

Patina als Korrosionsschutz auf alten Kupferblechen

Kinder, J. (1); Baumgärtner, M. (2); Blumer, R.-D. (3); Reiner, P. (4); Huber, W. (4); Biehlolawek, P. (5)

Zwei Blechstücke vom Kupferdach des alten Rathauses in Esslingen und der Basilika in Weingarten sowie eine ältere Blechreparatur mittels eines Flickens in dem Blechstück von der Kuppel der Basilika in Weingarten wurden mit verschiedenen analytischen Techniken untersucht, um Hinweise zu den Zusammensetzungen der unterschiedlich alten Patinae und deren Widerstand gegenüber den herrschenden Korrosionsbedingungen zu ermitteln. Die Blechstücke waren den jeweiligen lokalen Wetterbedingungen ununterbrochen über 409 Jahre in Esslingen, über 286 Jahre lang in Weingarten und ca. 136 Jahre lang ebenfalls in Weingarten nach einer seinerzeitigen Blechreparatur ausgesetzt. Hierdurch lagen für die Untersuchungen infolge unterschiedlich langer Expositionszeiten verschieden alte, jedoch unter natürlichen Bedingungen entstandene und gewachsene Patinae zur Verfügung. Es konnte ermittelt werden, dass sich der Fertigungszeitpunkt der jeweils verwendeten Kupferbleche durch unterschiedlich hohe Cuprit-Gehalte im Blechmaterial differenzieren lässt. Zusätzlich wurde ermittelt, dass sich in allen Fällen eine Cuprit-Schicht zwischen dem metallischen Kupferblech und der blau-grünen Patina befindet. Diese oxidische Zwischenschicht ist offensichtlich bei der Blechfabrikation entstanden und beeinflusst augenscheinlich die Entstehung und das Wachstum der Patinaschichten, wenn sie den jeweiligen Witterungsbedingungen ausgesetzt wird.

Wenn alte Kupferdächer inspiziert werden, ist es immer wieder überraschend, wie dünn die Kupferbleche sind, die zur Dacheindeckung bereits vor etlichen Jahrhunderten benutzt wurden. Natürlich alterten die Oberflächen der Kupferplatten und bildeten die bekanntesten grün-blauen Patinaschichten, die unter feuchter Atmosphäre das typische Verwitterungsprodukt kupferbasierter Werkstoffe darstellen, was sicherlich auch mit einer entsprechenden Dickenabnahme der Bleche einherging. Durch Witterungseinflüsse entstandene Patinae sind aus verschiedenen sog. basischen Sulfaten des Kupfers zusammengesetzt. Dabei ist zu vermuten, dass die unter natürlichen Witterungsbedingungen gewachsenen Patinae schützende Deckschichten für das darunterliegende metallische Kupfer darstellen können, denn sonst wäre unverständlich, weshalb ziemlich alte Kupferbleche trotz der deutlichen Korrosionserscheinungen letztlich eher selten durch Lochbildungen o.ä. ausfallen. Tatsächlich

können bei näherem Hinsehen sogar die alten herstellungsbedingt entstandenen Oberflächenmarken z.B. durch das Hämmern der Bleche identifiziert werden, was für tendenziell eher dünne Deckschichten spricht. Zumindest ist davon auszugehen, dass es keine Spaltionserscheinungen o.ä. im Zuge der Korrosionsvorgänge gegeben hat, die einen raschen Verlust solcher schwacher Oberflächenstrukturen der Bleche bewirkt hätten.

In einer Vergleichsuntersuchung wurden unterschiedlich alte patinierte Kupferbleche von verschiedenen Dächern in Baden-Württemberg mit unterschiedlichen, sich ergänzenden Untersuchungsverfahren (Metallographie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenbeugung und elektrochemische Polarisationsmessungen) untersucht. Um den Korrosionswiderstand der Bleche mit einer vollständigen, d.h. über lange Zeiträume hinweg gewachsenen Patina zu überprüfen, wurden gezielt Proben aus den Blechen entnommen und präpariert, um deren Korrosionspo-

tenzial (Ruhepotenzial) elektrochemisch mittels der Dreielektrodenmesstechnik gegen eine Bezugs-elektrode (Kalomel-Elektrode) in einer neutralen (pH = 7) wässrigen Lösung von NaCl (50 g/l) bei 25 °C zu bestimmen. Damit war es möglich, Potenzial-Zeit-Diagramme aufzunehmen, die relativ verlässliche Aussagen über die Beständigkeit von Werkstoffen gegen korrosive Angriffe in bestimmten Medien ermöglichen. Die Kupferbleche bzw. Blechteile waren zum Zeitpunkt der Untersuchungen ungefähr 409, 286 und 136 Jahre alt. Das älteste Blech stammt von dem Alten Rathaus in Esslingen, die beiden jüngeren Proben stammen von der Kuppel der Basilika in Weingarten, wobei deren unterschiedliches Alter von einer zwischenzeitlichen Reparatur des Daches herrührt, bei der ein Flicker auf das ältere Originalblech gelötet wurde.

