Augustusbrunnens sprechen allerdings gegen Engpässe bei dem zur Verfügung stehenden Gießmaterial.

Bisher wurden keinerlei Spuren eines Firnisses oder einer häufig vermuteten Vergoldung auf den Oberflächen gefunden. Die Oberfläche selbst zeigt in gut erhaltenen Bereichen keine Bearbeitungsspuren, wie z. B. Aufrauungen oder ähnliches, um einer eventuellen Beschichtung den nötigen Haftgrund für eine Aufstellung im Freien zu bieten.

Abschließend ist zu bemerken, daß, wie gesagt, die durch die Nacharbeit erzielte Oberflächenstruktur die Metallfarbe beeinflusst und der ursprüngliche Glanz der Bronzen sich heute nicht mehr mit Sicherheit feststellen läßt. Unmittelbar nach der Aufstellung der Bronzen setzt die erste Korrosion, die Oxidbildung auf der Oberfläche ein. Nur mit einer Oberflächenbeschichtung oder durch andauernde, regelmäßige Pflege hält sich der Glanz und damit auch eine bewußt gewählte Farbigekeit.

### **Oberflächenschäden**

Das Korrosionsverhalten von Bronze wird entscheidend von der Legierungszusammensetzung, von Standortbedingungen und Umwelteinflüssen, herstellungstechnischen Faktoren und nicht zuletzt von Pflegemaßnahmen bestimmt. Während die Augustusfigur dem beschriebenen Zustand der oberflächlichen Zerstörung entspricht, hat die Verkalkung der Säulenfiguren das Korrosionsverhalten der darunterliegenden Bronzeoberfläche im wesentlichen günstig beeinflusst.

Für die Augustusfigur sowie für die vier Hermen an der Brunnen säule wurde, wie schon erwähnt, eine auffällig bleihaltige Kupferlegierung verwendet. Diese Zusammensetzung bedingt im Vergleich zu anderen Denkmälern aus Zinnbronze eine geringere Härte und auch eine geringere Korrosionsbeständigkeit. Die Legierung korrodiert im wesentlichen oberflächenparallel, was bedeutet, daß eine flächige Zersetzung der Bronze stattfindet.<sup>8</sup> Dies maximiert den Oberflächenabtrag, sichtbar an ausgedehnten grünen Bereichen. Oft von kreidiger, pulvriger Konsistenz werden die Korrosionsprodukte vom Regen ausgewaschen, d. h. reduziert. Daneben bilden sich Korrosionswannen, gefüllt mit Salzen, und erhabene schwarze Inseln, die, von einer Schmutzkruste überzogen, in der Regel über dem originalen Oberflächenniveau liegen (Abb. 1). Zur Verdeutlichung des Schichtenaufbaus dient eine schematische Darstellung (Abb. 2). Die meist sehr harte, aufliegende Kruste entsteht aus Schmutzpartikeln, Rußablagerungen etc., im Prinzip aus allen Schwebeteilchen, die sich auf einer Bronzeoberfläche ablagern und in Verbindung mit Feuchtigkeit durch chemische Prozesse vergipsen. Ruß-Gips-Krusten können durchaus korrosiv auf das darunterliegende Material wirken. Gleichzeitig können aber wichtige Informationen, wie Oberflächenbearbeitungsspuren, in der aufgewachsenen Kruste enthalten sein. Nämlich dann, wenn die zwar oxidierte und durch die Bildung von Sulfiden gedunkelte, aber geschlossene Bronzeoberfläche durch fortschreitende Korrosionsprozesse von grünen Korrosionsprodukten unterwandert wird (Abb. 3). Der schematisch dargestellte Schnitt durch eine von Salzen unterwanderte Oberfläche (Abb. 4) veranschaulicht die Problematik. Die gänzliche Abnahme der „schwarzen Kruste“



Abb. 1. Die Augustusfigur mit den typischen Korrosionsmustern

Abb. 2. Die schematische Darstellung des Schichtenaufbaus

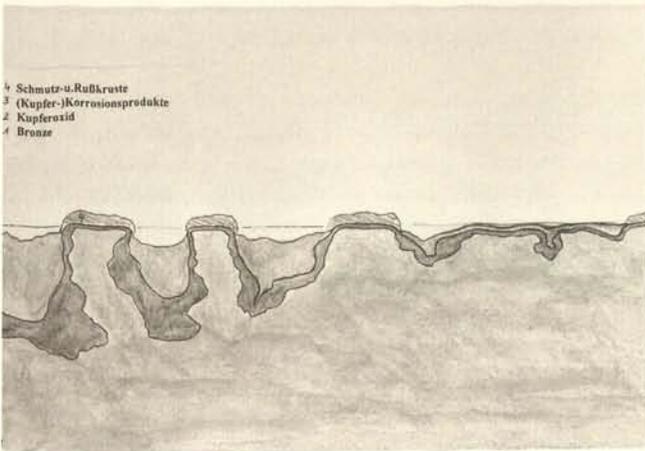
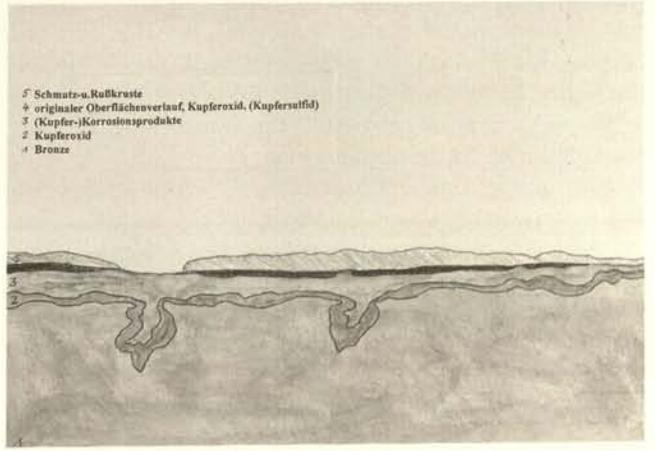


Abb. 3. Die aufliegende schwarze Kruste enthält vom Herstellungsprozess herrührende Bearbeitungsspuren

Abb. 4. Die schematische Darstellung des Schichtenaufbaus



über dem mineralisierten Bereich bedeutet hier die Entfernung der letzten Reste und Informationen der originalen Oberfläche.

Die am Beckenrand liegenden Flußgötter sind aus Messing gegossen, die Kupferlegierung enthält 15% Zink.<sup>9</sup> Das Messing bewährt sich im Vergleich zur bleihaltigen Bronze des Augustus im Freien augenscheinlich besser. Zwar ist eine flächig ausgehende Korrosion vorhanden, jedoch fehlen hier die tiefen Korrosionswannen, wie sie bei der Figur des Augustus vorhanden sind. Die Korrosionsprodukte sind auf den ersten Blick dunkler und von fester Konsistenz. Die Oberfläche wirkt geschlossen, jedoch ist auch hier die fortschreitende Zersetzung des Metalls anhand der Bildung von kreidigen Korrosionsprodukten in der Tiefe zu beobachten.

### Restaurierungsmethoden

Die Möglichkeiten, die sich zur Behandlung von freibewitterten Bronzeoberflächen nach derzeitigem Wissensstand bieten, sind auf dem folgendem Schema zusammengefaßt. Üblicherweise versteht man unter einer sachgerechten Restaurierung die kontrollierte Entfernung von aufliegenden Krusten, die nicht aus der Bronze entstanden sind. Grüne, mineralisierte Bereiche werden als Originalsubstanz belassen. Die Entfernung der Korrosionsschichten wird aus Gründen der Substanzerhaltung aus restauratorischer Sicht grundsätzlich abgelehnt. Das Schema (Abb. 5) zeigt rein mechanische Vorgehensweisen auf. Die Anwendung von Chemikalien zur Reinigung und Freilegung hat er-

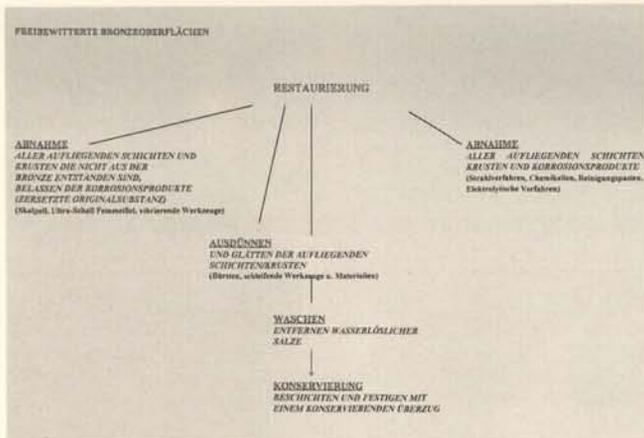


Abb. 5. Möglichkeiten und Methoden der Restaurierung von freibewitterten Bronzen

fahrungsgemäß zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt, denn Wirkung und Nachwirkung sind relativ unkontrollierbar.

Die Erstellung eines Restaurierungskonzepts für Großbronzen erfordert immer Kompromisse bei der Wahl der Arbeitstechniken und kann nie allgemeingültig sein. Oft sind es die relativ hohen Kosten, die eine reine Skalpelfreilegung nur für absolute Spitzenwerke der Bronzebildwerke ermöglichen.

Bei der Bearbeitung der korrodierten Bronzeoberfläche wird grundsätzlich zwischen beregneten (grünen) und regengeschützten (schwarzen, verkrusteten) Bereichen unterschieden. Gerade in den nicht beregneten Partien sammeln sich wasserlösliche Salze, da diese nicht vom Regenwasser abgewaschen und reduziert werden. Es ist eindeutig nachgewiesen, daß eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Wasserfilms auf der Bronzeoberfläche die Korrosion fördert. Grund sind Potentialunterschiede in der Bronze, die bei Vorhandensein von Wasser und Salzen in Korrosionsströme umgesetzt werden können.<sup>10</sup> Bei einer Freilegung werden lösliche Salze freigesetzt, was Korrosionsvorgänge zunächst aktiviert.<sup>11</sup> Das Waschen der Bronzeoberfläche nach der Bearbeitung und vor einer Konservierung ist dringend erforderlich, um den Anteil der wasserlöslichen Salze soweit wie möglich zu reduzieren. Die Kontrolle erfolgt über eine Leitfähigkeitsmessung des aufgefangenen Waschwassers. Dieses Verfahren kann auch direkt auf einer Bronzeoberfläche im Sinne einer Probe angewendet werden, um das nötige (und sinnvolle) Ausmaß einer Konservierungs- und Freilegungsmaßnahme abzuklären.

Die Oberflächen der Figuren des Augustusbrunnens werden mit Skalpellen von aufliegenden Ruß-Gips-Krusten befreit (die Restaurierungsmaßnahme wird voraussichtlich 1999 abgeschlossen sein). Zur Entfernung der aufgewachsenen Kalkschichten auf den in das Wasserspiel einbezogenen Skulpturen kommen vibrierende Werkzeuge und kleine Hämmer aus dem Goldschmiedebedarf sowie Ultraschallfeinmeißel zum Einsatz. Der Kalk wird in Schollen von der zu erhaltenden Korrosionsschicht abgesprengt. Die partielle Porosität der korrodierten Bronze hat zur Folge, daß sich die unterste Kalkschicht zum Teil nur mit dem Skalpell abnehmen läßt. Der Kalk lagerte sich, abhängig von Windrichtung und Wasserfluß, in dünnen emailartigen Schichten oder in dicken spröden Krusten auf der Oberfläche ab. Dementsprechend sind die Korrosionserscheinungen der Bronze unterschiedlich. Grundsätzlich läßt sich bemerken, daß die Kalkauflage einen schützenden Effekt auf die Bronze hatte (Abb. 6).

Das Skalpell ist nach wie vor das am besten geeignete Instrument zur Freilegung einer korrodierten Oberfläche. Es läßt sich kontrolliert führen, um die Schichten voneinander zu trennen. Wie in Abbildung 4 zu sehen war, ist oftmals die Trennung von dunklen Korrosionsschichten und aufliegenden ebenfalls dunklen Krusten vorzunehmen. Die Schichten unterscheiden sich lediglich in ihrer Struktur und ihrem Gefüge. Abgeklärt wird die Trennlinie zusätzlich durch Patinaanalysen, die die Menge der Korrosionsprodukte in den schwarzen Krusten bestimmen. Es ist noch keine alternative Arbeitstechnik bekannt, mit der die Freilegungsarbeit ebenso exakt ausgeführt werden kann wie mit dem Skalpell.

Zur Anwendung des Skalpells als Arbeitsinstrument ist anzumerken, daß durch seinen Gebrauch eine Bronzeoberfläche erzeugt wird, die niemals der originalen entsprechen kann.<sup>12</sup> Die Skalpello Klinge wird so geführt, daß eine gewisse Verdichtung der freigelegten Oberfläche erzielt wird. Durch die kontrollierte leichte Glättung wird eine Annäherung an den originalen Oberflächenverlauf erzielt.

### Konservierung

Konsequenterweise muß das vorrangige Ziel bei Maßnahmen an Bronzen im Freien eine wirksame Konservierung zum Erhalt und zur Festigung der Originalsubstanz sein. Kreidige grün-mineralisierte Oberflächenbereiche müssen gesichert werden, denn wichtige Informationen, wie Oberflächenbearbeitungsspuren, können darin enthalten und ablesbar sein (Abb. 7). Diese Spuren gehen bei weiterer Bewitterung verloren, wenn die Oberfläche ungeschützt und ungestützt bleibt. Schon seit geraumer Zeit wird zum Festigen und zum Schutz vor erneuter Korrosion ein Überzug aus mikrokristallinem Wachs empfohlen, dessen Schutzwirkung nachgewiesen ist.<sup>13</sup> Bei der Auswahl des Wachses stützt man sich auf Erfahrungswerte<sup>14</sup> und speziell angelegte Versuchsreihen. Getestet wird die Lösbarkeit, die Anwendbarkeit und die optische Wirkung. Denn entscheidend ist der Glanz und das Tiefenlicht einer gewachsenen Bronze. Ist der Glanz zu hart, erscheint die Bronze künstlich, die Ausstrahlung des Metalls unglaubwürdig. Der Bronze soll vielmehr ein seidiger Glanz verliehen werden, um „metallische“ Lichtreflexe zu erzeugen. Die Dunkelfärbung einer mit Wachs konservierten Bronze ist ein ästhetischer Gewinn und daher wünschenswert.<sup>15</sup> Erst die gewachsene Oberfläche vermittelt dem Betrachter das Bild einer restaurierten Skulptur. So fungiert das Wachs als reversible Retusche einer durch Korrosion geschädigten Oberfläche (Abb. 8). Durch die Freilegung von Ruß-Gips-Krusten kann zwar eine Abmilderung der harten hell-dunkel Kontraste der korrodierten Oberfläche erreicht werden (mittlerer Streifen auf der Abbildung), erst der mit Wachs konservierte Streifen jedoch wirkt geschlossen, metallisch glänzend und dadurch lesbar (linker Streifen auf der Abbildung).

Grundsätzlich muß das Wachs einen Schmelzpunkt aufweisen, der über der höchsten Temperatur liegt, die eine Außenbronze haben kann, um zu vermeiden, daß die Wachsfläche zum Staubfänger wird. Das Wachs darf nach dem Auftragen nicht klebrig bleiben, es soll nach dem Auskühlen der Bronze hart, aber doch elastisch sein. Die Wachs-Konsistenz darf nicht zu spröde sein und muß speziellen Konservierungsansprüchen entsprechen. Nicht jedes Wachs verträgt beispielsweise den „Streß“ auf einer Brunnenfigur, die ständige Berührung mit Wasser und Kalk und damit zusammenhängende Temperatur-

Abb. 7. Spuren der Oberflächenbearbeitung in der kreidigen Korrosionsschicht

schwankungen. Es kann sich aber durchaus für andere Oberflächen eignen. Voraussetzung für Schutz vor weiterer Korrosion und zur Festigung der Korrosionsschichten ist das tiefe Eindringen des Waxes in die Oberfläche. Optimale Resultate werden erzielt, wenn das Wachs bis zur metallischen Bronzeoberfläche dringt und diese beschichtet. Die Elastizität des Waxes ermöglicht dieses Vorgehen. Der Auftrag erfolgt am besten, wenn die Bronze soweit erhitzt wird, daß im Schmelzbereich des Waxes gearbeitet wird (Abb. 9). Das Wachs muß in die Oberfläche einschmelzen und dabei flüssig genug sein, die saugenden Korrosionsschichten zu durchdringen. So angewendet kann von der optimalen Schutzwirkung des Überzugs ausgegangen werden. Die Konservierung mit mikrokristallinem Wachs ist reversibel, da das Wachs sich innerhalb einer gewissen Zeit verbraucht, abhängig von Bewitterungsbedingungen. Eine regelmäßige Kontrolle des Überzugs ist daher nötig.

Abb. 8. Die Musterachse zur Restaurierung der Augustusfigur

Abb. 6. Der Kalk wird in Schollen von der zu erhaltenden Korrosionsschicht abgesprengt



▽ 8

7 △

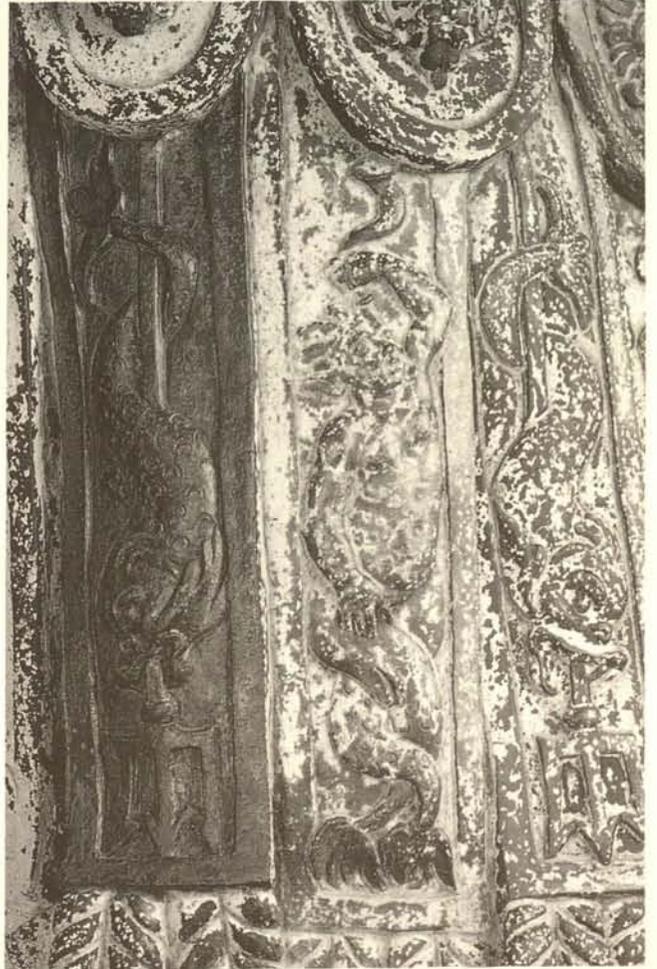
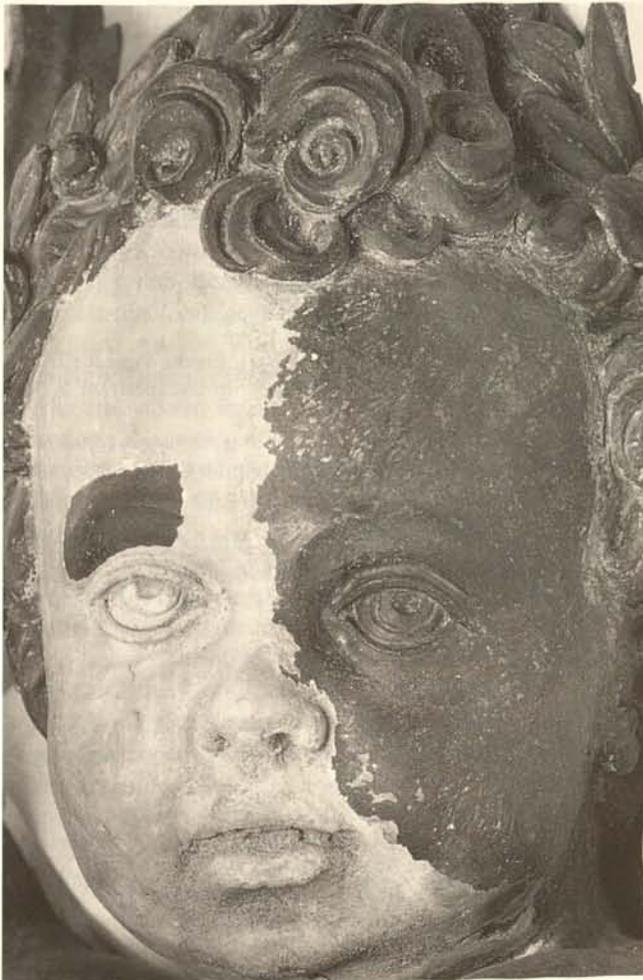




Abb. 9. Zum Aufbringen des Wachsüberzugs wird die Bronze kontrolliert erhitzt

Bei Brunnenfiguren ist eine jährliche Wartungsmaßnahme unumgänglich. Auch bei optimalen Wasserwerten lagert sich Kalk auf den Bronzen ab, der zumindest nach der „Brunnen-saison“ entfernt werden muß. Durch den Einbau einer Wasserenthärtungsanlage in die Brunnenkammer des Augustusbrunnens konnte die sich ablagernde Kalkkruste in ihrer Schicht-

stärke um etwa zwei Drittel reduziert werden. Die Wasseraufbereitung basiert auf dem Prinzip des Ionenaustauschs, auf den Einsatz von Chemikalien zur Regulierung des pH-Wertes wird verzichtet. Die neugebildete Kalkkruste ist sehr spröde und liegt auf der konservierenden elastischen Wachsschicht auf. Folglich befindet sich kein Kalk in den Poren der Bronzoberfläche. Durch diese Umstände ist die Entfernung des Kalks unproblematisch. Als Arbeitsmethode hat sich der Einsatz eines Microfeinstrahlgeräts bewährt. Als Strahlmittel wird ausschließlich weiches Kunststoffgranulat verwendet. Durch das Bestrahlen wird die Kalkschicht in großen Schollen abgesprengt, die Wachsschicht wird lediglich ausgedünnt und anschließend nachgebessert. Nur mit einer regelmäßigen Wartung können die Bronzen auf Dauer in dem jetzigen Zustand erhalten werden.

Eine optimale Konservierungsmethode für eine Bronze im Freien ist sicherlich die Unterbringung im Innenraum. Die Figur des Augustus ist aufgrund der ungünstigen Legierungszusammensetzung im Vergleich zu den anderen Bronzen am Augustusbrunnen am stärksten geschädigt. Diese Tatsache bewog die Stadt Augsburg, dem Rat der Denkmalpfleger zu folgen und das Bronzebildwerk im Rathaus aufzustellen. Die Brunnen-säule wird nun von einem Bronzeabguß der Augustusfigur bekrönt (Farbtafel XIV.1).

## Anmerkungen

- 1 HELMUT FRIEDEL, *Bronzebildwerke in Augsburg 1589-1606*, Augsburg 1974.
- 2 Dokumentation, *Augustusbrunnen*, zusammengestellt vom Hochbauamt Augsburg, Baureferat (P. Schenck), Augsburg 1987.
- 3 E. PIWOWARSKY, *Allgemeine Metallkunde*, Berlin 1934, S. 237.
- 4 KERSTIN BRENDEL, *Der gebrochene Glanz der Bronzen*, in: König Max I. Joseph – Modell und Monument, in: Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Bd. 86, München 1996, S. 118-124.
- 5 Untersuchungsberichte des Metallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 1994-97, Legierung der Flußgötter: 80% Kupfer, 1,5% Zinn, 15% Zink, 2% Blei; Legierung der Augustusfigur: 88% Kupfer, 4% Zinn, 5% Blei, 1,5% Zink.
- 6 Dokumentation (wie Anm. 2).
- 7 UWE HEITHORN, *Firnis und Patina. Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastiken um 1600*, Kiel 1996, S. 42 und 54.
- 8 Untersuchungsbericht des Metallabors (wie Anm. 5).
- 9 Ebd.
- 10 B. STÖCKLE/S. FITZ/M. MACH/G. PÖHLMANN/R. SNETHLAGE, *Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Bronze im Rahmen des UN/ECE-Expositionsprogramms. Zwischenbericht nach 4-jähriger Bewitterung*, in: Werkstoffe und Korrosion 44, Weinheim 1993.
- 11 M. MATTEINI, *Cleaning methods on outdoor bronze statues at the Metal Restoration Department of the Opificio delle Pietre Dure in*

*Florence*, in: B. Pichler/A. Vendl (Hrsg.), Eureka Project EU 316 Eurocare Copal, Jahresband zur Tagung in Budapest am 5. Mai 1994, Wien 1994.

- 12 EGIDIUS ROIDL, *Restaurierungs- und Konservierungsmethoden bei Bronzen im Freien*, in: *Restauro*, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen/Mitteilungen der IADA, Bd. 4, München 1987, S. 9-28.
- 13 KERSTIN BRENDEL/MARTIN MACH, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Bronzen im Freien*, in: AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik, Heft 1, 1994, S. 46.
- 14 E. ROIDL (wie Anm. 12).
- 15 K. BRENDEL (wie Anm. 4).

## Abbildungsnachweis

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE, RESTAURIERUNGSWERKSTÄTTEN: *Farbtafel S. 2* (Martin Mach); *Abb. 2, 4, 5, 9, Farbtafel XIV.2* (Kerstin Brendel); *Abb. 3* (Brigitte Diepold); *Abb. 6* (Abigail Haberland); *Abb. 7* (Brigitte Diepold/Stephan Rudolph); *Abb. 8* (Cornelia Höhne); *Farbtafel XIV.1* (Martin Mach/Kerstin Brendel)  
 ACHIM BUNZ, München; *Abb. 1*  
 AUGSBURG, STÄDTISCHE KUNSTSAMMLUNGEN: *Farbtafel XIV.3*

## Der Augsburger Merkurbrunnen von Adriaen de Vries

### Beobachtungen zu Schäden/Korrosion/Technologie und Restaurierungsmaßnahmen

#### Abstract

*The restoration of the Mercury fountain by Adriaen de Vries (1599) is a part of a composite project including the restoration of several famous bronze renaissance fountains in the Bavarian city of Augsburg, e.g. the restoration of the Augustus fountain (covered by another paper in this book) and the restoration of the Hercules fountain which started in 1997. The Mercury group consisting of a flying Mercury 2,7 m high and a small Cupido had been subject to repairs since the very beginning because corroding core irons had formed a long crack on the side of the Mercury sculpture. After long and controversial discussions the crack had been welded in an excellent quality in 1913 but has become visible again because of the different patination behaviour. Due to the very corrosion resistant alloy the overall condition of the bronze group was better than that of the Augustus fountain nearby. Several technical details of the casting process which became visible after the restoration are discussed in the paper. During the restoration the corrosion products were partly removed only by means of a scalpel, a method which performs very well but is very time consuming. The original Mercury was preserved with a layer of microcrystalline wax and will be moved to a museum nearby whereas a copy will take its place in open air.*

#### Zusammenfassung

In den Jahren 1996/97 wurde in Augsburg unter Aufsicht des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege und unter dessen naturwissenschaftlicher Betreuung der Merkurbrunnen, der zweite der drei Renaissance-Prachtbrunnen, restauriert. Der Merkurbrunnen wurde von Adriaen de Vries entworfen und modelliert und von Wolfgang Neithardt 1599 im Wachsausschmelzverfahren gegossen.

Alle erkennbaren Schäden und Reparaturen sind von den Restauratoren dokumentiert worden. Ebenfalls wurden Beobachtungen zur Herstellung und Technologie in Bild und Text festgehalten.

Die sichtbaren Schäden der Bronze, die lange Zeit im Freien stand, erwiesen sich nach genauerer Betrachtung doch als nicht so typisch und als nicht unproblematisch. Der ungewöhnlich hohe Zinngehalt der Legierung äußert sich in einem inhomogenen Gefügebau. Dieser Legierungstyp ist anfällig für die nicht sichtbare interkristalline Korrosion, die entlang der Korngrenzen verläuft. Die erkennbaren Korrosionsformen werden erläutert und dargestellt. Die mit dem Skalpell freigelegte und mit mikrokristallinem Wachs konservierte Figur des Merkur ist demnächst nach Erstellen einer Kopie im Maximiliansmuseum in Augsburg zu sehen.

#### Einführung

Augsburg besitzt in seinen 400 Jahre alten Brunnenfiguren wertvolle Kulturgüter, die durch den natürlichen Alterungs-



Abb. 1. Der Schlangenstab

prozeß, in Ermangelung von Pflege und vor allem durch die in diesem Jahrhundert aufgetretenen Umweltbelastungen teilweise irreversiblen Schaden genommen haben.

Erfreulicherweise hat sich in den letzten Jahrzehnten das öffentliche Bewußtsein für diese Probleme geschärft und so war es nur natürlich, daß das Bayerische Landesamt für Denkmalpflege und der Stadtrat der Stadt Augsburg sich ernste Sorgen um den Erhaltungszustand der Brunnenstatuen machten, an denen recht sichtbar der Zahn der Zeit nagte. So entwickelte das Landesamt das notwendige Konzept zur Restaurierung der Brunnen und 1992 wurde dieses dann von der Stadt Augsburg beschlossen. Die entsprechenden Maßnahmen konnten dadurch bereits wenige Jahre später in die Tat umgesetzt werden. Nach dem Pilotprojekt Augustusbrunnen wurde 1996 mit dem Merkurbrunnen begonnen. Durch die Arbeiten eines Restauratorenteam – weitere Mitwirkende an der Merkurfigur waren Claudia Beyer und Ute Doberschütz – konnten auch diese vierhundert Jahre alten Brunnenbronzen für die Zukunft gesichert werden. Die

drei Prachtbrunnen (Augustus, Merkur, Herkules), die noch heute die Augsburger Hauptstraßenachse zieren, sind anlässlich des 1600jährigen Jubiläums der Stadt entstanden. 1596 wurde der Merkurbrunnen in Auftrag gegeben und drei Jahre später vollendet.

### Schäden und alte Reparaturen

Es mag vielleicht an der Unerfahrenheit des jungen Gießers gelegen haben, die ca. 2,70 Meter hohe Bronzeskulptur zeigte schon recht bald Schäden: Kaum erkennbare Haarrisse reichten offensichtlich aus, um den Gußkern im Inneren der Bronze mit Feuchtigkeit zu versorgen. Die gußspezifischen korrodierten Eisenarmierungen vergrößerten massiv ihr Volumen und der so entstandene Druck reichte aus, die Bronze an diesen Stellen auseinander zu sprengen. So wurden aus Haarrissen Risse und letztlich klaffende Öffnungen. Nach mehreren vergeblichen Reparaturversuchen entschloß man sich 1913 zur radikalen Entfernung des Gußandes sowie des korrodierten Eisens. Mit Hilfe einer damals neuen Technik, des autogenen Schweißens, wurden von einer Augsburger Firma die Risse geschlossen. Es ist davon auszugehen, daß die Schweißstellen damals optisch so dem Original angeglichen wurden, daß sie kaum erkennbar waren. Dies geschah vermutlich maltechnisch oder in Kombination mit künstlichen Patinierungsmitteln, die aber heute nicht mehr nachzuweisen sind. Durch die andersartige Korrosion sind diese Stellen jedoch heutzutage wieder sichtbar (Farbtafel XV.4). An der Außenseite des linken Unterschenkels des Merkur befindet sich eine größere Reparaturstelle. Eingepaßte und vernietete Bronzestücke schließen hier die Risse. Diese Reparatur ist jedoch wohl älteren Ursprungs und bei den Schweißarbeiten 1913 belassen worden.

Der Schlangenstab stellt eine Ausnahme dar. Um ihn hier an dieser Stelle komplett zu beschreiben, werden auch die technologischen Details genannt: Er setzt sich im Erscheinungsbild der Oberfläche durch eine graugrüne Patina von der Figurengruppe ab. Die Analysen (vom Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege) bestätigen, daß es sich um eine andere Legierung handelt. Die Vermutung liegt demzufolge nahe, daß es sich nicht mehr um den originalen Stab handelt. Authentisch ist auf jeden Fall der Griff des Stabes, da dieser eindeutig mit dem Merkur zusammen gegossen wurde. Am Griff des Schlangenstabes ist eine Bohrung mit Gewinde zu erkennen, die dazu diente, den in das Griffstück eingesteckten Stab mittels

Abb. 2. Schußverletzung von 1919 im linken Knie



Abb. 3. Überfangguß erstarrte vor Erreichen der Fußsohle

Schraube zu arretieren. Die Schraube existiert nicht mehr, und der vermutlich nachgebildete Stab ist heute mit Weichlot in den Griff eingelötet. Die Schlangen wurden mittels Vierkantnietung am Stab befestigt. Bei einem Brunnenfest 1990 wurde der rechte Flügel des Schlangenstabes abgebrochen. Die darauffolgende Schweißreparatur wurde unsachgemäß ausgeführt und nur nachlässig überarbeitet: So hinterließ sie im Umfeld verbrannte Patina. Dadurch sind die Verbindungen der Flügel mit dem Stab schlecht erkennbar. Sie scheinen mit Laschen in den Stab eingelassen zu sein (Abb. 1).

Aus dem Jahre 1919, als die Räteherrschaft in Augsburg bei den sogenannten Osterkämpfen niedergeschlagen wurde, stammt eine Schußverletzung an der Innenseite des linken Oberschenkels des Merkur, die durch Einschlagen eines runden Kupferstückes geschlossen worden war. Die Oberfläche im Bereich der Reparaturstelle ist überarbeitet und heute durch die andersartige Korrosion deutlich sichtbar (Abb. 2).

### Korrosion

Auf den ersten Blick zeigte die Figur des Merkur das Aussehen einer Bronze, die lange Zeit im Freien stand (Farbtafel XV.1). Dunkle schwarzgraue flächige Auflagen und streifige Ablaufspuren, größere Bereiche mit hellgrüner erodierter Oberfläche wechseln mit wenigen, sehr schönen, gut erhaltenen Stellen ab. Besonders entstellend wirkte die schwarze, pockige, krustige Schicht auf der rechten Gesichtshälfte. Bei genauerem Betrachten zeigten sich doch gewisse Unterschiede zu anderen Bronzen. Besonders gut erhaltene, glatte Bereiche schimmerten ungewöhnlich metallisch hellgrünlich. Auch während der Freilegung zeigte sich ein abweichendes Korrosionsverhalten der Oberfläche im Vergleich zu anderen Bronzen. Das bestätigten auch die Analysen: Bei der Merkurgruppe handelt es sich um eine ungewöhnlich zinnreiche Bronzelegierung (über 11% Zinn). Durch das Übermaß an Zinn ist der Gefügebau nicht einheitlich. Hier existieren korrosionsbeständige neben korrosionsanfälligen Bereichen. Der Legierungstyp ist sehr hart, jedoch auch besonders anfällig für interkristalline Korrosion, die entlang der Korngrenzen (Begrenzungslinien der Kristallite) verläuft, und deshalb nicht sichtbar ist. Optisch wahrnehmbar sind die elektrochemische sowie die selektive Korrosion, die bevorzugt bestimmte Gefügepartien, das heißt, die zinnärmeren Bereiche, angreift. In der Luftfeuchtigkeit enthaltene Schadstoffe, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen, beschleunigen diesen Vor-

Vorgang. Die zinnreicheren Kristallite mit dem positiveren Potential korrodieren kaum. Dies sind die glatten, silbrig-schimmernden Oberflächen. Die hellgrünen, von Witterungseinflüssen erodierten Oberflächen mit mehr oder weniger starker Inselbildung bestehen vorwiegend aus Zinnsalzpatina (fünfmal mehr Zinn als Kupfer). Die in bereits unterschiedlich fortgeschrittenen Stadien der Umwandlung befindliche Patina würde ohne Restaurierung und bei weiterem Verleib im Freien den zerstörerischen Umwelteinflüssen ausgesetzt sein, d. h. die schon pulverisierte Patina würde zum Beispiel durch Regenwasser abgeschwemmt. Durch das Auswaschen entstehen immer größere Gruben in der Oberfläche. Die glatte, geschlossene Oberfläche mit schöner dunkelgrüner Patina, die nur noch an wenigen Stellen vorhanden ist, weist Cassiterit auf. Es handelt sich hier um eine Vorstufe der Erosion. Schwarzgraue kristalline Auflagen finden sich an nicht direkt beregneten Stellen der Figur, zum Beispiel in der rechten Gesichtshälfte des Merkur (Farbtafel XV.3). Sie enthalten Antlerit und Gips. An diesen Stellen wurden die Schadstoffe vom Regenwasser nicht abgespült, sondern können sich konzentriert bei ungünstigen (sauren) Umweltbedingungen anlagern. Darunter finden elektrochemische Korrosionsprozesse statt und aufgrund der schon erwähnten Inhomogenität neigt diese Legierung unter den Schichten zu tiefer Porenbildung.

### Beobachtungen zur Herstellung und Technologie

Wie schon erwähnt, ist die Figur im Wachsausschmelzverfahren hergestellt und anschließend überarbeitet worden. Dafür gibt es einige Belege, die als Beobachtungen in die Dokumentation eingingen: Zum Beispiel sind auf der ovalen Plinthe, die gleichzeitig die Verbindungsgrundlage beider Figuren ist, mehrere Überfang- und Angüsse vorzufinden. Diese verdecken weite Bereiche der Oberfläche der Plinthe und großteils die Übergangsstellen zwischen Plinthe und Figuren und erschweren es, den eindeutigen Herstellungsablauf nachzuvollziehen. Einige sind überarbeitet (Punzen- und Feilspuren), andere scheinen aus Stabilitätsgründen angebracht worden zu sein, denn die ursprüngliche Plinthe weist Risse auf. Gleichzeitig fixieren sie auch die Attribute des Putto. Ein Überfangguß erstarrte schon vor dem Erreichen der Fußsohle des Merkur und gibt so den Blick auf die Urfassung der Plinthe am Fuß des Merkur frei (Abb. 3).

Die Fläche der Plinthe zwischen rechtem Fuß des Putto und dem rechten des Merkur ist nicht von Überfanggüssen bedeckt, so daß der Blick auf die Oberfläche der Plinthe frei bleibt und sogar Bearbeitungsspuren des Wachsmodells zu erkennen sind. Als eindeutig erkennbare Einzel- und Angüsse sind Flügel und Riemen am rechten Fuß des Merkur sichtbar. Ein Riementeil zwischen den Händen des Putto war ursprünglich angegossen, vermutlich durch Gewalteinwirkung neben der Ansatzstelle gebrochen und später mit Weichlot repariert worden. Nur das Lot ist an den Bruchstellen noch vorhanden. Beim Anmodellieren der Riemen in Wachs ist ein Fingerabdruck im Bronzeguß erhalten geblieben. Nur das Ende des Köcherkastens, der vorher mit der Plinthe modelliert wurde, ist ebenfalls angegossen.

Desweiteren bliebe festzuhalten, daß die Sockelbefestigung der Figurengruppe im Laufe der Zeit verändert wurde: Die originalen Bohrlöcher dienten zur Aufnahme der Befestigungsbolzen an der Brunnsäule und wurden an anderen Stellen der Plinthe durch vier neue Bohrungen ersetzt. Die alten Bohrungen sind anschließend mit einem Kalkzementmörtel gefüllt worden.

Sie weisen auch halbrunde Einkerbungen auf, die von Bohrungen zur Aufnahme von Sicherungsstiften herrühren könnten (Abb. 4).

Nach Fertigstellung des Gusses begann dessen Überarbeitung. Die Gußstutzen und Luftkanäle mußten abgesägt und überfeilt werden. Nur an schlecht einsehbaren Stellen finden sich noch Stümpfe, zum Beispiel an der Oberseite des Sandalenflügels (Abb. 5). Die herausragenden Eisenarmierungen wurden abgesägt und geflickt. Sie sind nur noch an zwei Stellen deutlich erkennbar: Am Ansatz des rechten Puttoflügels und an der linken Puttoferse. Alle anderen Eisenarmierungen wurden nach dem Absägen ausgemeißelt und diese Öffnungen mit eingeschlagenen und vertriebenen, runden und vierkantigen Bronzedrähten geschlossen. Diese Arbeiten wurden sehr sorgfältig ausgeführt, da nur an wenigen Flickungen Rostflecken auf hinterliegende Eisenarmierungen und ehemalige Kernhalter schließen lassen. Für kleinere Lunker und Fehlstellen wurde ebenfalls die gleiche Flicktechnik angewandt (Abb. 6).

Bei größeren Fehlstellen wurden entsprechend größere Rechtecke ausgemeißelt und paßgenaue Bronzeteile eingesetzt. Ein sehr schönes Beispiel für das Ausmeißeln einer Fehlstelle liegt im Bereich der Armierung an der linken Puttoferse. Hier hat die Korrosion der Armierung das eingesetzte Bronzerechteck herausgesprengt, welches heute nicht mehr vorhanden ist (Abb. 7). Im Ellenbogen des linken Armes des Merkur befindet sich eine markante große Bronzeflickung, deren Überarbeitung die ansonsten gute Qualität vermissen läßt. Die Oberfläche ist nicht fließend glatt, es zeigen sich Fugen entlang des eingepaßten Stücks und grobe Feilspuren sind erkennbar. Es handelt sich vermutlich um eine spätere Reparatur. Eine weitere hier angewandte Flicktechnik ist das Ausgießen von Fehlstellen, zum Beispiel auf der rechten Handoberfläche des Merkur (Abb. 8).

Zur weiteren Überarbeitung gehörte auch das Schleifen und Glätten der Gußhaut. Feine Riefen- und Feilspuren sind auf der gesamten Oberfläche zu erkennen, können aber nicht eindeutig als authentisch identifiziert werden. Durch die schon erwähnten Schweißarbeiten von 1913 wurden auch Manipulationen an der Oberfläche, in den Bereichen der Schweißnähte, vorgenommen. (In welchem Umfang dies genau geschah, konnte auch durch Analysen nicht eindeutig geklärt werden, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß die restlichen Flächen unangetastet blieben.) Um die Lesbarkeit des Schriftzuges an der Plinthe zu erhöhen, wurde der Buchstabenhintergrund mit feinen Kugelpunzen mattiert.

Abschließend stellt sich die Frage, ob die Figuren künstlich patiniert wurden. Die Analysen konnten darüber keinen Aufschluß geben, da die Ergebnisse einer chemischen Behandlung zur Metallfärbung und Patinierung den natürlichen Korrosionsvorgängen sehr ähnlich sind. Scheinbar hat Adriaen de Vries kaum Patinierungen eingesetzt. Eine Betonung des Werkstoffes Bronze bzw. eine Verdeutlichung der Form durch eine bräunliche Patinierung wäre eventuell noch denkbar.

### Restaurierungsmaßnahmen

Ziel der Restaurierung ist, die Korrosion und die damit verbundene Zerstörung des Kunstwerks wirksam aufzuhalten und den Originalbestand zu sichern. Dabei geht es nicht darum, das Kunstwerk, die Merkurfigur, im alten Glanz zu präsentieren, sondern es von korrosiven Auflagen zu befreien und durch eine geeignete Konservierung möglichst lange der Nachwelt zu er-



Abb. 4. originale Bohrlöcher, gefüllt mit Kalkzementmörtel



Abb. 7. Gußflickung



Abb. 5. Rest eines Gußstutzens



Abb. 8. Rost sprengte Flickung heraus

Abb. 6. Eisenarmierung, verblendet mit Vierkantdraht und überarbeitet



halten. Zugleich sollte seine natürliche Alterung, insbesondere der Oberfläche, sichtbar bleiben. Das bedeutet auch, daß in der Vergangenheit vorgenommene Reparaturen zur Geschichte des Objekts gehören und daher möglichst belassen werden.

Nach den Erfahrungen bei der Restaurierung der Figur des Augustus des gleichnamigen Augsburger Brunnens lag es nahe, die gleichen Methoden anzuwenden, nämlich die Abnahme der Auflagen mittels selbst hergestellter Skalpelle, die während der Arbeit nach Bedarf zurecht geschliffen werden. Bei der Freilegung einer Probestfläche am Merkur erwies sich die Skalpellfreilegung wieder als die am besten geeignete, kontrollierbare Möglichkeit zur Abnahme von Schmutz- und Schadstoffschichten unter Erhaltung der umgewandelten originalen Oberfläche. Diese sehr zeitaufwendige Methode gilt immer noch als die ökonomischste Technik, da die Oberfläche sehr unterschiedliche Strukturen aufweist und dadurch millimetergenau und sehr kontrolliert freigelegt werden muß. Korrosionsgruben mit weichen, pulverigen Umwandlungsprodukten liegen neben harten, krustigen Bereichen. Um die Auflagen besser von den zu erhaltenden Flächen unterscheiden zu können, wurde der jeweilige Arbeitsbereich befeuchtet und mit der Lupe gearbeitet. Freilegungsversuche mit dem Fasserhammer, um die dicken krustigen Antleritschichten, die auch das Gesicht des Merkur zur Hälfte bedeckten (Farbtafel XV.3), an den Innenseiten der Beine des Merkur zu entfernen, brachten keinen Erfolg.

Nach der Freilegung wirkte die Figur schon ansprechender, die Muskulatur im Rückenbereich trat besser hervor, doch durch die Helldunkelkontraste erschien die Oberfläche noch sehr zerissen und streifig.

Auf Empfehlung des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege sollte zur Konservierung das säurefreie, mikrokristalline Wachs der Firma Tromm, Te Cero 30 222 in Shellsol D 40, etwa im Verhältnis 1 : 6 gelöst, verwendet werden. Dieses Wachs ist ein guter Korrosionsschutz für Objekte, die im Innenraum verbleiben, es schützt vor Feuchtigkeit, Schmutz und Schadstoffen der Luft, schließt die Poren und festigt die pulvrigen Cassiteritflächen. Desweiteren werden die Helldunkelkontraste gemindert, die Ablesbarkeit und optische Plastizität werden erhöht und ein geschlossenes Gesamtbild der Figur entsteht (Farbtafel XV.2). Außerdem ist diese Art der Konservierung reversibel.

Vor dem Auftragen der Wachslösung wurde die Bronze mit Heizstrahlern erwärmt. An besonders pulvrigen Flächen mußte wegen der starken Saugwirkung mehrmals aufgetragen werden. Um die Originalfigur vor erneuten Witterungs- und Schadstoffbelastungen zu schützen, wird sie durch eine Bronzekopie am Brunnen ersetzt, und somit ist nur eine relativ dünne Wachsschicht als Konservierung vonnöten. Beim Abguß dient diese Wachsschicht gleichzeitig als Trennmittel. Nach Abschluß der Konservierungsmaßnahmen wurden die für Adriaen de Vries typischen bronzespezifischen Glanzlichter in der sehr gut ausgearbeiteten Muskulatur der Figur erst richtig sichtbar (Abb. 9).

Die schon erwähnten Korrosionsnarben im Gesicht, die von der Krustenbildung (Antlerit und Gips) herrühren, sind noch erkennbar. Sie bleiben als Zeichen von mangelnder Pflege und einer zu spät erfolgten Restaurierung erhalten.

## Literatur

CORNELIA HÖHNE/CLAUDIA BEYER/UTE DOBERSCHÜTZ, *Der Augburger Merkurbrunnen von Adriaen de Vries, 1599. Dokumentation der Restaurierung in den Jahren 1996/97*, Hochbauamt der Stadt Augsburg, Augsburg 1997 (wichtige Textquelle)

KERSTIN BRENDEL/ERWIN EMMERLING/CHRISTIAN GRUBER/MARTIN MACH/ERWIN MAYER, *Dokumentation des Erhaltungszustandes und Restaurierungskonzept zur Bronzefigur des hl. Georg von Veit Ditsch, 1565, in Augsburg*, Untersuchungsbericht Nr. 1, Restaurierungswerkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1992

KERSTIN BRENDEL/ERWIN EMMERLING/CHRISTIAN GRUBER/MARTIN MACH/ERWIN MAYER, *Dokumentation des Erhaltungszustandes und Restaurierungskonzept zur Bronzefigur des Putto mit Löwen der Münchner Mariensäule*, Untersuchungsbericht Nr. 2, Restaurierungswerkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1992

KERSTIN BRENDEL/MARTIN MACH, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Bronzen im Freien*, AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik, Heft 1, 1994, S. 41-46

TILMANN BREUER, *Die Stadt Augsburg*, Bayerische Kunstdenkmale, Bd. 1, hrsg. von Heinrich Kreisel und Adam Horn, München 1958

CONRAD BUCHWALD, *Adriaen de Vries*, Leipzig 1899

BRUNO BUSHART, *Die Augsburger Brunnen und Denkmale um 1600*, Augsburg 1981

JOACHIM ERSFELD, *Formen und Gießen*, Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens, Weimar 1990

HELMUT FRIEDEL, *Bronzebildmonumente in Augsburg 1589-1606*, Schriftenreihe des Stadtarchivs Augsburg, 22, Augsburg 1974

UWE HEITHORN, *Firnis und Patina. Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastiken um 1600*, Diss., Kiel 1996

MARTIN MACH/GEORG PÖHLMANN/BRUNO STÖCKLE, *Die Messung von Patinaschichten auf Kupfer und Bronze mit Hilfe des Wirbelstromverfahrens*, Wiener Berichte über Naturwissenschaften in der Kunst, Bd. 6-8, 1989-91, S. 211-215

STEFFEN MÜLLER/ERICH SCHARF/GERHARD UMLAUFF/WERNER SUTOR, *Grundlagen metallischer Werkstoffe, Korrosion und Korrosionsschutz*, Leipzig 1988



Abb. 9. Muskulatur nach Konservierung wieder sichtbar

HEINRICH REINHOLD/RUDI BOBERG/HANS GÖTTSCHE/ROLF HARTMANN/MARTIN KNAUTH/HEINER KÖHLER/HERBERT KÜSTNER/HELMUT SEMRAD, *Friedrich – Tabellenbücher. Metall*, Leipzig 1977

JOACHIM VON SANDRART, *Teutsche Akademie der Bau-, Bild- und Malerey-Künste, Zweiter Hauptteil*, Nördlingen 1994

MARTHA SCHAD, *Brunnen in Augsburg*, Bindlach 1992

PETER SCHENCK, *Merkurbrunnen. Dokumentation*, Hochbauamt der Stadt Augsburg, Baureferat, Augsburg 1987

WOLFGANG WOSNIZOK, *Werkstoffe, kurz und übersichtlich*, Leipzig 1978

KÖNIG MAX I. JOSEPH, *Modell und Monument*, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Bd. 86, München 1996

PRAG UM 1600, *Kunst und Kultur am Hofe Rudolfs II.*, Ausst. Kat., Essen 1988

Zeitschriftenverband für autogene Metallverarbeitung e. V., Ortsgruppe Solingen, Berlin Friedenau 1935 (Historisches Archiv, MAN Augsburg)

Zeitschrift vom Verband für Schweißtechnik e. V. (DVS), 1997 (Historisches Archiv, MAN Augsburg)

## Abbildungsnachweis

ACHIM BUNZ, MÜNCHEN: *Farbtafel XV.1-4*

CLAUDIA BEYER/UTE DOBERSCHÜTZ/CORNELIA HÖHNE: *Abb. 1-9*

# Die Restaurierung eines Bronzekessels aus dem Jemen

## Vorläufige Untersuchungs- und Restaurierungsergebnisse

### Abstract

In 1996 the Bavarian State Conservation Office was requested to help in the restoration and chemical analysis of a large casted kettle. The proprietor is the National Museum of Sana'a in the Republic of Yemen. The kettle is approximately 2000 years old. Its diameter is about 105 cm and its height 48 cm. It is decorated with a southarabian preislamic inscription. In addition to the inscription, naps are arranged in four rows and in an interval of approximately 10 cm. Two casted pairs of rings are attached under the edge.

The analysis of the alloying constituents shows a very plum-biferous tin bronze. The appearance of the surface and the X-ray photographs give an indication of a nearly completely corroded metal. The corrosion consists mainly of carbonates. They will stay stable under controlled climatic conditions. Therefore, from the conservational point, it is no urgent need to remove the crusts, but for obtaining a homogeneous appearance of the surface and to improve the readability of the inscription the incoherent corrosion products should be removed with a scalpel and a brush. The stabilization of the kettle with synthetic resin is only necessary in those parts which are brittle and porous. A bigger hole in the wall of the kettle must be filled up with synthetic resin and needs painting in colours of the original. To protect the surface from harmful environmental influences, it is considered to cover it with a microwax of a high melting point.

### Einleitung

Anfang 1996 wurde dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege von Prof. Dr. Raunig, dem Leiter des Staatlichen Museums für Völkerkunde in München, ein großer, aus einer Kup-

ferlegierung gegossener Kessel zur materialkundlichen Untersuchung und Restaurierung anvertraut. Eigentümer des Kessels ist das Nationalmuseum Sana'a. Er wurde vor etwa 20 Jahren im Wadi Bayhan im Jemen gefunden, die näheren Fundumstände sind nicht bekannt. Der Kessel wird auf die Zeit um Christi Geburt datiert und trägt eine Inschrift in einer altsüdarabischen Sprache. Nach schriftlicher Auskunft von Prof. Dr. Müller vom Seminar für Semitistik in Marburg handelt es sich um eine qatabanische Inschrift, die den Namen des Stifters und des Tempels, dem er gewidmet ist, enthält. Eine vollständige Deutung des Textes ist im Moment noch nicht möglich, da der Text einige Wörter enthält, die im Qatabanischen bisher nicht belegt sind.

Mit den Konservierungs- und Restaurierungsarbeiten wurde die Verfasserin beauftragt. Sie erfolgen in Absprache mit Frau Brendel, Restauratorin am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, in den dortigen Werkstätten. Die materialkundlichen Laboruntersuchungen werden von Herrn Mach und Herrn Gruber im Zentrallabor des Amtes durchgeführt. Die Photodokumentation erstellte Frau Mulzer, Photographin am Staatlichen Museum für Völkerkunde in München.

### Beschreibung des Kessels

Das Querschnittsprofil des Kessels entspricht annähernd einem „U“; in der Draufsicht ist er leicht oval. Er besitzt einen nach außen gezogenen Wulstrand, unter dem sich zwei senkrecht nach außen angesetzte Bronzeußösenpaare befinden, die zueinander in Opposition stehen. Jede Öse weist eine Mittelrinne in Längsrichtung auf. Das maximale Außenmaß (ohne Ösen) liegt bei ca. 105 cm, das minimale Außenmaß bei ca. 97 cm. Der Außenumfang beträgt im Randbereich 320 cm, die Höhe rund 48 cm. Die Ringösen haben einen Außendurchmesser von

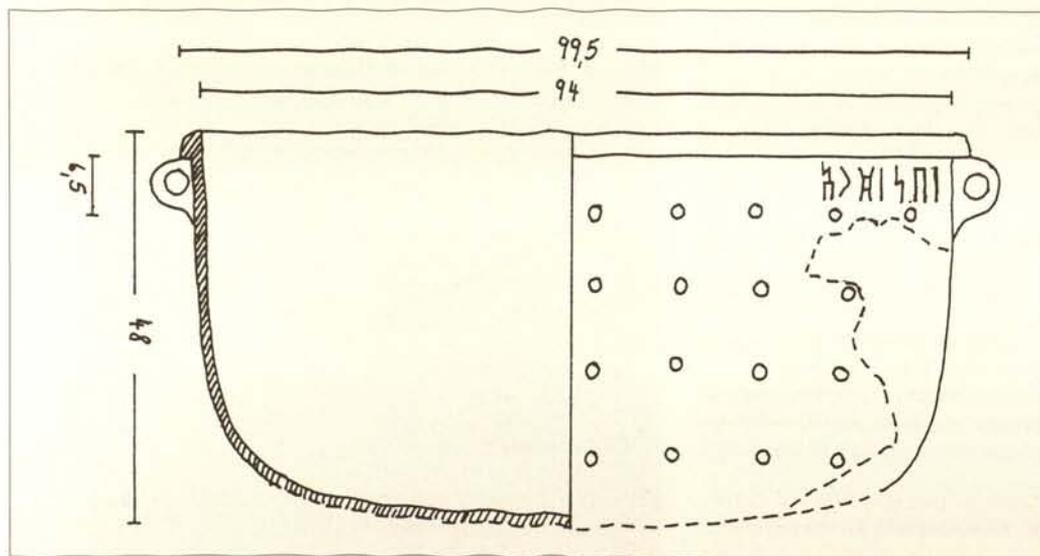


Abb. 1. Abmessungen und Verzierungselemente des Kessels

ca. 6,50 cm. Die Messung der Wandstärken vor der Freilegung ergab in den gut erhaltenen Partien einen Durchschnittswert von 0,75 cm. Die ursprüngliche Wanddicke dürfte bei etwa 0,60-0,70 cm gelegen haben. Der Boden ist mit 1 cm Wandstärke etwas dicker als die Seitenwände. Die Dicke des Wulstrandes beträgt ca. 2,50 cm.

Unterhalb des Wulstrandes befindet sich ein fast über den ganzen Umfang reichendes Band mit ca. 5 cm hohen Schriftzeichen. Unter diesem Schriftband befinden sich drei weitere Inschriften, die aus drei bzw. vier Zeichen bestehen und ca. 7 cm hoch sind. Darüberhinaus sind auf der Außenseite des Kessels zahlreiche unregelmäßig geformte Noppen zu sehen, die annähernd in Form eines 10 x 10 cm-Rasters in vier waagerechten Reihen angeordnet sind. Die Innenseite des Kessels ist nicht verziert. Neben den Verzierungen sind auf der Außenseite einige wurzelartige Strukturen und im unteren Bereich der Wandung unsymmetrisch angeordnete Fortsätze erkennbar, deren Entstehung bzw. Funktion noch nicht geklärt ist (Abb. 1).

### Zustand des Kessels

Der Kessel ist bis auf eine ca. 36 x 45 cm große, unregelmäßig geformte Fehlstelle auf einer Seite unter dem Beginn des Schriftbandes vollständig erhalten. Auf früheren Photos sind im Gefäß liegend Bronzefragmente zu erkennen, die – nach ihrer Form zu schließen – wahrscheinlich an die Bruchstellen passen, heute aber nicht mehr vorhanden sind. Die Bruchkanten der Fehlstelle sind an den senkrechten Kanten mit hellgrünen Korrosionsprodukten und Erde bedeckt, während die obere und die untere Kante meist rötlich-violett erscheinen. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß in der Wandung alte Risse vorhanden waren, die sich durch Erschütterungen während der Bergung oder eines Transportes erweiterten, was schließlich zum völligen Herausbrechen der Scherben führte. Von der Fehlstelle ziehen sich mehrere, z. T. frisch aussehende Risse rechts und links in die Wandung. Weitere alte Risse sind auf der Innenseite gegenüber der Fehlstelle, am Übergang vom Boden- zum Wandbereich, erkennbar.

Nach den Bruchkanten und dem gesamten äußeren Erscheinungsbild zu urteilen, ist das Material weitgehend durchkorrodiert. Es ist allenfalls mit kleinen metallischen Inseln zu rechnen.

Die Innenseite des Kessels ist mit einer dünnen, relativ gleichmäßigen, hellgrünen, pulverig-weichen bis schuppigen Korrosionsschicht bedeckt, die an einigen Stellen abblättert. Am Boden zeichnet sich ein unregelmäßig geformter Rand ab, der vermutlich von einer Flüssigkeit herrührt, wohl aber erst nach der Bergung entstanden ist.

Die Oberfläche der Außenseite erscheint sowohl farblich als auch von den Strukturen her sehr uneinheitlich. Schwarze, leicht raue Partien wechseln mit graugrünen, z. T. stark verdickten Zonen ab. Die schwarzen Flächen sind stellenweise – hauptsächlich zwischen den Buchstaben und am Übergang von der senkrechten Wandung zum Boden – mit hellblauer, pulveriger Korrosion bedeckt (Farbtafel XVI.1). In den graugrünen Flächen ist das Material stark aufgequollen, teilweise blätterteigartig geschichtet. Hier finden sich zahlreiche Risse, Abplatzungen und Hohlräume. Einige Schriftzeichen sind abgeplatzt und kaum noch lesbar. Links der Fehlstelle sind große Schollen der Oberfläche, möglicherweise ein ganzer Schriftzug, verloren gegan-

gen. In den Hohlräumen befinden sich dunkelgrüne, kristallartig glitzernde Korrosionsprodukte (Farbtafel XVI.2).

Auf Höhe der dritten Noppenreihe – vom Rand aus gerechnet – zieht sich ein unregelmäßig dicker, teils aufgerissener, wurzelartiger Wulst rund um den Gefäßkörper. Ähnliche Gebilde verlaufen in unregelmäßigen Abständen annähernd senkrecht zwischen dem oberen Schriftband und der dritten Noppenreihe. Diese Gebilde bestehen aus einer sehr harten Schicht mit rotviolettem Kern, die eine pulverig-weiche, graue Masse umschließt. Möglicherweise handelt es sich um Reste von Gußnähten. Neben diesen Gebilden und den Fortsätzen im Übergangsbereich vom Boden zur Wandung, bei denen es sich um Reste der Guß- oder Luftkanäle handeln könnte, gibt es eine Reihe weiterer Strukturen, die darauf hinweisen, daß der Kessel nach dem Guß nicht überarbeitet worden ist. Hierzu sind jedoch noch genauere Untersuchungen nötig.

### Materialkundliche Untersuchungen

Für die Analyse der Legierung und der Korrosionsprodukte wurden Bohr- und Schabeproben an verschiedenen Stellen des Kessels genommen.

Von der Schweißtechnischen Lehr- und Versuchsanstalt, München, wurden Röntgenaufnahmen der Kesselwandung angefertigt. Der Bodenbereich konnte nicht geröntgt werden, da der Kessel nicht angehoben werden sollte.

Abb. 2. Röntgenbild der Kesselwandung mit Schichtstrukturen und Linien in den Noppen



## Analyse der Legierung

Zur Analyse der Legierungsbestandteile wurden das Rasterelektronenmikroskop, die Röntgenfluoreszenz und die Atomabsorptionsspektroskopie herangezogen. Im Rasterelektronenmikroskop wurden eine stark bleihaltige Zinnbronze und ein auffälliger Cobalt-Anteil ermittelt. Zink wurde nicht angezeigt. Die Röntgenfluoreszenz ergab als qualitativen Befund Kupfer, Blei und Zinn sowie Spuren von Eisen, Cobalt und Nickel. Die Analyse der Hauptbestandteile mittels Atomabsorptionsspektroskopie erbrachte 67% Kupfer, 25-26% Blei, 6% Zinn und 0,15% Zink.

Der hohe Bleianteil verbessert das Formfüllungsvermögen der Legierung und führt zu einer sehr guten Spanbarkeit.

## Analyse der Korrosionsprodukte

Die Analyse der Korrosionsprodukte erfolgte mittels der Röntgendiffraktometrie, der Röntgenfluoreszenz und der Ionenchromatographie. Neben Chalconatronit und Malachit, die auf archäologischen Bronzeobjekten häufig nachgewiesen werden, wurde ein hoher Anteil an basischem Natriumbleicarbonat festgestellt, der auf den hohen Bleigehalt des Grundmaterials zurückzuführen ist. Außerdem wurden Spuren von Eisen, Zinn, Calcium, Kalium, Cobalt, Nickel und Silicium ermittelt. Die Korrosionsprodukte bestehen zum überwiegenden Teil aus Carbonaten. Lediglich in zwei Proben fand sich ein sehr geringer Chloridanteil, ca. 0,5% der Probemasse.

Abb. 3. Röntgenbild einer äußerlich scheinbar gut erhaltenen Kesselpartie



## Röntgenuntersuchung

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einer Röhre vom Typ Eresco durchgeführt. Die Röhrenspannung betrug 185 KV, der Röhrenstrom 4,5 mA und die Belichtungszeit 60 sec. Die Filme wurden auf der Innenseite der Kesselwandung befestigt. Die Röhre befand sich außerhalb des Kessels in einem Abstand von 90 cm.

Eine erste Begutachtung der Röntgenbilder zeigte sehr unterschiedliche Strukturen. Große Partien sind von feinkörniger Konsistenz, die teilweise in unterschiedlicher Dichte waagrecht geschichtet ist. Sehr dunkle Stellen, die eine weitestgehende Korrosion des Materials anzeigen, lassen sich gut mit dem äußeren Erscheinungsbild des Kessels in Übereinstimmung bringen (Abb. 2). Einige Bereiche, die äußerlich gut erhalten erscheinen, wie z. B. die Fläche unterhalb des Schriftbandendes, zeigen auf dem Röntgenbild jedoch ebenfalls eine tiefgreifende Umsetzung des Metalls (Abb. 3). An mehreren Stellen, vor allem unterhalb des Randes, konnten Ansammlungen kleiner metallischer Inseln festgestellt werden, bei denen es sich um Blei handelt, was auch an der Oberfläche der Kesselwandung als weiße Punkte erkennbar ist, die in den Tiefen silbrig und weich sind (Abb. 4). Ferner sind auf den Aufnahmen kleine, klar abgegrenzte, runde bis ovale, dunkelgrau-schwarze Punkte sichtbar. Bei ihnen könnte es sich entweder um Luftbläschen handeln oder um Legierungsbestandteile, die sich während des Schmelz- und Gießvorganges vom übrigen Material abgesetzt haben und stärker vergangen sind als das umgebende Material.

Die auf der Außenseite sichtbaren wurzelartigen Gebilde sind auf den Röntgenaufnahmen gut zu erkennen, können mit ihnen jedoch nicht weiter gedeutet werden.

Ungeklärt sind bisher die auf den Röntgenbildern vorhandenen schmalen, klar abgegrenzten Linien in zahlreichen Noppen. Diese Noppen zeigen äußerlich keinerlei Spuren eines anderen Materials oder von Unterschieden in der Korrosionsbildung (Abb. 2).

Die Röntgenbilder sind, was gußtechnische Details – z. B. Guß- oder Entlüftungskanäle – betrifft, nicht aussagekräftig. Die äußerlich sichtbaren Gebilde, bei denen es sich um Reste davon handeln könnte, befinden sich vor allem im Übergangsbereich vom Boden zur senkrechten Wandung. Hier ist die Röntgenstrahlung so schräg auf die Filme aufgetroffen, daß nur sehr diffuse Strukturen wiedergegeben werden.

## Die Restaurierung und Konservierung des Bronzekessels

Wie die Analyse der Korrosionsprodukte ergeben hat, handelt es sich hauptsächlich um Carbonate, die unter kontrollierten klimatischen Bedingungen weitgehend stabil sind und somit keinen weiteren Schaden verursachen können. Aus konservatorischer Sicht bestand deshalb kein dringender Handlungsbedarf zur Abnahme. Die unregelmäßig gewachsenen Korrosionsprodukte und Krusten beeinträchtigten jedoch stark das Aussehen des Kessels und die Lesbarkeit der Schrift. Ein wichtiges Argument für die Freilegung waren überdies die auf diesem Wege eventuell erreichbaren Informationen zu technischen Details, wie Gebrauchsspuren und Herstellungstechnik sowie Aussagen zur Stabilität.

Die Materialuntersuchungen und die Anfertigung von Musterflächen zeigten, daß lediglich lose aufliegende Korrosionsprodukte und Krusten abgenommen werden dürfen. Die vorher

unterschiedlich gefärbte Oberfläche wird trotz der verbleibenden Unregelmäßigkeiten einen optisch einheitlicheren Eindruck machen.

Die Freilegung der Oberfläche erfolgt mit Skalpellen aus Keramik und Stahl, Pinseln mit Natur- und Kunststoffborsten sowie rotierenden Kunststoffbürstchen. Vom Einsatz eines Fasserhammers wurde abgesehen, da das Gefüge des Kessels vor allem in den graugrünen Partien sehr instabil ist und die Gefahr besteht, daß größere Schollen bis in tiefere Schichten abplatzen. Außerdem sind die Korrosionsschichten so miteinander verbunden, daß eine saubere Trennung durch Absprengen nicht möglich ist. Die Verwendung eines Feinstrahlgerätes mit Kunststoffstrahlgut war ebenfalls abzulehnen. Das Strahlgut wäre aus den vielen Rissen und Hohlräumen nur mühsam und unvollständig wieder zu entfernen gewesen.

Erst nach der vollständigen Freilegung der Kesseloberflächen – bisher sind die Außenwandung bis zur dritten Noppenreihe sowie einige Partien auf der Innenseite des Kessels freigelegt – soll entschieden werden, ob eine Stabilisierung des Gefäßes notwendig ist (Farbtafel XVI.3). Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist eine Festigung nur partiell dort erforderlich, wo sich Risse und Hohlräume gebildet haben. Je nach Festigkeitsanforderungen und Eindringvermögen werden Festigungsmittel auf Acrylat-, Nitrocellulose- oder Epoxidharzbasis eingesetzt werden.

Die große Fehlstelle in der Kesselwandung muß mit Kunstharz geschlossen werden, da in diesem Bereich der Kessel sonst sehr instabil bleibt. Die Ergänzung wird mit glatter Oberfläche angefertigt und farblich an das Original angeglichen. So bleibt sie jederzeit erkennbar ohne den Gesamteindruck zu stören.

Da nach den momentanen Erkenntnissen die Korrosionsprodukte stabil sind, ist aus konservatorischer Sicht ein Schutzüberzug nicht zwingend erforderlich, wenn der Kessel unter kontrollierten klimatischen Bedingungen aufbewahrt wird. Sowohl ein Lack- als auch ein Wachsüberzug ist problematisch.



Abb. 4. Bleiinseln unterhalb des Randes

Auf Grund der unregelmäßigen und rauhen Oberfläche sowie der Risse und Hohlräume läßt sich nur schwer ein gleichmäßig dicker und geschlossener Lacküberzug auftragen, was die Schutzwirkung und Haltbarkeit des Lackes stark beeinträchtigt. Ein mikrokristallines Wachs ließe sich zwar relativ gleichmäßig aufbringen, da wegen der klimatischen Bedingungen im Jemen jedoch ein Wachs mit hohem Schmelzpunkt eingesetzt werden müßte, müßte der Kessel stark erhitzt werden. Es muß auch bedacht werden, daß das Wachs in alle Risse und Poren des Objekts eindringt. Sollte durch unglückliche Umstände der Kessel einmal brechen, würde das Kleben der Fragmente durch das Wachs erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.

#### Abbildungsnachweis

MÜNCHEN, STAATLICHES MUSEUM FÜR VÖLKERKUNDE: Abb. 1 (Elisabeth Lehr); Abb. 2-4 und Farbtafel XVI.1-3 (Swantje Autrum-Mulzer)

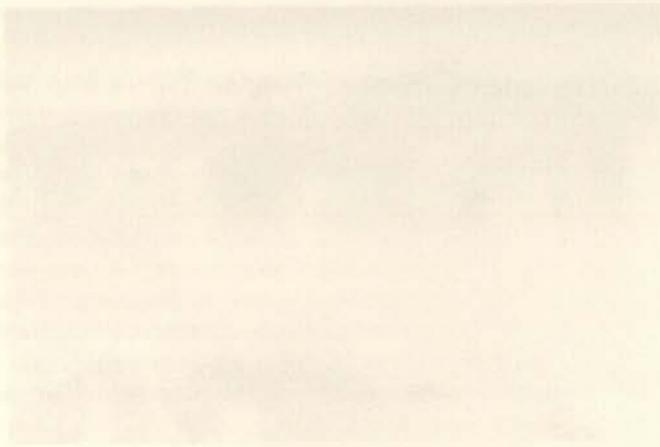


Fig. 1. Detail of the sculpture 'The Angel of Death' by Giovanni Stanetti.

The sculpture 'The Angel of Death' by Giovanni Stanetti is a masterpiece of Baroque art. It depicts a winged cherub, the Angel of Death, standing triumphantly over a coiled serpent. The angel is shown in a dynamic, almost dancing pose, with one leg raised and arms outstretched. He wears a helmet and a short tunic, and holds a sword aloft in his right hand. The serpent, representing the devil or sin, is coiled around the angel's feet, its head raised in a gesture of defiance or submission. The sculpture is made of dark, polished stone, and its intricate details and dramatic lighting are characteristic of the Baroque style.



#### IV. Zusammenfassung

The sculpture 'The Angel of Death' by Giovanni Stanetti is a masterpiece of Baroque art. It depicts a winged cherub, the Angel of Death, standing triumphantly over a coiled serpent. The angel is shown in a dynamic, almost dancing pose, with one leg raised and arms outstretched. He wears a helmet and a short tunic, and holds a sword aloft in his right hand. The serpent, representing the devil or sin, is coiled around the angel's feet, its head raised in a gesture of defiance or submission. The sculpture is made of dark, polished stone, and its intricate details and dramatic lighting are characteristic of the Baroque style.

## Der derzeitige Kenntnisstand bei der Restaurierung von Metalldenkmälern

Vom 23.-25. Oktober fand am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege eine Tagung zum Thema „Metallrestaurierung“ mit 25 Beiträgen statt, die sich mit der Darstellung der Umweltsituation, mit Materialschäden an exponierten Objekten, Denkmälern und archäologischen Objekten, mit Korrosionsmechanismen, Meßmethoden und der Vorstellung neuer Restaurierungsprodukte bis hin zu einer Serie von Fallbeispielen auseinandersetzten und damit das Tagungsthema so umfassend und an Hand aktueller Beispiele behandelten, daß eine Betrachtung dieser Beiträge die geeignetste Grundlage zur Beschreibung des derzeitigen Kenntnisstandes bei der Restaurierung von Metalldenkmälern darstellt.

Von den 25 Beiträgen befaßten sich 23 mit der Untersuchung zum Verhalten und zur Restaurierung von Kupferlegierungen, zwei einleitende Vorträge gingen auf die allgemeine Umweltbelastung ein und lediglich Peter Mottner behandelte die Konservierung von Blei, Zink und Zinn. Diese Konzentration wissenschaftlicher und restauratorischer Bemühungen zur Erhaltung von Objekten aus Kupfer, die sich auch in den internationalen Bemühungen im Rahmen des Projektes COPAL (Copper Alloy Monuments) wiederfindet, ist bezeichnend für die besondere Beachtung von Objekten aus Kupferlegierungen durch Denkmalpflege und Denkmaleigner, während Denkmäler aus anderen Metallen, etwa solche aus Eisen, Zink oder Blei eine wesentlich geringere Aufmerksamkeit finden. Dieses befremdet insofern, als Eisen im 19. Jahrhundert ein vielverwendetes Material war. Nicht nur große Objekte, wie das Kreuzbergdenkmal in Berlin oder der gerade restaurierte 12 m hohe Eisenobelisk auf dem Löwenwall in Braunschweig bestehen aus Eisen, sondern auch eine Vielzahl kleinerer Skulpturen in Ortschaften und Gartenanlagen, ein Teil des Baudekors an Brückengeländern, Brunnen und Laternen, die das Bild intakter Städte bestimmen sowie die schmiedeeisernen Ziergitter von Gärten, Parks und Grabanlagen. Hier sollten auch technische Denkmäler des 19. Jahrhunderts, z. B. Markthallen oder Pfeiler von Bahnanlagen und schließlich die großen Industrieanlagen des 20. Jahrhunderts nicht vergessen werden. Sie alle verlangen als Zeugnisse der technischen Expansion nicht minder Schutz und Erhaltung als Denkmäler aus Bronze. Vom Zink wissen wir erst heute, daß es im 19. Jahrhundert in einem wesentlich größeren Umfang als bisher vermutet, zum Guß von Skulpturen und Architekturteilen Anwendung fand. Daß intensive denkmalpflegerische und restauratorische Bemühungen erforderlich sind, um auch diesen Teil unseres kulturellen Erbes zu bewahren, wie die Skulpturen der Parkanlagen in Linderhof und Herrenchiemsee, in Branitz bei Cottbus, in den Schlössern Glienicke in Berlin, in Neustrelitz, Schwerin, Putbus auf Rügen oder in Schloß Miramare bei Triest muß nicht eigens erwähnt werden. Metallrestaurierung und unsere Bemühungen zur Erhaltung von Metallskulpturen im Freien dürfen sich deshalb nicht allein auf Bronze-Denkmäler konzentrieren, sondern auch auf kulturgeschichtliche Objekte aus anderen Metallen.

Auf der Tagung in München wurde mehrfach darauf hingewiesen, daß die Bemühungen um den Erhalt von Metallarbeiten im Freien bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts zurückgehen. In dieser Zeit gründete man, erschreckt durch eine rasch fortschreitende Schwärzung und Verschmutzung von Bronzedenkmälern, in Berlin eine „Patina-Kommission“ mit der Aufgabe, Ursachen solcher Veränderungen zu diskutieren. Die Kommission versuchte als erstes, die Ursache der Schäden an Skulpturen zu erkennen, wofür es äußerst gegensätzliche Meinungen gab. Vor allem die Einwirkung einer mit Schadstoffen belasteten Umwelt, die Art der Legierung, die Technik der Oberflächenbearbeitung und die Maßnahmen der Oberflächenpflege wurden als Ursache der Schäden angesehen und hierfür Beispiele gebracht. Es sei daran zu erinnern, daß bereits um 1860 Reihenanalysen der Legierungszusammensetzung von Bronzedenkmälern in Berlin, Potsdam, Nürnberg und München durchgeführt wurden, um einen Zusammenhang zwischen Korrosionsverhalten und Legierungstyp zu erkennen. In Berlin wurden in diesem Zusammenhang Testobjekte an unterschiedlich umweltbelasteten Plätzen exponiert und es wurde die Wirkung unterschiedlicher Reinigungs- und Beschichtungsverfahren in Hinblick auf die Erhaltung der Objekte untersucht. Unabhängig von der Diskussion der Schadensursachen wurden noch vor 1900 verschiedene Verfahren der Reinigung und Oberflächenpflege entwickelt und in größerem Umfang angewandt. Seither finden Bemühungen statt, durch Materialanalysen Schadensmechanismen zu erkennen und durch Arbeiten am Objekt Skulpturen und Denkmäler vor weiteren Schäden zu bewahren. Thomas Graedel wies in seinem Vortrag mehrmals nachdrücklich auf das Wirken von Vernon hin, der zwischen 1920 und 1930 das Verwitterungsverhalten von Kupfer unter verschiedenen Umgebungsbedingungen so umfassend darstellte, daß auch auf der Münchner Tagung kaum bessere Ergebnisse zu diesem Thema vorgelegt werden konnten. Vernon hatte 1928 eine Bibliographie mit über 3000 Titeln veröffentlicht, die bereits umfassend über die Korrosion von Metallen im Freien informieren. Mancher neuere Beitrag zu Schäden an Denkmälern könnte sich daher nach Kenntnisnahme der älteren Literatur erübrigen.

In Deutschland wird seit 1965 intensiv über Schäden an Metallsulpturen, ihre Ursachen und Beseitigung gearbeitet, seitdem die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk (seit 1975) und die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (seit 1990) diese Arbeiten unterstützen. Erst zu dieser Zeit begann man sich auch um die Erhaltung anderer Metalle im Freien zu kümmern. Bis 1960 wurden die häufig vorkommenden Skulpturen aus Eisen oder Zink, wenn man sich ihrer überhaupt annahm, von Metallhandwerkern repariert. Bis 1965 fanden sie nur nebenher Beachtung, um 1980 setzten erste Bemühungen zu ihrer Erhaltung ein und erst um 1990 begann man, auch diesen Materialien die notwendige Pflege zukommen zu lassen. Die wenigen Bleiobjekte fanden jedoch kaum besondere Aufmerksamkeit.

Ungefähr seit 1990 sind jedoch Denkmäler, Skulpturen und Architekturteile aus Kupfer, Kupferlegierungen, Eisen, Zink und Blei in so großer Zahl restauriert worden, daß es sinnvoll erscheint, rückblickend eine Bilanz über den derzeitigen Stand der Techniken als Basis für alle weiteren Arbeiten zu ziehen.

### **Die Erkennung der Schadensursachen als Basis für sachgemäße Erhaltungsarbeiten**

1884 war in Berlin die „Patina-Kommission“ mit dem Ziel gegründet worden, die Ursachen der augenfälligen Veränderung an Bronzedenkmälern im Freien zu erforschen. So kontrovers diese Diskussion auch verlief, führte sie doch zur Erkenntnis, daß Schädigungen mit der Ablagerung von Schadstoffen auf der Oberfläche von Skulpturen zusammenhängen. So wurden Verfahren zur Reinigung und zum Schutz der Oberfläche entwickelt und von nun an in größerem Maße eingesetzt. Die Untersuchungen von Schadensmechanismen wurden bis in unsere Zeit fortgesetzt. Die Erfahrungen aus der Technik ließen sich auf alle kulturgeschichtlich bedeutungsvollen Metallobjekte übertragen.

Die 3000 Veröffentlichungen, die Vernon 1928 zitierte, sind inzwischen auf weit über 10.000 angewachsen und die Zahl der Veröffentlichungen, die sich direkt mit der Beschreibung der Korrosion von Metallsulpturen befassen, liegen bei weit über 1000; die Ursachen der Korrosion von Metallsulpturen sind somit erschöpfend behandelt. Es kann deshalb auf vorhandene Erfahrungen zurückgegriffen werden, wenn der Erhaltungszustand eines Denkmals oder die Ursachen seines Zustandes beschrieben werden sollen.

Der Befund der Schadensdiagnose wirkt sich allerdings nur in geringem Maß auf die Art der Restaurierung aus: Für die Wahl des Reinigungsverfahrens oder des Beschichtungsmaterials war bisher kaum ausschlaggebend, ob ein Objekt aus Kupfer, Bronze oder Messing besteht, ob es gegossen, getrieben oder mit galvanischen Techniken hergestellt ist, ob eine Sulfat- oder Chloridpatina vorliegt oder ob das Objekt in einem industriellen, städtischen oder ländlichen Bereich aufgestellt ist.

### **Der Beitrag der Naturwissenschaften zur Erhaltung von Metallsulpturen in unserer Zeit**

Die Ergebnisse der 150jährigen intensiven Auseinandersetzung mit den Ursachen der Verwitterung von Bronzedenkmälern im Freien und das Wissen um ihre Erhaltung nach neuestem Stand zeigen, daß die Verwitterung der Oberfläche von Bronzedenkmälern im europäischen Klimabereich – von wenigen Ausnahmen abgesehen – nach dem gleichen Schema verläuft. Diese Erkenntnis wurde letztlich bestätigt durch die umfassenden Forschungsprojekte in der Art von COPAL und durch neuerliche Restaurierungen folgender Einzelobjekte: der Braunschweiger Löwe, der Augustusbrunnen in Augsburg, die Reiterstatue Friedrich Wilhelms IV. in Berlin, die Renaissancesulpturen in Florenz, der Marc Aurel in Rom und die Freiheitsstatue in New York. Aufgrund der hieraus hervorgehenden Informationen könnte in Zukunft auf alle weiteren breit angelegten Schadensdokumentationen verzichtet werden. Es erübrigen sich weitere Wiederholungen über Analysenbefunde zur Patina, über das Vordringen der Patina entlang vorgegebener Schwächezonen, über Phänomene elektrochemischer Reaktionen an Kontaktstel-

len zwischen Eisen und Kupfer sowie über das Auftreten grüner und schwarzer Zonen in Abhängigkeit von der Bewitterung.

Aber wo liegt dann die Aufgabe des Naturwissenschaftlers bei zukünftigen Metallrestaurierungen, wenn alles schon bekannt ist und in jedem noch so speziellen Fall mit den gleichen, altbewährten Mitteln kuriert wird?

Auf diese Frage gab das Symposium in München eine überzeugende Antwort: es werden Naturwissenschaftler für Analytik und Korrosionsforschung in besonderem Maße gefordert:

- a. durch den Einsatz neuer Technologien, um den Korrosionsmechanismus besser zu verstehen,
- b. um auf neue Situationen besser und rascher reagieren zu können,
- c. um neue Ansätze zum Schutz unserer Metallsulpturen zu verwirklichen,
- d. um herkömmliche Verfahren und Produkte zu verbessern oder neu zu entwickeln,
- e. um für technische Zwecke entwickelte Industrieprodukte für Restaurierungen zu modifizieren,
- f. um vergleichende Untersuchungen zur Bewährung verschiedener Produkte durchführen zu können.

Zum Einsatz neuer Analysen- oder Untersuchungstechniken lieferte Bruno Stöckle hier überzeugende Beispiele, wo es mit Hilfe neuer Verfahren zur Bestimmung der Korrosionsintensität, der Farbe und Rauigkeit gelungen war, die Unterschiede des Verhaltens der Probekörper unter verschiedenen Umwelteinwirkungen zuverlässig zu dokumentieren und sichere Aussagen zur Wirkung der Umweltfaktoren zu machen. Vielfältig waren auch die Berichte über den Einsatz analytischer Verfahren zur Identifizierung und Charakterisierung der Korrosionsprodukte oder zur Darstellung des Korrosionsfortschritts, die uns neue Wege eröffnen, um die Gefährdung eines Objekts abzuschätzen und entsprechend darauf reagieren zu können. In den meisten Fällen bezogen sich die Aussagen auf die Untersuchung von Testkörpern und ihre von Ort zu Ort unterschiedlich starken Korrosionserscheinungen, während man der systematisch vergleichenden Untersuchung gleichartiger Objektgruppen, zum Beispiel den überall in großem Umfang ersetzten, aber mancherorts noch aus dem 18. Jahrhundert stammenden Kupferdächern, bisher wenig Beachtung schenkte. Eine Dokumentation der Korrosion von Kupferdächern unterschiedlichen Alters aus verschiedenen Gebieten könnte unsere aus Bewitterungsversuchen gewonnenen Erfahrungen über Korrosionsraten entscheidend ergänzen.

Der zweite Punkt, die Notwendigkeit, rechtzeitig auf neue Situationen zu reagieren, kam ebenfalls mehrfach zur Sprache. Bei den einleitenden Vorträgen wurde der deutliche Rückgang der Schwefeldioxidkonzentration betont, die für die Bildung von Sulfaten verantwortlich ist, die auch in Küstenbereichen an den Denkmälern in Schweden und Norwegen, an den Kaiserstatuen am Hamburger Rathaus – an denen nur Brochantit und Antlerit vorkamen – oder an der Freiheitsstatue in New York, die Art der Korrosionsprodukte bestimmt. Chloride wurden an Denkmälern oder auf Kupferdächern nur untergeordnet beobachtet.

Nimmt nun die Schwefeldioxidkonzentration der Luft ab, kann sich auch bei uns – ebenso wie aus Portugal berichtet wurde – anstelle der Sulfatpatina eine Chloridpatina bilden, deren Wirkung wir heute noch nicht mit Sicherheit in ihrem vollen Ausmaß beurteilen können und deren schädigende Reaktion zur Zeit noch sehr kontrovers beurteilt wird. Während in Deutschland ausgeprägte Chloridpatina nur in Ausnahmefällen, etwa an Bronzen in Kontakt mit gechlortem Schwimmbadwasser, festgestellt und eher als harmlos beurteilt wurde, befürchten die

portugiesischen Kollegen eine Schädigung von Denkmälern nach Art der Bronzekrankheit bei archäologischen Objekten und raten aus diesem Grund zu vollständiger Entfernung der Patina. Als neue Situation sind auch die von Martin Mach beschriebenen Phänomene von extremem Lochfraß an Bronzeskulpturen in Sachsen und Sachsen-Anhalt anzusehen, die auf eine besonders hohe Belastung der Luft mit Schadstoffen zurückzuführen sind. Hierfür müssen eigene Restaurierungstechniken entwickelt werden, die sich nur in begrenztem Umfang auf Erfahrungen mit der Restaurierung von Bronzen in Gebieten mit reinerer Luft stützen können. Die Notwendigkeit, auf neue Situationen reagieren zu müssen, gilt auch für neue Gußwerkstoffe. So werden zum Guß von Bronzeskulpturen heute mehr und mehr Siliciumbronzen verwendet, über deren Korrosionsverhalten noch keine Erfahrungen vorliegen.

Als neuer Ansatz zur Erhaltung unserer Metalldenkmäler können die Arbeiten von Hanns Klewe-Nebenius angesehen werden, der eine Reihe zerstörungsfreier Untersuchungsverfahren zur Erfassung von Erhaltungszuständen oder Schädigung von Bronzeskulpturen entwickelt hat, so daß rechtzeitig Maßnahmen der Restaurierung und Konservierung eingeleitet werden können.

Den Schutz von Bronzedenkmalen durch Beschichtung kennt man seit 1850, die Technik wurde seither weiterentwickelt. Dieses wurde auf der Tagung in München erstens am Beispiel der Wachse deutlich, bei denen man vom säurehaltigen und eher korrosionsanregenden Bienenwachs zu synthetischen Wachsen kam, aus deren Vielfalt besonders schützende Sorten ausgewählt wurden, zweitens durch die Entwicklung neuer Beschichtungsmaterialien in der Art der Ormocere, die herkömmlichen Kunstharzlacken durchaus ebenbürtig sind.

Eine wichtige Aufgabe der Naturwissenschaften auf diesem Gebiet ist die Prüfung der von der Industrie angebotenen Beschichtungsmaterialien, die (für andere Zwecke entwickelt) für den Denkmalschutz von höchstem Interesse sein können.

Mit Recht fragen Auftraggeber und Restaurator, ob die Industrieprodukte, seien es Wachse oder Lacke, für transparente Beschichtungen, die Anstriche für Zink oder Eisen, die Korrosionsinhibitoren oder die Reinigungsmittel, die bei einer Restaurierung verwendet werden, für das Objekt unschädlich und dauerhaft sind. Hier sind wieder Materialanalysen gefragt, erstens die vergleichende Bewitterung im Freien, zweitens die Prüfung durch Schnelltestverfahren im Labor, drittens die Beobachtung an restaurierten Objekten.

Die Langzeit- oder Kurzzeitbewitterung vermitteln nützliche Informationen, wenn es darum geht, das Verhalten von Restaurierungsmaterialien vergleichend zu betrachten, um ihre Beständigkeit gegen Witterungseinwirkungen, ihre Schutzwirkung oder ihr Abbauverhalten zu überprüfen. Offen ist dabei die Frage, wie realitätsnah Schnellbewitterungsversuche im Labor sind und die Frage, ob sich gewonnene Erkenntnisse, durch die Bewitterung von Produkten auf idealen Testkörpern auf die komplexen Verhältnisse am Objekt anwenden lassen. Da restauratorische Maßnahmen zum Schutz von Metalloberflächen im Freien ohnehin nur von sehr begrenzter Dauer sind, erscheint die dritte Möglichkeit einer Beurteilung des Verhaltens von Restaurierungsprodukten am restaurierten Objekt sinnvoller. Hierauf beruhen im allgemeinen die von Restauratoren vorgeschlagenen Maßnahmen und die Entscheidungen der Auftraggeber. Der kontinuierlichen Dokumentation von Oberflächen restaurierter Denkmäler, der Anwendung aussagekräftiger Beurteilungskriterien und der Entwicklung und dem Einsatz sinnvoller

Meßverfahren zur Beschreibung des Zustandes restaurierter Oberflächen kommt deshalb besondere Bedeutung zu.

Der Fortschritt der Technik, sei es in der Analysen- und Meßtechnik zur Beschreibung der Korrosion, sei es in der Produktentwicklung, erfordert einen permanenten und engagierten Einsatz der naturwissenschaftlichen Forschung, um sicherzustellen, daß zur Untersuchung der Denkmäler und zu ihrer Restaurierung und Konservierung optimale Verfahren und Produkte zum Einsatz kommen.

### **Der Nutzen des Beitrags der Naturwissenschaften für die Restaurierung**

In der Regel reichen berufliche Erfahrungen aus, um die Restaurierung eines Metalldenkmals erfolgreich zu Ende zu bringen, da die Gegebenheiten des zu behandelnden Objekts – wie oben ausgeführt – im allgemeinen ähnlich sind, ob es sich dabei um die Art der Legierung handelt, die sich kaum auf die Restaurierung auswirkt oder um die Herstellungstechnik, um die Art der Patina oder die der Schmutzkruste. Die Beteiligung an der Denkmalrestaurierung bedeutet für den Naturwissenschaftler in erster Linie Begleitung der Arbeiten mit dem Ziel, Erfahrungen zu sammeln, um für die oben beschriebenen Aufgaben verbesserte Verfahren zu entwickeln und auf besondere Situationen kompetent und schnell reagieren zu können. Erst die breite Basis von Erfahrungen über Veränderungen der Oberfläche von Metalldenkmälern, über Zusammenhänge der Patinabildung, über den Einfluß der Zusammensetzung und die Verarbeitung eines Metalls auf das Verwitterungsverhalten wird für den Naturwissenschaftler Voraussetzung sein, Techniken der Reinigung oder des Oberflächenschutzes zu entwickeln, um gemeinsam mit dem Kunsthistoriker und dem Denkmalpfleger die neuen Techniken in die Praxis umzusetzen und damit zum Fortschritt der Restaurierungstechnologien beitragen zu können.

### **Die Reinigung von Metalldenkmälern**

Dieses Zusammenwirken von Kunsthistoriker, Naturwissenschaftler und Restaurator wird bei der Diskussion der Reinigung von Bronzedenkmalen und von Metalldenkmälern im allgemeinen besonders deutlich. Denn es ist eine kunsthistorischdenkmalpflegerische Entscheidung, wie ein Denkmal nach der Restaurierung auszusehen hat, wobei es regional durchaus unterschiedliche Auffassungen geben kann. In Deutschland wird die eigentliche Patina, also bei Bronzen die Schicht aus rotem Kupferoxid und grünen Kupfersulfaten- oder Chloriden, als ein Teil der originalen und deshalb zu erhaltenden Substanz angesehen; in den Vereinigten Staaten betrachtet man die Patina als ein sekundäres Produkt, welches das vom Künstler oder vom Auftraggeber bestimmte Erscheinungsbild verändert, verfälscht und somit zu entfernen ist. Jan Gullmann hat diese Auffassung am Beispiel schwedischer Skulpturen dargestellt, die durch Sandstrahlen von allen entstellenden fleckigen oder streifigen Patinastrukturen befreit wurden und durch Neupatinierung das vom Künstler gewollte Aussehen wieder erhielten.

Umgekehrt verhält man sich in Deutschland bei der Reinigung von Zinkskulpturen, deren früherer und damit originaler Anstrich entfernt und das Objekt anschließend mit einem neuen Anstrich versehen wird, um der Zinkskulptur – ähnlich wie in den USA den Bronzen – das ursprüngliche vom Künstler vorge-

sehene Aussehen wieder zu verleihen (nicht so bei galvanisch verkupferten Skulpturen). In Italien ist man hingegen bemüht, den Oberflächenzustand, der sich im Laufe der Zeit herausgebildet hat, mit allen Resten der originalen Substanz zu erhalten. Diesen Vorgaben entsprechend kann der Naturwissenschaftler Reinigungsverfahren vorschlagen, wobei die vollständige Entfernung der Patina an Bronzeskulpturen oder der Fassung von Zinkobjekten keine technischen Probleme bereitet. Hierfür hat sich in den USA das Mikropartikelverfahren mit Glaskügelchen durchgesetzt, in Schweden das technische Strahlgerät mit Sand als Strahlmittel, in Deutschland und anderen europäischen Ländern, wo die Patina erhalten werden soll, wird die Schmutzkruste mechanisch bis zur Patina abgetragen. Hierbei gilt die Arbeit mit dem Skalpell als am schonendsten. Kerstin Brendel und Cornelia Höhne haben dieses Vorgehen am Beispiel der Restaurierung der Augsburger Bronzen überzeugend dargestellt und begründet. Da bei großen Objekten diese Art der Reinigung sehr zeitaufwendig ist, dauert sie, wie z. B. beim Braunschweiger Löwen, wo man konsequent bei dieser Methode blieb, mitunter Jahre. Muß aus zeitlichen oder finanziellen Gründen rascher gearbeitet werden, können der Feinarbeit mit dem Skalpell effektivere Reinigungstechniken vorausgehen, etwa der Einsatz rotierender Bürsten, Ultraschallmeißel oder Mikrosandstrahlen. Die Praxis hat gezeigt, daß nicht selten die dunklen Schichten direkt auf dem Metall oder in einzelnen Fällen auch auf einer farbintensiven roten Kupferoxidschicht liegen, so daß Konflikte über das Ausmaß des Abtrags von Oberflächenschichten entstehen können, die sich jedoch kaum auf das Reinigungsverfahren auswirken. Neuere Untersuchungen, Bronzen mit Laser zu reinigen, waren nicht so erfolgreich wie bei Steinskulpturen. Bei vergoldeten Oberflächen wurde jedoch versucht, mit der punktuell arbeitenden Laser-Methode die noch vorhandene Goldschicht zu erhalten. Mauro Matteini erwähnte in seinem Vortrag den Einsatz von Komplexbildnern, im Fall der Restaurierung der Paradiestür von Ghiberti in Florenz das Rochelle-Salz, ein Natriumtartrat, mit dem die grünen Korrosionsprodukte des Kupfers entfernt werden können, wobei weder das Metall noch die Kupferoxidschicht angegriffen werden. In Deutschland wurden vereinzelt Pasten zur Reinigung von Bronzeoberflächen vor allem zur Auflockerung der schwarzen Krusten eingesetzt, welche Komplexbildner in der Art von Komplexon oder EDTA enthielten. Hierbei wurde jedoch die grüne Patina so stark in Mitleidenschaft gezogen, daß ein Nachpatinieren erforderlich wurde und die Produkte heute kaum noch Verwendung finden. Das Reinigen verschmutzter Denkmaloberflächen mit Laugen, vor allem mit Natronlauge oder Kalilauge, womit um 1900 aufsehenerregende Reinigungserfolge erzielt wurden (z. B. am Großen Kurfürsten in Berlin, von dem beschrieben wird, daß mit Kalilauge die schwarzen Oberflächenschichten vollständig entfernt werden konnten und eine vollständig erhaltene grüne Patina zum Vorschein kam), wird heute nicht mehr angewandt, weil sich die Methode als schädigend erwiesen hat (vgl. den Aufsatz über die Reinigung der Paradiestüren von Matteini).

### **Die Verwendung von Korrosionsinhibitoren zum Schutz der Oberflächen von Metalldenkmälern**

Bei Denkmälern aus Kupfer und Kupferlegierungen gilt das Benzotriazol als ein geeigneter Korrosionsinhibitor, dessen Wirkungsweise theoretisch wohl begründet ist und bei der vergleichenden Bewitterung unbehandelter und mit Benzotriazol

behandelter Testkörper auch in der Praxis des Korrosionsschutzes als wirksam anerkannt ist. Bronzedenkmäler wurden vor dem Auftrag einer Schutzschicht vereinzelt mit Benzotriazol behandelt, wobei schwer zu beurteilen ist, ob hierdurch der Oberflächenschutz nennenswert verlängert wurde. Auch beim Incralac, einem der gängigen Acrylatüberzüge oder dem in Italien üblichen mikrokristallinen Wachs Soter, mit Beimischung von Benzotriazol, ist nicht gesichert, ob die ausgezeichnete Beständigkeit dieses Überzugs auf die Anwesenheit des Korrosionsinhibitors zurückzuführen ist. Negative Auswirkungen einer Benzotriazolbehandlung sind bisher nicht bekannt geworden. Auch für die anderen metallischen Werkstoffe liegen keine, auf die Erhaltung von Metallskulpturen anwendbaren Erkenntnisse vor, obwohl Maurizio Marabelli in seinem Referat darauf hinwies, daß bei der Restaurierung des Marc Aurel in Rom dem Paraloid der Vorzug gegenüber dem benzotriazolhaltigen Incralac gegeben wurde, da negative Auswirkungen auf die Vergoldung denkbar sind. Peter Mottner berichtete über Untersuchungen zum Nutzen der aus dem technischen Bereich bekannten Korrosionsinhibitoren für Zink in Hinblick auf die Erhaltung von Zinksulpturen.

### **Der Schutz der Oberflächen von Bronzeskulpturen im Freien durch Überzüge**

Das schwächste Glied in der Reihe restauratorischer Maßnahmen bei der Pflege von Bronzeobjekten im Freien ist nach wie vor die Art des Überzugs, der eine Einwirkung der Witterung und damit eine Korrosion verhindern soll, da die dafür zur Verfügung stehenden Materialien nur über kurze Zeiträume wirksam sind und bei einigen der beständigeren Materialien Schwierigkeiten bei der später erforderlichen Neubehandlung zu befürchten sind.

Zum Oberflächenschutz von Bronzen im Freien gibt es drei Ansätze, erstens den Schutz durch Kunstharzlacke und verwandte Produkte, zweitens den Auftrag von Wachsen, drittens die kombinierte Verwendung von Lack und Wachs. Gängiger Kunstharzlack ist der Incralac, ein Acrylharzlack, der um 1965 in Gebrauch kam. Er wurde in den USA bei mehreren hundert Denkmälern verwendet und bewährte sich, weil seine Schutzwirkung über 10-15 Jahre gesichert ist. Erfahrungen über die Neubehandlung von Skulpturen, die vor längerer Zeit mit Incralac behandelt wurden, liegen nicht vor, theoretische Überlegungen gehen jedoch davon aus, daß eine einfache Entfernung, etwa durch die Anwendung von Lösungsmitteln, kaum denkbar ist. Neben dem Incralac kommen in Deutschland auch kommerzielle Acrylharzlacke zum Einsatz, vor allem zum Oberflächenschutz neu gegossener Objekte mit blanker Oberfläche, wie an den Skulpturen von Henry Moore. Als zweite Gruppe von Kunstharzlacken haben sich Systeme auf der Basis von Polyurethanen bewährt, die der Beständigkeit der Acrylharze kaum nachstehen. In jüngster Zeit sind die für den Bronzeschutz entwickelten Ormocere am Fraunhofer-Institut für Silikatforschung in Würzburg hervorgegangen, über die Hannelore Römich in ihrem Referat berichtete. Die ersten vergleichenden Untersuchungen mit anderen Lacksystemen verliefen erfolgreich, so daß dieses Material jetzt auf seine Bewährung am Objekt wartet. Mit den Kunstharzlacken konkurrieren die Schutzwachse, wobei sich die Gruppe der mikrokristallinen Wachse besonders bewährt hat, die von verschiedenen Herstellern angeboten werden und verbreitet im Einsatz sind. Sie sind zwar weniger dauerhaft, lassen sich aber sehr einfach entfernen

und erneuern, so daß diese Art des Schutzes dem Gedanken der dauerhaften Erhaltung eines Denkmals durch eine kontinuierliche Überwachung und Pflege sehr nahe kommt. Die Art der Anwendung dieser Wachse wurde von Wolfgang Conrad am Beispiel einer großen Zahl selbst-restaurierter Bronzeskulpturen vor allem aus Sachsen-Anhalt und benachbarten Gebieten, sowie von Kerstin Brendel und Cornelia Höhne am Beispiel der Augsburger Brunnen vorgestellt und erläutert, wobei auf die Notwendigkeit einer regelmäßigen Erneuerung der Wachsschicht hingewiesen wurde.

In der Diskussion wurde bemerkt, daß Schmutzpartikel von der Wachsschicht festgehalten werden oder in sie einsinken könnten, was aber nach den bisherigen Erfahrungen bei der Wahl geeigneter Wachssorten, die bei üblichen Temperaturen nicht weich werden, kaum der Fall ist. Im Zusammenhang mit der Verwendung der mikrokristallinen Wachse zum Oberflächenschutz von Bronzen wurde darauf hingewiesen, daß sich die zur Verfügung stehenden Sorten in ihren Eigenschaften unterscheiden und, je nach Gegebenheit, am Objekt ein unterschiedliches Verhalten zeigen, so daß Vorversuche mit verschiedenen Wachsen oder bereits vorhandene Erfahrungen über die Wahl der Wachsorte entscheiden. Neben der alleinigen Anwendung von Lacken und Wachsen wurden in Deutschland einzelne Objekte auch durch einen kombinierten Auftrag von Lack und Wachs geschützt, etwa das Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. in Berlin, wodurch ein verzögerter Abbau der schützenden Lack-schicht erreicht wird und der in der Anfangszeit auffällige Lack-glanz auf der Metalloberfläche gemildert wird. In Italien ist die kombinierte Anwendung von Kunstharz- und Wachsüberzügen weit verbreitet. Sie wurde am Istituto Centrale di Restauro in Rom entwickelt, kam u. a. auch beim Marc Aurel zum Einsatz und wurde von Maurizio Marabelli mehrfach vorgestellt.

### **Der Ersatz der Stützkonstruktion**

Nicht selten wird die Stabilität einer Metallsulptur durch eine innere Stützkonstruktion gewährleistet, die in der Regel aus Eisen besteht und aufgrund der ungünstigen klimatischen Bedingungen im Inneren der Skulptur, vor allem durch Kondensfeuchtigkeit, rasch korrodiert, so daß sie in vielen Fällen ihre Funktion nicht mehr erfüllt. Wenn geklärt ist, ob die Stützkonstruktion als Teil des Originals erhalten werden kann (was anzustreben ist) oder teilweise oder ganz ersetzt werden muß, stehen für Erhalt und Ersatz zuverlässige Verfahren zur Verfügung: entweder ein langdauernd wirksamer Korrosionsschutz mit modernen Technologien für die zu erhaltende Konstruktion – im anderen Fall die Verwendung nichtrostender Stähle anstelle der zu ersetzenden Konstruktion. Peter Mottner hat Beispiele neuer Stützgerüste für Skulpturen aus Zinkguß vorgestellt. In Berlin wurde kürzlich der restaurierte „Betende Knabe“ des Antikemuseums gezeigt, für den Rohnstock ein gut durchdachtes Stützgerüst entwickelt hat, womit deutlich wird, daß wir heute technische Möglichkeiten haben, auch hier wirksam vorzugehen. Gabor Buza hat, um das Problem einer elektrochemischen Reaktion zwischen Bronze und Eisen, bzw. den Aufwand einer trennenden Isolierung zu vermeiden, die bisher restaurierten Skulpturen des Millennium-Denkmal mit einem Stützgerüst aus Bronze versehen. Denselben Weg ging man auch bei der Restaurierung des Marktbrunnens aus Blei in Braunschweig, dessen eiserne Innenkonstruktion die Bleistruktur gesprengt hatte; sie wurde durch eine Bronzearmierung ersetzt.

### **Das Verbinden von Metallteilen durch Schweißen**

Als in den Vorträgen von Gabor Buza im Zusammenhang mit der Restaurierung des Millennium-Denkmal in Budapest und von Jan Gullman über Restaurierungsarbeiten an schwedischen Skulpturen vom Schweißen als Technik für die Verbindung von Bronzeteilen gesprochen wurde, entwickelte sich eine Diskussion über mögliche Schäden am Metallgefüge durch die hohen Temperaturen an den Schraubverbindungen, über die Georg Haber in Zusammenhang mit dem kürzlich restaurierten Reiterstandbild Friedrich Wilhelms IV. in Berlin berichtete. Andererseits wurde durch den Vortrag von Cornelia Höhne über geschweißte Partien bei früheren Restaurierungen des Merkur am Augsburger Brunnen deutlich, daß Schweißnähte auch nach längerer Zeit noch intakt sein können und lediglich durch eine andersartige Patina auffallen.

### **Die Ausführung von Ergänzungen**

Georg Haber ging in seinem Beitrag eingehender auf die Ausführung von Ergänzungen ein, die bei der Reiterstatue Friedrich Wilhelms IV., die zahlreiche Kriegsschäden aufwies, ausgeführt werden mußten. Die Ergänzungen wurden in einer, dem restaurierten Objekts ähnlichen Legierung gegossen, wobei je nach Größe der Ergänzung unterschiedliche Formtechniken zum Einsatz kamen. Die Anbringung großer Ergänzungen, z. B. größere Partien des Pferdeschweifs, erforderte besondere Maßnahmen, um Schäden durch eine erhöhte Gewichtsbelastung zu vermeiden.

### **Der Ersatz der Originale durch Kopien**

Die Türen des Baptisteriums in Florenz, die Reiterstatue des Marc Aurel in Rom, die Figuren des Augustus und des Merkur der Augsburger Brunnen wurden inzwischen durch Kopien ersetzt, ähnlich wie schon zuvor der Braunschweiger Löwe oder die Mars-Venus-Gruppe von Hubert Gerhard. Die Originale wurden als museale Objekte in Innenräume versetzt. Bei der Tagung in München wurde ebenfalls über diese Art der Bewahrung von Bronzeskulpturen gesprochen, die akzeptiert werden muß, wie z. B. bei den vergoldeten Paradiestüren in Florenz, um eine elektrochemische Korrosion zu unterbinden oder um der Instabilität des 1166 – nach einem noch nicht sehr vollkommenen Gußverfahren – hergestellten Braunschweiger Löwen Rechnung zu tragen. Unsere Bemühungen sollten aber doch auf den Erhalt der Originale an ihrem originalen Platz hinzielen, zum einen aus ideellen Gründen, zum anderen aber auch wegen der hohen Kosten, die die Herstellung von Kopien mit sich bringt.

### **Zusammenfassung**

Die Tagung über Metallkonservierung im Oktober 1997 in München mit Schwerpunkt auf dem Gebiet der Restaurierung von Bronzedenkmalern hat gezeigt,

a. daß, aufbauend auf einer seit 150 Jahren andauernden Auseinandersetzung mit der Korrosion von Bronzedenkmalern im Freien, umfassende Kenntnisse über den Mechanismus der Korrosion erarbeitet wurden, die eine ausreichende Grundlage für Restaurierungsmaßnahmen darstellen,

- b. daß dennoch mit neuen und verbesserten Untersuchungsverfahren vertiefte Erkenntnisse über die Korrosion von Bronzen zu erarbeiten sind, um differenzierter auf besondere Gegebenheiten am Objekt oder in seiner Umgebung eingehen zu können als bisher,
- c. daß weiter an der Verbesserung von Restaurierungsverfahren, vor allem der Dauerhaftigkeit von Schutzbeschichtungen zu arbeiten ist, da, wie wir hörten, mancherorts dramatische Schäden an Metallskulpturen vorkommen, kontinuierliche

- Restaurierungen oder kurzfristige Wiederholung von Pflegemaßnahmen aber nicht realisierbar sind,
- d. daß schließlich mit den zur Verfügung stehenden Materialien und Arbeitstechniken gelungene Restaurierungen von Metallskulpturen durchgeführt werden konnten, deren Qualität aber entscheidend auf die Erfahrung und Kompetenz der Restauratoren zurückzuführen ist. Die Ausbildung zukünftiger Restauratoren sollte daher ein wichtiges Anliegen unserer Zeit sein.

## Metallrestaurierung unter denkmalpflegerischen Gesichtspunkten

### Abstract

When concerned with the preservation of outdoor bronze monuments, three facts have to be considered: None of them has been preserved in its original appearance; all of them have suffered from more or less severe surface corrosion; the damages caused by corrosion cannot be repaired. The processes of deterioration can only be slowed down or sometimes also stopped. Historical documents prove that bronzes originally had golden shining surfaces and that in the past people tried to preserve them by regular cleaning or by applying various reversible surface coatings. The deteriorated, dark and opaque surface they show today has developed as a result of environmental influence through lack of maintenance. The requirements of today should therefore be – besides necessary restoration – to revive the preservation methods of the past. The Bavarian State Conservation Office recommends above all two methods: cleaning and waxing.

Cleaning means removing dirt and dust or hard surface crusts with all their aggressive components. Waxing means protecting the surfaces by a coating of microcrystalline wax. This method has proved to be preferable to other coatings, such as acrylic resins because wax can easily be removed again if necessary and creates slightly reflecting effects which are so characteristic of all artefacts made of various kinds of metals. Another possibility of protecting important bronzes from the influence of environmental damages is to transfer them indoors and replace them outside by copies. Cleaning and waxing are simple methods of preservation, they are effective and harmless but ask for constant control and care. Continuous care is the most gentle and cheapest method of preservation.

Two major aims for future activities are finally to be stressed: The necessity of interdisciplinary collaboration between art historians, curators, restorers and natural scientists in resolving the problems of restoration as well as the development and realization of safe guarding and servicing programmes for the sake of sustainable preservation politics.

Eines der vordringlichsten Probleme der Metallkonservierung ist die Erhaltung von Bronzewarderken im Freien; von Monumenten aus einem scheinbar für die Ewigkeit geschaffenen Material, das doch so sensibel auf Umwelteinflüsse reagiert, daß wir bei all unseren konservatorischen Bemühungen mit drei unabänderlichen Fakten zu rechnen haben: erstens, daß keines der Bildwerke in seinem ursprünglichen Aussehen erhalten ist; zweitens, daß es in unseren Breiten keine im Freien stehende Bronze ohne Oberflächenschädigung gibt und drittens, daß diese Schäden nicht behebbar sind, sondern nur ein Status quo durch Aufhalten oder Verlangsamung der Schadensprozesse erreicht werden kann.

Wie Bronzemonumente ursprünglich ausgesehen haben, läßt sich nur noch aus Schrift- und Bildquellen sowie im Vergleich zu Bildwerken oder gar Modellen, die sich immer in Innenräumen befunden haben, erschließen. Danach scheint die Farb-



Abb. 1. Augsburg, Heiliger Georg, datiert 1565

Abb. 2. Augsburg, Heiliger Georg, datiert 1565; Bronzeoberfläche unter dem abgenommenen Rüststücken

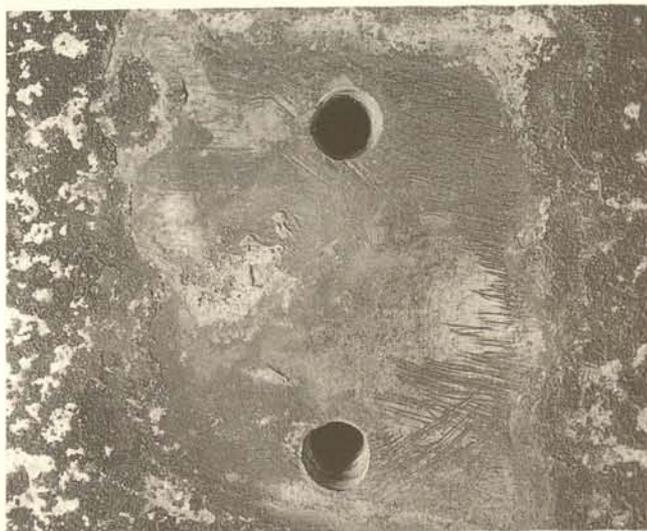




Abb. 3. A. D. Fernkorn, Modell der Reiterstatue Erzherzog Karls in Wien

Abb. 4. Florenz, Or San Michele, Andrea del Verrocchio, Statue des Christus aus der Christus-Thomas-Gruppe; nach der Restaurierung



palette polierter Bronze zur Zeit ihrer Entstehung von Gold über Rot, Braunrot bis hin zu Braun gereicht zu haben. Die Skulpturen des Augustusbrunnens in Augsburg sind auf dem Gemälde von Elias Schemel aus dem Jahre 1599 (Farbtafel XIV.3) goldfarben wiedergegeben, ebenso wie das Standbild König Maximilians II. auf einem kolorierten Kupferstich von 1875 (Farbtafel XVII.1).

Ein sehr seltenes Primärdokument der ursprünglich golden glänzenden Oberfläche hat sich unter dem abnehmbaren Rüsthaaken der Statue des Hl. Georg von 1565 in Augsburg erhalten (Abb. 1, 2). Diese Statue, die sich ursprünglich an der Ecke der Geschlechterstube gegenüber dem Rathaus befunden hat, ist auf dem Gemälde von Elias Schemel ebenfalls goldfarben dargestellt. Damit ist bewiesen, daß der Maler die Farbe der Bronzeskulpturen wirklichkeitsgetreu wiedergegeben hat.

Die 1588 vollendete Gruppe des Hl. Michael mit dem Satan von Hubert Gerhard an der Fassade der Michaelskirche in München scheint in braunrotem Bronzeton vor ihrer ursprünglich mit vergoldetem Kupferblech ausgeschlagenen Nische gestanden zu haben<sup>1</sup>, so vielleicht, wie sich die bei der letzten Restaurierung wiedergewonnene Farbigkeit der Christus-Thomas-Gruppe von Verrocchio an Or San Michele in Florenz darstellt (Abb. 4). Einen solch braunroten Ton zeigt auch das Modell Fernkorns für die Reiterstatue des Erzherzog Karl auf dem Heldenplatz in Wien (Abb. 3).

Soweit man Quellen des 16. und 17. Jahrhunderts entnehmen kann, scheinen manche Bronzen lüsterartig wirkende Firnisse getragen zu haben.<sup>2</sup> Viele sind auch vergoldet oder zumindest teilvergoldet gewesen. Das Reiterstandbild Marc Aurels auf dem Kapitol in Rom zeigt ebenso wie die antiken Pferde von San Marco in Venedig noch umfangreiche Spuren der ursprünglichen Vergoldung (Abb. 5) und auch in der Renaissance ist die Vergoldung von Kunstwerken aus Bronze wieder aufgenommen worden (im Beitrag Matteini, Abb. 1).

Die Vergoldung hat sich zudem – so wie auch die Firnisse – über längere Zeiträume hinweg als eine sehr wirksame Schutzschicht für die Bronze erwiesen. Die Bronzeoberflächen selbst konnten ganz offensichtlich in ihrem ursprünglichen Zustand nur so lange erhalten werden, als sie gepflegt worden sind. Wurden sie sich selbst überlassen, setzten notwendigerweise die materialbedingten Oxidationsprozesse, d. h. die Ausbildung von Patina mit den bekannten Farbveränderungen über Braun nach Grün ein. Dieses meist aus Kupfersulfaten bestehende, als Patina bezeichnete Grün der Oberfläche ist bekanntlich eine durch Umwelteinwirkungen entstandene Reaktionsschicht (Farbtafel XV.1). Namentlich das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehende Schwefeldioxid hat sich in Verbindung mit Wasser, d. h. in Form von schwefliger Säure oder Schwefelsäure, als besonders aggressiv erwiesen. Bedauerlicherweise konnte bislang noch keine Einigkeit darüber erzielt werden, was unter Patina zu verstehen ist. Das ist aber namentlich bei der Formulierung von Restaurierungskonzepten unbedingt erforderlich, um von den Ausführenden nicht mißverstanden zu werden. Als Patina bezeichne ich hier also nur eine Schicht, die aus Umwandlungsprodukten des Metalls besteht, materiell also Bestandteil der historischen Substanz und aus denkmalpflegerischer Sicht daher zu erhalten ist.

Allerdings ist diese grüne Oberfläche gleichzeitig auch zerstörte Oberfläche, die neben erhaben stehen gebliebenen

Abb. 5. Venedig, San Marco, die antiken Pferde; nach der Restaurierung ▷



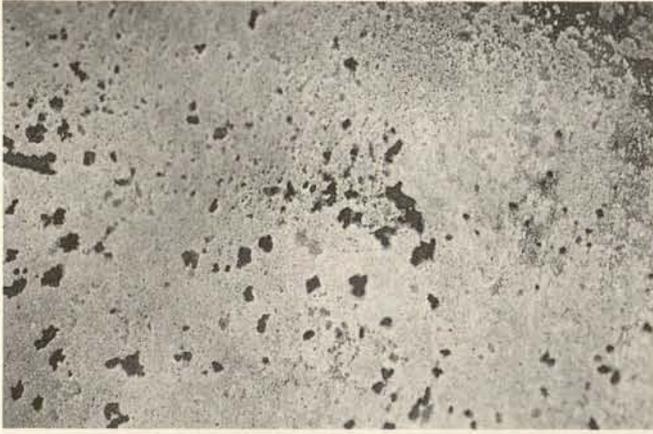


Abb. 6. Augsburg, Augustusbrunnen; Inselbildung der korrodierten Bronzeoberfläche



Abb. 7. Augsburg, Hl. Georg; Korrosion der Ziselierung am Visier



Abb. 8. Augsburg, Hl. Georg; Schmutzkruste im Gesicht unter dem Visier

schwarzen Partien entweder pockenartige Vertiefungen oder zurückkorrodierte Flächen aufweist (Abb. 6). Feinstrukturen wie Punzierungen oder Ziselierungen gehen auf diese Weise verloren (Abb. 7). Das dadurch entstandene Mikrorelief der Oberfläche absorbiert das Licht und bewirkt ein mattes Aussehen der gesamten Skulptur. Die durch das glatte Metall erzeugten Lichtreflexe verschwinden, das Bildwerk verliert an Plastizität und wird undifferenziert. Josef Riederer hat in der Publikation zur Restaurierung des Braunschweiger Löwen durch Heranziehen von verschiedenen Dokumenten und Quellen dar-

gelegt, daß dies ein altes Problem ist, mit dem man sich schon seit dem Mittelalter befaßt hat.<sup>3</sup>

Außer dieser korrosiven Zerstörung der Metalloberfläche ist auch die namentlich in regengeschützten Bereichen zu beobachtende schwarze Kruste, die vor allem durch Staub- und Rußablagerungen, unter Beimengung verschiedener anderer Partikel entsteht, als Schadensfaktor zu betrachten (Abb. 8): eine Kruste aus materialfremden Stoffen, die sich über dem Metall und seinen Umwandlungsprodukten, der Patina, bildet. Diese Krusten sind nicht nur ästhetisch beeinträchtigend, sondern wirken auch wie Packungen, die Feuchtigkeit zurückhalten, wodurch aggressive Komponenten der Luft nachhaltig auf die darunterliegende Metalloberfläche einwirken können. Außerdem sind Schadensprozesse, die sich unter einer solchen Schmutzschicht eventuell abspielen, nicht zu erkennen.

Für die Denkmalpflege ergeben sich daraus zwei Folgerungen: Abnahme der Schmutzkruste und Schutz der Bronzeoberfläche vor weiterem Schadstoffangriff aus der Luft. Eine breite Palette von Behandlungsmöglichkeiten, die vertretbar sind, steht allerdings nicht zur Verfügung. Bei der Abnahme der Schmutzschicht ist die Arbeit mit dem Skalpell zu bevorzugen, weil man auf diese Weise allen Niveauunterschieden, Hinterschneidungen und Tiefen nachgehen und auf alle Zustände der Oberfläche unmittelbar reagieren kann. Es hat sich gezeigt, daß rotierende Metallbürsten einen Abrieb erzeugen und oft auch ohne ausreichende Wirkung sind, während Mikrofeinstrahl – ganz abgesehen vom normalen Sandstrahl – kreidige Korrosionsschichten mit entfernt und im Detail zu wenig steuerbar ist. Die grünen Bereiche der Patina bleiben grundsätzlich unbearbeitet. „Schmutz ist Materie am falschen Platz und besteht aus einer vielfältigen Zusammensetzung unerwünschter Substanzen.“<sup>4</sup> Schmutz ist also kein materieller Bestandteil des Kunstwerks und darf, ja soll entfernt werden. Patina ist materieller Bestandteil des Kunstwerks und ist zu erhalten. Ein Weiterarbeiten bis auf das blanke Metall verbietet sich, denn es würde eine Reduzierung des Originals bedeuten und eine neue, nie vorhandene Oberfläche schaffen. Außerdem würden dadurch wertvolle Informationen wie Reste etwa vorhandener Beschichtungen oder Spuren von Oberflächenbearbeitung, zum Beispiel Ziselierungen, die nur noch in der Patina ablesbar sind, verloren gehen.

An Brunnenfiguren, die von Wasser überronnen werden, bilden sich oft dicke Kalkschichten, die an sich ein ausgezeichneter Schutz der Bronzeoberflächen sind, aber meist aus ästhetischen Gründen entfernt werden müssen (Abb. 9). Auch hier ist ausschließlich eine mechanische Abnahme zu bevorzugen: mit dem Skalpell, unter Zuhilfenahme des Fasserhammers zur Abspaltung dicker Krusten, von Vibratoren oder dem Ultraschallfeinmeißel. Diese Art der Abnahme von Krusten ist sehr zeitintensiv und mühsam, aber, was am wichtigsten ist, schonend (Abb. 10, 11). Jeder Versuch der Rationalisierung des Arbeitsprozesses durch Einsatz von Chemikalien birgt durch Anätzen der Oberfläche, große Gefahren in sich (Abb. 12).

Als Schutz der Bronzen nach Entfernung der Krusten hat sich aus denkmalpflegerischer Sicht am besten mikrokristallines Wachs bewährt, das nach Erwärmung des Metalls aufgetragen wird. Es hat einen hohen Schmelzpunkt (Bronzen können bei Sonnenaufwärmung bis zu 80° erreichen), ist elastisch, weist unserem heutigen Kenntnisstand zufolge keine Reaktionen mit dem Metall auf, verklebt bzw. festigt in ausreichendem Maß die kreidenden Partien der grünen Patina und ist weitestgehend reversibel (was man zum Beispiel von Lacken nicht ohne weiteres



Abb. 9. Augsburg, Augustusbrunnen, Brunnenherme; mit Kalkbelag vor der Restaurierung



Abb. 11. Augsburg, Augustusbrunnen, Putto; nach Abnahme der Kalkschicht



Abb. 10. Augsburg, Augustusbrunnen, Brunnenherme; nach Abnahme der Kalkschicht

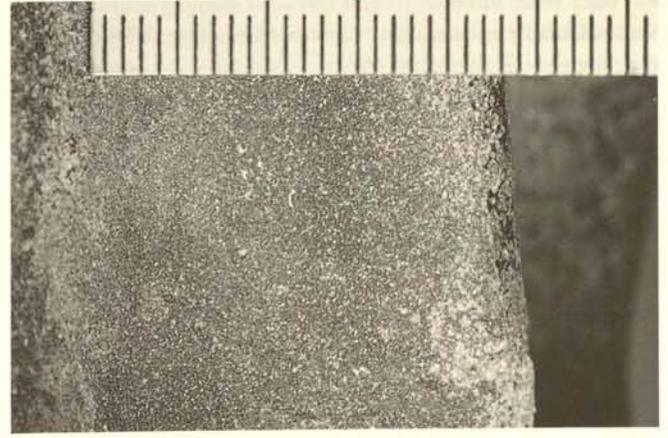


Abb. 12. Nürnberg, Tugendbrunnen, Allegorie des Glaubens; durch Säureeinwirkung zerstörte Bronzeoberfläche

behaupten kann). Zudem – und das ist kein unwesentlicher Gesichtspunkt bei der Wahl der Wachsbeschichtung – ist es auch in ästhetischer Hinsicht befriedigend. Wachs gibt dem Metallbildwerk mit seiner angegriffenen Oberfläche etwas von seinem natürlichen Glanz zurück und verbessert die Gesamtwirkung, die durch unterschiedliche Korrosion und Rinnsuren gestört ist (Farbtafel XVII.3, 4). Die Wirkung des Lichts auf dem Werkstoff Bronze ist von eminenter Bedeutung, weil die Plastik der Gestaltung von den auftretenden Lichtreflexen modelliert und bestimmt wird. Somit erfüllt ein einfühlsam aufgetragener

und zurückhaltender Wachsüberzug eine zweifache Funktion: Schutz und Erhöhung der ästhetischen Wirkung.

Gerade diese Komponente, die ästhetische Wirkung des Kunstwerks, kommt bei den Bemühungen um die Erhaltung oft zu kurz. Eine Schutzbeschichtung muß sehr viele Anforderungen erfüllen. Die wichtigsten aber sind Schutz, Reversibilität und befriedigende ästhetische Wirkung. Haltbarkeit ist natürlich wünschenswert. Wenn sie aber an die oberste Stelle gesetzt wird, führt sie – momentan zumindest noch – zur Irreversibilität. Was nutzt denn eine Schutzbeschichtung, die zwar haltbar ist, aber



Abb. 13. München, Mariensäule, Putto mit dem Löwen; Ausblühung am Knie

das Aussehen des Kunstwerks verfremdet oder kaum mehr abnehmbar ist? Es empfiehlt sich daher dringend ein Kunstwerk vor und nach dem Auftrag einer Schutzbeschichtung kritisch zu betrachten um festzustellen, ob die Behandlung die materialeigene Wirkung des Bildwerks im Vergleich zum Vorzustand gesteigert oder verfremdet hat.

Soweit zu übersehen haben sich vor allem zwei Methoden der Schutzbeschichtung durchgesetzt: mikrokristallines Wachs einerseits und Lack auf Acrylharzbasis (Paraloid B44 oder B72) mit oder ohne Inhibitoren und mit oder ohne anschließendem Wachsüberzug andererseits. Lack wird in diesem Falle wegen der längeren Haltbarkeit und aus Mißtrauen gegenüber der Durchsetzbarkeit von kontinuierlichen Pflegemaßnahmen gewählt, Wachs als Opferschicht und zur Dämpfung des Lackeffekts. In der Kombination mit Wachs wirkt die Verwendung von Lack allerdings wie die Anwendung einer Medizin gegen deren Nebenwirkung eine andere Medizin eingenommen werden muß und es wäre zu fragen ob eine Lackbeschichtung – namentlich im Hinblick auf die sich abzeichnende Herabsetzung des Schwefeldioxidgehalts der Luft wirklich notwendig ist.<sup>5</sup> Die Hauptbedenken aus der Sicht des Denkmalpflegers richten sich gegen dessen schwierige Entfernbarkeit. Außerdem besteht das Risiko, daß er in Teilbereichen abspringt oder abhebt und seitlich unterwandert wird. Haben wir nicht schon ausreichend Erfahrungen mit dem Einsatz von neuen Materialien in der Denkmalpflege, wie zementhaltigen Mörteln, Dispersionsanstrichen, Wasserglas, Versiegelungen und anderes mehr, die sich alle nicht bewährt und – ganz im Gegenteil – nur große Probleme geschaffen haben? Ist es da nicht ratsamer auf Erhaltungsstrategien mit kompatiblen Materialien zu bauen und uns vielleicht gar – wie in anderen Bereichen auch – auf historische Materialien und Methoden zurückzuziehen? Kaspar Zumbusch beschreibt wie das 1887 von ihm vollendete Bronzedenkmal der Kaiserin Maria Theresia in Wien im Jahre 1906 vom k. k. Oberhofmeisteramt so gereinigt und mit Wachs konserviert wurde, daß es „vorbildlich für alle ähnlichen Fälle sein kann“. Danach sei eine Pflege „mit einfacher Abwaschung“ alle zwei Jahre ausreichend

und er erwähnt, daß dieses Verfahren auch bei anderen Bildwerken, zum Beispiel den Kentaurenfiguren der Akademie der bildenden Künste, mit Erfolg praktiziert worden sei und „keinerlei besondere Sachkenntnis“ erfordere.<sup>6</sup> Könnten wir es da nicht auch heute mit dieser einfachen und kostengünstigen Pflegemethode versuchen? Ein Wachsüberzug bedarf dauernder Pflege, denn er muß regelmäßig kontrolliert, bei Bedarf ergänzt und nach Reinigungsaktionen erneuert werden. Er hat aber auch den Vorteil, daß die auf ihm liegenden neu gebildeten Schmutz- oder Kalkschichten relativ leicht wieder zu entfernen sind.

Das Ansinnen der Pflege aber ist heutzutage ein großes Problem. Man möchte, wenn man für die gründliche Restaurierung eines Monuments viel Geld ausgegeben hat, nach Möglichkeit in den folgenden Jahrzehnten nichts mehr damit zu tun haben. Es ist, mit anderen Worten, einem Eigentümer, der eben eine halbe Million DM für eine Restaurierung ausgegeben hat, sehr schwer nahezubringen, im Anschluß daran jährlich 5000,- DM sozusagen als Folgekosten für Pflegemaßnahmen vorzusehen, um sich den Erfolg der Restaurierung auf Dauer zu erhalten. Dabei sind kontinuierliche Pflegemaßnahmen, d. h. die dauernde Bemühung um Schadensverhütung, besonders bei Monumenten, die im Freien der Einwirkung der Umwelt ausgesetzt sind, nicht nur die nachhaltigste, sondern auch die wirtschaftlichste Erhaltungsmaßnahme. Mit einem Pflegeaufwand von 5000,- DM pro Jahr kann ein Monument, dessen Instandsetzung, sagen wir 500 000,- DM kostet, ein Jahrhundert lang und das ohne weiteren Substanzverlust, erhalten werden! Und genau

Abb. 14. München, Mariensäule, Putto mit der Schlange; alte Reparatur einer Frostsprengung an der Hüfte



das scheinen unsere Vorfahren getan zu haben, zumindest so lange die Monumente im Mittelpunkt des Interesses gestanden haben. Von Cato (200 v. Chr.) über Plinius (60 n. Chr.) und Pausanias (2. Jahrhundert n. Chr.) bis herauf zu Theophilus im Mittelalter wird regelmäßiges Reinigen oder die Behandlung mit Öl, Asphalt oder Pech (Harz) als Korrosionsschutz angegeben,<sup>7</sup> wobei man sich bei Pech oder Asphalt keine schwarzen Überzüge, sondern dünne, den Farbton der Bronze durchscheinende Lasuren vorstellen muß. Die Inschrift der Bronzetüren von San Michele in Monte Sant Angelo aus dem Jahre 1076 kann heute noch als Wartungsanleitung gelten: „Ich bitte und beschwöre euch, ihr Rektoren des Heiligen Erzengels Michael, daß ihr ein Mal im Jahre diese Türen reinigen laßt, wie wir es jetzt zeigen lassen, damit sie immer leuchtend hell sind.“<sup>8</sup> Eigentlich müßte mit der Zusage von Zuschüssen die Auflage verbunden werden, einen Wartungsvertrag abzuschließen, um sich das Ergebnis der Restaurierung zu erhalten und sicherzustellen, daß die aus öffentlicher Hand stammenden Gelder nicht verschwendet sind.

Bildwerke aus Metall kann man vor dem Schadstoffangriff aus der Luft auch schützen, indem man sie den Umwelteinflüssen entzieht und vor Ort durch eine Kopie ersetzt. Aus denkmalpflegerischer Sicht mag es einerseits ein fragwürdiges Unterfangen sein, ein Bildwerk von seinem angestammten historischen Ort zu entfernen. Doch hat man andererseits den Fortbestand des Kunstwerks dagegen abzuwägen, wenn es an seinem angestammten Platz nicht mehr wirksam vor weiterer Zerstörung bewahrt werden kann. Der Austausch gegen eine Kopie muß zum Beispiel dann in Erwägung gezogen werden, wenn der originale Gußkern in der Figur verblieben ist und durch Risse in der Bronze, die nicht sichtbar und zu fein sind, um geschlossen werden zu können, Feuchtigkeit in das Innere dringt. Durch das eindringende Wasser tritt eine anhaltende Durchfeuchtung des hauptsächlich aus tonigen Erden bestehenden Gußkerns ein, dessen eisernes Stützgerüst korrodiert und durch die damit verbundene Ausdehnung eine Sprengwirkung auf die metallene Haut ausübt. Eine ähnliche Gefahr geht von einem durchfeuchteten Kern bei Frost aus (Abb. 13, 14). Bei Brunnenfiguren, deren Inneres aus technischen Gründen zugänglich sein muß, ist dies in der Regel nicht der Fall.

In manchen Fällen kann die Situation durch die Errichtung eines ausreichend großen Schutzdaches verbessert werden, wenn es die Dimensionen des Monuments und sein Aufstellungsort erlauben. Schutzmaßnahmen solcherart sind früher auch schon durchgeführt worden, wie zum Beispiel ein Stich aus dem Jahre 1722 belegt, der die Aufstellung der gotischen Kreuzigungsgruppe aus Bronze vor St. Georg in Hamburg unter einem Schutzdach zeigt.<sup>9</sup> Ist dies nicht durchführbar, ist das Verbringen in den Innenraum die einzige Möglichkeit, die fortschreitenden Schadensprozesse zu unterbinden. In Italien wird dieses Vorgehen schon längere Zeit praktiziert. Um die Beziehung der Originale zu ihrem ursprünglichen Standort nicht zu verlieren, sollten sie möglichst in der Nähe ihres ursprünglichen Aufstellungsorts untergebracht werden. Dies ist beim Marc Aurel im Kapitولينischen Museum, den Pferden von San Marco in einem Raum der Fassade oder der Augustusfigur im Augsburger Rathaus gegenüber dem Brunnen sehr gut gelöst worden.

Den Denkmalpflegern, die auf diese Weise um den Erhalt der Kunstwerke bemüht sind, wird gelegentlich vorgehalten, durch Ersatz des Originals an der Gestaltung eines Disneyland zu arbeiten. Diese Sorge ist allerdings, was die Bronzebildwerke anbetrifft, unbegründet, weil es sich bei diesen Entscheidungen

stets um konservatorisch begründete Einzelfälle handelt. Es wäre dahingegen eher zu fragen, ob wir uns letztendlich in ausreichendem Maße bewußt sind, wie stark die gebaute Umwelt, in der wir uns bewegen, in den letzten Jahrzehnten ganz selbstverständlich und oft ohne Not ausgewechselt wurde und nun durch Rekonstruktion und freie Nachschöpfung bestimmt ist. Ein Großteil aller Fassadengestaltungen ist, zumindest in Deutschland, in den letzten Jahrzehnten radikal renoviert, ja eine Vielzahl der Architekturen – wie es so schön heißt – in Anlehnung an die historische Gestalt erneuert worden. Die wichtige Funktion eines Monumentes als Bezugspunkt im Stadtraum bleibt demgegenüber auch bei Auswechslung eines seiner Bildwerke erhalten, die Funktion einer einzelnen Figur im skulpturalen Gesamtzusammenhang eines Ensembles wird auch durch eine Kopie übernommen (Abb. 16; Farbtafel XVII.2). Die Öffentlichkeit, d. h. die Einwohnerschaft, die Bürger, sind sich ihrer Kunstwerke in der Regel nicht bewußt genug, um den Verbleib von Originalen an gefährdeten Standorten zu rechtfertigen. Das ist ja auch dadurch hinreichend bewiesen, daß deren fortschreitende Zerstörung hingenommen wurde oder zumindest unbemerkt geblieben ist. Die Kunstwerke aus Bronze sind zu wertvoll, als daß wir es uns leisten könnten, sie bewußt weiterer akuter Gefährdung auszusetzen.

Zudem kann man mit Fug und Recht behaupten, daß – wenn Formenbauer und Gießer ihr Handwerk verstehen – Gußkopien weitgehend identisch mit dem Original bis hin zu allen späteren Oberflächenveränderungen sein können. Die persönliche, authentische Leistung des Künstlers liegt außerdem nicht im Guß, sondern im Arbeitsprozeß von der Skizze über den Bozzetto bis hin zum detailliert ausgearbeiteten Modell, von dem dann die Formen für den Guß abgenommen werden. Die wesentliche schöpferische Arbeit ist mit der Fertigstellung des Modells abgeschlossen. Beim anschließenden Guß konnte nichts mehr verändert werden und oft ist nicht einmal die Nacharbeit von den Künstlern selbst durchgeführt worden. Eine penibel abgenommene Gußform ist das identische Abbild des Originals in seinem jeweiligen Erhaltungszustand. Ein Spielraum ist nur in der Farbigkeit, d. h. dem Charakter der künstlichen Patinierung gegeben (Farbtafel XVII.2-4).

Die Tagung hat gezeigt, daß es auch in der Metallrestaurierung an der Zeit ist, interdisziplinär zusammenzuarbeiten und daß Naturwissenschaftler, Restauratoren und Denkmalpfleger miteinander ins Gespräch kommen müssen. Es sind große Fortschritte auf dem Gebiet der Untersuchungsmethoden erzielt worden, und es gibt Bemühungen in den verschiedensten Richtungen, Beschichtungen zum Schutz von im Freien befindlichen Metallbildwerken zu entwickeln. Doch Forschung ist nur der erste Schritt. Beim zweiten, nämlich der Anwendung, sollten spätestens die Anwender, d. h. die Restauratoren und Denkmalpfleger beteiligt werden. Die naturwissenschaftliche Forschung hat vieles möglich gemacht. Aber nicht alles was möglich ist, muß auch angewendet werden. Es wäre wichtig und zielführend, Testergebnisse in interdisziplinären Runden vorzustellen, der Weiterentwicklung gemeinsam Ziele zu setzen und in bestimmten Phasen gemeinsam diskutierte Schwerpunkte zu setzen.

Es mag natürlich sein, daß es verschiedene Erhaltungsstrategien und -philosophien gibt. Wenn wir über die reine Forschung hinaus aber anwendungsorientiert denken, dürfte es für alle Disziplinen nur eine Strategie geben: die in der Vergangenheit geschaffenen Kunstwerke, unsere Denkmäler, möglichst unreduziert und zumindest nicht mit mehr Schäden als sie sowieso schon aufweisen und mit mehr Problemen belastet als sie ohne-



Abb. 16. München, Mariensäule

hin schon haben, der nächsten Generation weiter zu geben. Wenn wir es erreichen, Schadensprozesse aufzuhalten oder auch nur zu verlangsamen, ohne die Monumente zu verändern oder zu belasten, dann haben wir eine Leistung vollbracht, die viele vorangegangenen Jahrzehnte nicht aufweisen können.

In unserem Hightech-Zeitalter mag ein Erhaltungskonzept, das vornehmlich aus drei Worten besteht, nämlich „Reinigen, Wachsen und Pflegen“, vielleicht etwas einfach anmuten. Eine Methode, bei der man nichts falsch machen kann, mag als zu unkompliziert abschätzig beurteilt werden. Doch was ist gegen ein Konzept einzuwenden, das nachgewiesenermaßen unschädlich und wirksam, nur lediglich nicht wartungsfrei ist? Zu viel ist schon mit Materialien herumexperimentiert worden, die erst hoch gelobt wurden, sich dann aber nicht bewährt haben. Aus solchen Erfahrungen klug geworden, sollten Methoden bevor-

zugt werden, die keine Türen für zukünftige, heute noch nicht bekannte Behandlungsweisen zuschlagen. Mit Wachs macht man keine Fehler. Wachs baut sich von selbst ab. Natürlich wäre es ideal, über eine Beschichtung zu verfügen, die unschädlich, reversibel, künstlerisch befriedigend ist und fünfzig Jahre lang hält. Doch auch in der Metallrestaurierung ist der Stein der Weisen noch nicht gefunden und wird sich wohl auch nie finden lassen. Daß das beschriebene Konzept Pflege beinhaltet, darf ruhig auch einmal positiv gesehen werden. Zuwendung hat eine wichtige Wirkung auf das Bewußtsein und enthält somit auch eine denkmalpolitische Zielsetzung. Pflegebedürftigkeit zieht Beschäftigung mit dem Kunstwerk nach sich, eine Beschäftigung, die nichts anderes ist als dauernde Bemühung um Schadensverhütung. Darin sehe ich eine zukünftige und sanfte Erhaltungspolitik.

## Anmerkungen

- 1 UWE HEITHORN, *Firnis und Patina. Studien zur Oberflächenbehandlung mitteleuropäischer Bronzeplastiken um 1600*, Unveröffentlichte Dissertation Kiel 1985, S. 112 ff.
- 2 DERS. S. 88 ff., S. 172. – THOMAS BRACHERT, *Patina*, München 1985, S. 146.
- 3 JOSEF RIEDERER, *Zum gegenwärtigen Stand der Technik der Restaurierung von Bronzedenkmälern*, in: G. Spies (Hrsg.), *Der Braunschweiger Löwe*, Braunschweig 1985, S. 98 ff.
- 4 WALTER LUTZ, *Lexikon der Reinigungs- und Hygienetechnik*, Dettingen 1989, S. 55.
- 5 Vgl. den Beitrag von STEPHAN FITZ in diesem Band.
- 6 KASPAR ZUMBUSCH, *Reinigung von Bronzemonumenten*, in: Mitteilungen der k. k. Zentralkommission für Erforschung der Kunst- und historischen Denkmale, 3. F., Bd. VI, Nr. 2, Febr. 1907, S. 39.
- 7 JOSEF RIEDERER (wie Anm. 3), S. 96 ff. – THOMAS BRACHERT (wie Anm. 2), S. 144.

- 8 UWE HEITHORN (wie Anm. 1), S. 13. – THOMAS BRACHERT (wie Anm. 2), S. 144.
- 9 JULIUS FAULWASSER, *Die heilige Dreieinigkeitskirche gen. St. Georger Kirche in Hamburg*, Hamburg 1928, S. 2 Abb. 1.

## Abbildungsnachweis

- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE: *Abb. 1* (Eberhard Lantz); *2, 7, 8, 10, 12* (Kerstin Brendel); *9, 13* (Edmund Melzl); *Abb. 4* (Repro Kerstin Brendel aus: Verocchio-Monographie); *Abb. 3, 5, 16, 17, Farbtafel XVII.2* (Michael Kühenthal); *Abb. 6* (Cornelia Höhne); *Abb. 11* (Abigail Haberland); *Farbtafel XVII.3, 4, Abb. 14* (Anjelka Dropulja)
- MÜNCHNER STADTMUSEUM: *Farbtafel XVII.1*
- ACHIM BUNZ, Willibaldstr. 34, München: *Abb. 10*

## Autoren

**Dr. Shigeo Aoki**, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 13-27 Ueno Park, Taito-ku Tokyo 110, Japan

**Kerstin Brendel**, Ltd. Restauratorin, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten, Referat Metall, Hofgraben 4, 80539 München

**Dr. Cecilia Bartuli**, Dept. Chemical Engineering and Material Science, Università "La Sapienza", Via Eudossiana 18, I-00184 Roma

**Dr. Gábor Buza**, Bay Zoltán Institut für Materialforschung und Technologie, Fehérvári út 130, H-1116 Budapest

**Prof. Dr. Victor Chursin**, Moscow Evening Metallurgical Institute, Letvortovski val 26, R-111250 Moskva

**Dr. C. Colombo**, Dept. Chemical Engineering and Material Science, Università "La Sapienza", Via Eudossiana 18, I-00184 Roma

**Dipl.-Chem. Wolfgang Conrad**, Obere Parkstraße 10, 06295 Lutherstadt Eisleben

**Dr. Werner Faubel**, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Technik und Umwelt, Institut für Instrumentelle Analytik, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

**Dr. Stephan Fitz**, Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin

**Dr. Anna Giusti**, Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro, Via degli Alfani, 78, I-50121 Firenze

**Prof. Dr. Thomas Graedel**, School of Forestry and Environmental Studies, Yale University, 205 Prospect Street, New Haven, CT 6511, USA

**Dr. Jan Gullman**, Riksantikvarieämbetet och Statens Historiska Museer, Box 5405, S-11484 Stockholm

**Dr. Georg J. Haber**, Fa. Haber & Brandner, Lichtenfelser Str. 4, 93057 Regensburg

**Dr. Jiri Had**, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, Cz-16628 Praha 6

**Dr. Christoph Haustein von Haustenau**, TÜV Bayern, Westendstr. 199, 80686 München

**Dr. Maximilian Heimler**, Fa. Haber & Brandner, Lichtenfelser Str. 4, 93057 Regensburg

**Dr. Uwe Heithorn**, Bülowstr. 27, 24105 Kiel

**Cornelia Höhne**, Dipl.-Restauratorin, Oberfeldstr. 17a, 83355 Erlstätt/Chiemsee

**Dr. Hanns Klewe-Nebenius**, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Technik und Umwelt, Institut für Instrumentelle Analytik, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

**Dr. Dagmar Knotková**, SVÚOM Praha a.s., U měštanského pivovaru 4, CS-17004 Praha 7

**Andreas Krätschmer**, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten, Zentrallabor, Forschungsbereich Metallkonservierung, Hofgraben 4, 80539 München

**Dipl. Chem. Katerina Kreislová**, SVÚOM Praha a.s., U měštanského pivovaru 4, CS-17004 Praha 7

**Dr. Michael Kühenthal**, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Leiter der Restaurierungswerkstätten, Hofgraben 4, 80539 München

**Elisabeth Lehr M.A.**, Freiberufliche Restauratorin, Eduard-Schmid-Str. 34, 81541 München

**Dr. Hisao Mabuchi**, Kurashiki Sakuyo University, 3515 Tamashima-Nagao, Kurashiki, 710-0292 Japan

**Dipl.-Chem. Martin Mach**, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten, Zentrallabor, Forschungsbereich Metallkonservierung, Hofgraben 4, 80539 München

**Dr. Maurizio Marabelli**, Istituto Centrale del Restauro, Laboratorio di Chimica, Piazza San Francesco di Paola 9, I-00184 Roma

**Dr. Mauro Matteini**, Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro, Fortezza da Basso, V. le F. Strozzi 1, I-50129 Firenze

**Dr. Peter Mottner**, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten, Zentrallabor, Forschungsbereich Metallkonservierung, Hofgraben 4, 80539 München

**Prof. Dr. Bernhard Pichler**, Hochschule für angewandte Kunst, Institut für Silikatchemie und Archäometrie, Salzgries 14/1, A-1013 Wien

**Dr. Monika Pilz**, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg, Außenstelle Bronnbach, Bronnbach 28, 97877 Wertheim-Bronnbach

**Prof. Dr. Josef Riederer**, Rathgen-Forschungslabor, Schloßstr. 1a, 14059 Berlin

**Dr. Hannelore Römich**, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg, Außenstelle Bronnbach, Bronnbach 28, 97877 Wertheim-Bronnbach

**Dr. Bruno Stöckle**, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten, Zentrallabor, Forschungsbereich Metallkonservierung, Hofgraben 4, 80539 München

**Prof. Dr. Derui Tan**, Shanghai Museum, Research Laboratory, 1118 Longwu Road, 200231 Shanghai, China

**Yongqi Wu**, Vizedirektor, Museum der Terracottaarmee, Lintong, Shaanxi 710600, China

## Bisher erschienene Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege

1. Inventarisierung, Dokumentation und Pflege von Museumsgut, 1978 (vergriffen)
2. Die Lindenhardter Tafelbilder von Matthias Grünewald, 1978 (vergriffen)
3. Vom Glaspalast zum Gaskessel – Münchens Weg ins technische Zeitalter, 1978
4. Steinkonservierung, 1979 (vergriffen)
5. Torsten Gebhard, Denkmalpflege und Museum, 10 Vorträge, 1979 (vergriffen)
6. Konservierung, Restaurierung, Renovierung – Grundsätze, Durchführung, Dokumentation, 1979 (vergriffen)
7. Bauen in München 1890-1950. Eine Vortragsreihe in der Bayerischen Akademie der Schönen Künste, 1980 (vergriffen)
8. Dieter Klein, Martin Dülfer – Wegbereiter der deutschen Jugendstilarchitektur, 1981, 2. erw. Aufl. 1993
9. Denkmalinventarisierung in Bayern, Anfänge und Perspektiven, 1981 (vergriffen)
10. Heinrich Habel, Das Bayerische Armeemuseum in München, 1982
11. Der Schwabacher Hochaltar, 1982
12. Michael Kühnenthal/Martin Zunhamer, Der Passauer Dom und die Deckengemälde Carporo Tencallas, 1982 (vergriffen)
13. Dagmar Dietrich, Der Kirchenbau und seine Ausstattung. Hinweise für Pfarrer, Kirchenvorsteher, Kirchenpfleger und Mesner, 1982, 2. Auflage 1983
14. Das Kurhaustheater in Augsburg-Göggingen, 1982
15. Paul Werner, Der Zwiefhof des Berchtesgadener Landes, 1983
16. Der Englische Gruß des Veit Stoß zu St. Lorenz in Nürnberg, 1983
17. Schätze aus Bayerns Erde, 1983
18. Denkmalpflege in Bayern, 75 Jahre Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 1983
19. Hans Maier, Denkmalpflege in Bayern – eine Bilanz 1972-1982/Vierter Mehrjahresplan 1983-1985, 1983 (vergriffen)
20. Michael Kühnenthal, Irsee, Geschichte und Instandsetzung des ehem. Benediktiner-Reichsstifts, 1984 (vergriffen)
21. Farbige Architektur – Regensburger Häuser, Bauforschung und Dokumentation, 1984
22. Rolf Snethlage, Steinkonservierung, Forschungsprogramm des Zentrallabors für Denkmalpflege 1979-1983, 1984
23. Das Südportal des Augsburger Domes – Geschichte und Konservierung, 1984
24. Handwerk und Denkmalpflege, 1984 (vergriffen)
25. Rolf Snethlage/Wolf-Dieter Grimm, Adneter Rotmarmor, Vorkommen und Konservierung, 1984
26. Archäologische Denkmalpflege in Niederbayern – 10 Jahre Außenstelle des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Landshut (1973-1983), 1985
27. Die Römer in Schwaben I: Katalog der Jubiläumsausstellung 2000 Jahre Augsburg, 1985 (vergriffen)
28. Die Römer in Schwaben II: Ausstellungsdokumentation der Jubiläumsausstellung 2000 Jahre Augsburg, 1986 (vergriffen)
29. Manfred Schuller, Die Kaskade von Seehof – Bauforschung und Dokumentation, 1986 (vergriffen)
30. Lusus Campanularum. Beiträge zur Glockenkunde, Sigrid Thurm zum 80. Geburtstag, 1986
31. Natursteinkonservierung. Internationales Kolloquium in München am 21./22. Mai 1984, 1985
32. Glaskonservierung, 1985 (vergriffen)
33. Textile Grabfunde aus der Sepultur des Bamberger Domkapitels, 1987 (vergriffen)
34. Umweltbedingte Gebäudeschäden. Eine Bestandsaufnahme der Forschungstätigkeit in der Bundesrepublik Deutschland, 1986 (vergriffen)
35. Hans Graßl, Monumente bayerischer Geschichte. Sieben Denkmäler von europäischem Rang, 1987
36. Silvia Codreanu-Windauer, Der romanische Schmuckfußboden in der Klosterkirche Benediktbeuern, 1988 (vergriffen)
37. Bernd-Peter Schaul, Das Prinzregententheater und die Reform des Theaterbaus um 1900. Max Littmann als Theaterarchitekt, 1987
38. Denkmalinventarisierung, Denkmalerfassung als Grundlage des Denkmalschutzes, 1989 (vergriffen)
39. Harald Gieß, Fensterarchitektur und Fensterkonstruktion in Bayern vom ausgehenden 18. Jahrhundert bis zum Ersten Weltkrieg, 1990
40. Fritz Buchenrieder, Gefaßte Bildwerke. Untersuchung und Beschreibung von Fassungen mit Beispielen aus der praktischen Arbeit der Restaurierungswerkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 1959-1986, 1990
41. Denkmäler am Münchner Hofgarten. Forschung und Berichte zu Planungsgeschichte und historischem Baubestand, 1988
42. Die Bamberger „Himmelfahrt Mariä“ von Jacopo Tintoretto, 1988 (vergriffen)
43. Denkmäler jüdischer Kultur in Bayern, 1994
44. Wolf Schmidt, Das Raumbuch als Instrument denkmalpflegerischer Bestandsaufnahme und Sanierungsplanung, 1989 u. 1993 (vergriffen)
45. Konservierung und Restaurierung von verputzten Mauerflächen. Vorträge eines Symposiums mit Denkmalpflegern aus der Republik Ungarn und der Bundesrepublik Deutschland, 1990 (vergriffen)
46. Denkmalpflege und Kirche. Jahrestagung 1989 der Vereinigung der Landesdenkmalpfleger in der Bundesrepublik Deutschland, 1991
47. Paul Werner, Der Hof des Salzburger Flachgaus. Bayerische Hauslandschaften II, 1992
48. Das Panorama in Altötting, 1990 (vergriffen)
49. Die Restaurierung der Wallfahrtskirche Vierzehnheiligen, 1990 (Text- und Bildband)
50. Wolf-Dieter Grimm, Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, 1990 (vergriffen)
51. Detta und Michael Petzet, Die Hundinghütte König Ludwigs II., 1990
52. Die Barockorgel der Maihinger Klosterkirche, 1991
53. Wolf Schmidt, Das Templerhaus in Amorbach, 1991 (vergriffen)
54. Beiträge zur Heimatforschung. Wilhelm Neu zum 70. Geburtstag, 1991 (vergriffen)
55. Die Wies. Geschichte und Restaurierung. History and Restoration, 1992
56. Beiträge zur Denkmalkunde. Tilmann Breuer zum 60. Geburtstag, 1991
57. Industrie Museum Lauf. Spuren der Industriekultur im Landkreis Nürnberger Land. Eine Festschrift zur Eröffnung des Museums in Lauf a.d. Pegnitz, 1992
58. Forschungen zur Geschichte der Keramik in Schwaben, 1993
59. Helmut Becker, Archäologische Prospektion. Luftbildarchäologie und Geophysik, 1996
60. Michael Petzet, Denkmalpflege heute. Zwanzig Vorträge zu grundsätzlichen Fragen der Denkmalpflege 1974-1992, 1993
61. Hans Zehetmair, Denkmalschutz in Bayern. Zur Verleihung der Bayerischen Denkmalschutzmedaille 1991, 1993
62. Die Deckengemälde der Lindauer Stiftskirche. Rekonstruktion und Restaurierung, 1993
63. Heinrich Habel, Der Marstallplatz in München, 1993
64. Leonie von Wilckens, Der Paramentenschatz der Landsberger Jesuitenkirche Heiligkreuz, 1994
65. Klosterlangheim, 1994
66. Das Buxheimer Chorgestühl, 1994
67. Der heilige Alexius im Augsburger Maximilianmuseum, 1994
68. Jagdschlösser Balthasar Neumanns in den Schönbornlanden, 1994
69. Wilfried Lipp/Michael Petzet (Hrsg.), Vom modernen zum post-modernen Denkmalkultus, 1994
70. Michael Petzet/Wolf Koenigs (Hrsg.), Sana'a. Die Restaurierung der Samsarat al-Mansurah. The Restoration of the Samsarat al-Mansurah, 1995
71. Die Restaurierung von Schloß Oberschwappach, 1996
72. Die Restaurierung der Basilika St. Lorenz in Kempten, 1994
73. Holzschutz, Holzfestigung, Holzergänzung, 1995
74. Gerhard Ongyerth, Kulturlandschaft Würmtal, 1995
75. Holzschädlingsbekämpfung durch Begasung / Fumigation as a Means of Wood Pest Control, 1995
76. Brigitte Huber, Denkmalpflege zwischen Kunst und Wissenschaft, 1996
77. Karlheinz Hemmeter, Bayerische Baudenkmäler im Zweiten Weltkrieg, 1995 (vergriffen)
78. Salzsäuren an Wandmalereien, 1996
79. Putzsicherung. Sicherung von Malereien auf gemauerten und hölzernen Putzträgern, 1996
80. Rolf Snethlage, Natursteinkonservierung in der Denkmalpflege (Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, ISBN 3-433-01248-2), 1996
81. Katharina Walch/Johann Koller, Lacke des Barock und Rokoko / Baroque and Rococo Lacquers, 1997
82. Der Große Buddha von Dafosi/The Great Buddha of Dafosi, 1996
83. Die Tonfigurenarmee des Kaisers Qin Shihuangdi (Arbeitstitel)
84. Das Antonierhaus in Memmingen, 1996
85. Das Heilige Kreuz von Polling. Geschichte und Restaurierung, 1996
86. König Max I. Joseph. Modell und Monument, 1996
87. Michael Petzet, Die Alte Münze in München, 1996
88. St. Lukas in München, 1996
89. Erwin Emmerling/Cornelia Ringer (Hrsg.), Das Aschaffener Tafelbild. Studien zur Tafelmalerei des 13. Jahrhunderts, 1997
90. Susanne Fischer, Die Münchner Schule der Glasmalerei, 1997
91. Gabriele Wimböck, Der Ingolstädter Münsteraltar, 1998
92. Hinterer Bach 3. Bauforschung in Bamberg, 1998
93. Denkmalpflege und Dorferneuerung (in Bearbeitung)
94. Martin Mach (Hrsg.), Metallrestaurierung/Metal Restoration, 1998

# ICOMOS · HEFTE DES DEUTSCHEN NATIONALKOMITEES

- Bd. I: ICOMOS PRO ROMANIA  
Exposition/Exhibition/Ausstellung Paris, London, München, Budapest, Kopenhagen, Stockholm 1989/1990, München 1989. ISBN 3-87490-620-5
- Bd. II: GUTSANLAGEN DES 16. BIS 19. JAHRHUNDERTS IM OSTSEERAUM – GESCHICHTE UND GEGENWART  
Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, des Kunsthistorischen Instituts der Christian-Albrechts-Universität Kiel, des Landesamts für Denkmalpflege Schleswig-Holstein und der Akademie Sandelmark, 11.-14. 9. 1989, München 1990. ISBN 3-87490-310-9
- Bd. III: WELTKULTURDENKMÄLER IN DEUTSCHLAND  
Deutsche Denkmäler in der Liste des Kultur- und Naturerbes der Welt, eine Ausstellung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS in Zusammenarbeit mit der Dresdner Bank, München 1991. 2. erweiterte Auflage von 1994. ISBN 3-87490-311-7
- Bd. IV: EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE I  
Erstes Symposium. Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, Frankfurt am Main, 2.-4. April 1990, München 1992. ISBN 3-87490-619-1
- Bd. V: DIE WIES  
Geschichte und Restaurierung/History and Restoration, München 1992. ISBN 3-87490-618-3
- Bd. VI: MODELL BRANDENBURG  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und der GWS – Gesellschaft für Stadterneuerung mbH Berlin/Brandenburg zum Thema Stadterneuerung und Denkmalschutz in den fünf neuen Bundesländern, München 1992. ISBN 3-87490-624-8
- Bd. VII: FERTŐRÁKOS  
Denkmalpflegerische Überlegungen zur Instandsetzung eines ungarischen Dorfes/Műemlékvédelmi megfontolások egy magyar falu megújításához, hrsg. vom Deutschen Nationalkomitee von ICOMOS mit der Arbeitsgemeinschaft Alpen-Adria, München 1992. ISBN 3-87490-616-7
- Bd. VIII: REVERSIBILITÄT – DAS FEIGENBLATT IN DER DENKMALPFLEGE?  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Sonderforschungsbereichs 315 der Universität Karlsruhe, 24.-26. Oktober 1991, München 1992. ISBN 3-87490-617-5
- Bd. IX: EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE II  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, Frankfurt am Main, 2.-4. April 1992, München 1993. ISBN 3-87490-614-0
- Bd. X: GRUNDSÄTZE DER DENKMALPFLEGE / PRINCIPLES OF MONUMENT CONSERVATION / PRINCIPES DE LA CONSERVATION DES MONUMENTS HISTORIQUES  
München 1992. ISBN 3-87490-615-9 (vergriffen)
- Bd. XI: HISTORISCHE KULTURLANDSCHAFTEN  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit dem Europarat und dem Landschaftsverband Rheinland – Rheinisches Amt für Denkmalpflege, Abtei Brauweiler, 10.-17.5.1992, München 1993. ISBN 3-87490-612-4
- Bd. XII: ARCHITEKTEN UND DENKMALPFLEGE  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, des Instituts für Auslandsbeziehungen in Zusammenarbeit mit der Deutschen UNESCO-Kommission und der Architektenkammer Baden-Württemberg, 18.-20.6.1992, München 1993. ISBN 3-87490-613-2
- Bd. XIII: BILDERSTURM IN OSTEUROPA  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, des Instituts für Auslandsbeziehungen und der Senatsverwaltung Berlin, 18.-20.2.1993, München 1994. ISBN 3-87490-611-6
- Bd. XIV: DENKMÄLER IN RUMANIEN / MONUMENTS EN ROUMANIE  
Vorschläge des Rumänischen Nationalkomitees von ICOMOS zur Ergänzung der Liste des Weltkulturerbes / Propositions du Comité National Roumain de l'ICOMOS pour la Liste du Patrimoine Mondial, Christoph Machat (Hrsg.), München 1995. ISBN 3-87490-627-2
- Bd. XV: SANA'A  
Die Restaurierung der Samsarat al-Mansurah / The Restoration of the Samsarat al-Mansurah, Michael Petzet und Wolf Koenigs (Hrsg.), München 1995. ISBN 3-87490-626-4
- Bd. XVI: DAS SCHLOSS UND SEINE AUSSTATTUNG ALS DENKMALPFLEGERISCHE AUFGABE  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Facharbeitskreises Schlösser und Gärten in Deutschland, 5.-8.10.1994, München 1995. ISBN 3-87490-628-0
- Bd. XVII: DER GROSSE BUDDHA VON DAFOSI / THE GREAT BUDDHA OF DAFOSI  
München 1996. ISBN 3-87490-610-8
- Bd. XVIII: DIE TONFIGURENARMEE DES KAISERS QIN SHIHUANGDI (in Bearbeitung)
- Bd. XIX: STUCK DES FRÜHEN UND HOHEN MITTELALTERS  
Geschichte, Technologie, Konservierung  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Dom- und Diözesanmuseums Hildesheim, 15.-18. 6. 1995, Matthias Exner (Hrsg.), München 1996. ISBN 3-87490-660-4
- Bd. XX: STALINISTISCHE ARCHITEKTUR UNTER DENKMALSCHUTZ?  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz in Berlin, 6.-9. 9. 1995, München 1996. ISBN 3-87490-609-4
- Bd. XXI: DAS DENKMAL ALS ALTLAST?  
Auf dem Weg in die Reparaturgesellschaft. Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Lehrstuhls für Denkmalpflege und Bauforschung der Universität Dortmund, 11.-13. 10. 1995, München 1996. ISBN 3-87490-629-9
- Bd. XXII: DIE BISCHOFSBURG ZU PÉCS. ARCHÄOLOGIE UND BAUFORSCHUNG  
Eine Publikation des Deutschen und des Ungarischen Nationalkomitees von ICOMOS mit dem Ungarischen Nationalkomitee, Budapest 1998 (in Bearbeitung).
- Bd. XXIII WANDMALEREI DES FRÜHEN MITTELALTERS. BESTAND, MALTECHNIK, KONSERVIERUNG  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit der Verwaltung der Staatlichen Schlösser und Gärten in Hessen, Lorsch, 10.-12. 10. 1996, München 1998. ISBN 3-87490-663-9
- Bd. XXIV KONSERVIERUNG DER MODERNE?  
Über den Umgang mit den Zeugnissen der Architekturgeschichte des 20. Jahrhunderts. Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit der 'denkmal '96, der Europäischen Messe für Denkmalpflege und Stadterneuerung, Leipzig, 31.10.-2.11. 1996, München 1998. ISBN 3-87490-662-0
- Bd. XXV: DOM ZU BRANDENBURG  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege, mit Unterstützung des Domstifts Brandenburg und des Fördervereins 'Dom zu Brandenburg, Brandenburg, 2.-3. 12. 1996, München 1998. ISBN 3-87490-661-2
- Bd. XXVI: LEGAL STRUCTURES OF PRIVATE SPONSORSHIP  
International Seminar organized by the German National Committee of ICOMOS with the University of Katowice, Weimar, 17<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> of April, München 1997. (in Bearbeitung)
- Bd. XXVII: EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE III  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und der Arbeitsgruppe Industriedenkmalpflege der Vereinigung der Landesdenkmalpfleger, der Deutschen Bahn AG, dem Frankfurter Denkmalforum e.V. und dem Nationalkomitee der Stadt Frankfurt am Main, Frankfurt, 14.-16.4.1997 (erscheint Frühjahr 1999)
- Bd. XXVIII: DIE GARTENKUNST DES BAROCK  
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und dem Arbeitskreis Historische Gärten der Deutschen Gesellschaft für Gartenkunst und Landschaftskultur e.V., Schloß Seehof, 23.-26.9.1997 (erscheint Frühjahr 1999)
- Bd. XXIX: METALLRESTAURIERUNG/METAL RESTORATION  
Internationale Tagung zur Metallrestaurierung, veranstaltet vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege München und vom Deutschen Nationalkomitee von ICOMOS, München, 23.-25.10.1997, München 1998. ISBN 3-87490-665-5

Zu beziehen über Karl M. Lipp Verlag, Meglingerstraße 60, 81477 München, Telefon 089/78 58 08-0, Telefax 089/78 58 08 33