Untersuchungsergebnisse

Äußeres Erscheinungsbild des Kupferblechs aus Esslingen

Bild 1 gibt das typische Erscheinungsbild des Kupferblechs aus Esslingen in seinem Einlieferungszustand wieder. Die Patina auf dem Kupferblech aus Esslingen erscheint dunkel und fleckig und insgesamt ziemlich rau.



Bild 1: Kupferblech vom Dach des Alten Rathauses in Esslingen

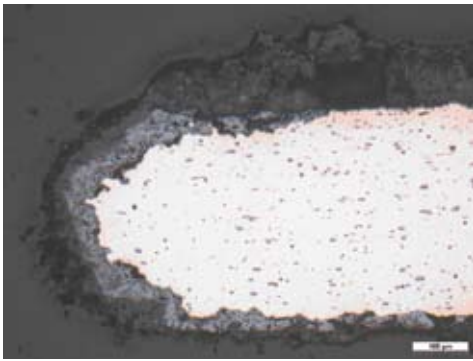


Bild 2: Ansicht eines ungeätzten Querschliffes des Cu-Blech aus Esslingen

Metallographische Untersuchungen des Kupferblechs aus Esslingen

Bild 2 gibt einen ungeätzten Querschliff durch das Kupferblech aus Esslingen wieder. Im Inneren des Schliffes sind zahlreiche Einschlüsse zu erkennen, und auf der Blechaußenseite ist eine relativ dicke (ca. 100 µm) Korrosionsschicht zu sehen. Es sei angemerkt, dass alle Bilder, die an metallographischen Schliffen gewonnen wurden, stets so orientiert sind, dass die verwitterte Blechaußenseite und damit die zu untersuchenden Patinaschichten im oberen Bildteil zu finden sind, während im unteren Bildteil jeweils die mehr oder weniger unkorrodierten Blechrückseiten abgebildet sind.

Bei polarisiertem Licht werden weitere Details in dem Querschliff sichtbar. In Bild 3 ist zu sehen, dass um nahezu den gesamten Schliff herum ein bläulicher Saum auftritt, d.h. die Patina hat sich auf beiden Seiten und an einer Kante des Bleches gebildet, da in diesem Fall die Probe vom Rand des alten Bleches

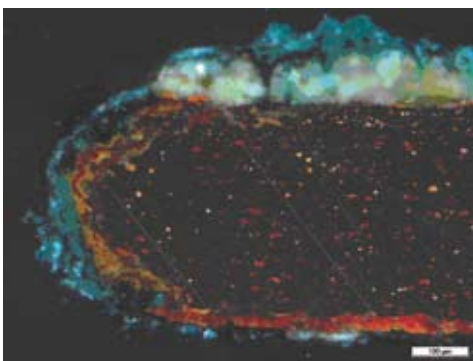


Bild 3: Ansicht des Querschliffes aus Bild 2 in polarisiertem Licht

stammt. Unterhalb der Patina wird meistens ein feiner rötlicher Saum sichtbar, der offensichtlich aus Cuprit (Cu_2O) besteht, das unter polarisiertem Licht typischerweise rötlich erscheint. Manche Bereiche der Korrosionsschicht weisen ein weißliches Erscheinungsbild auf. Diese Bereiche bestehen wahrscheinlich aus Gipspartikeln ($\text{CaSO}_4[\text{H}_2\text{O}]_2$). Bei höherer Vergrößerung (Bild 4) wird sichtbar, dass die Korrosionsschichten mehrlagig aufgebaut sind. Zwischen manchen weißlichen Bereichen treten grün-bläuliche Phasen sowie rötliches Cuprit auf. Diese spezielle Abfolge legt nahe, dass wechselnde Bedingungen bei dem Wachstum der Korrosionsschichten in Betracht zu ziehen sind, und natürlich müssen die häufig wechselnden korrosiv wirkenden Agenzien wie Regenwasser, Luftfeuchtigkeit und besonders die über die langen Zeiträume sehr unterschiedlichen Schwefelverunreinigungen der Atmosphäre berücksichtigt werden.

Nach dem Ätzen des Schliffes aus dem Kupferblech aus Esslingen wird auch das Gefüge des alten Kupferbleches sichtbar (Bild 5). Die Körner, die häufig verzwilligt auftreten, weisen mittlere Durchmesser um etwa 100 µm auf.

REM-Untersuchungen des Kupferblechs aus Esslingen

Die Erscheinung der Patina auf dem Kupferblech aus Esslingen im REM wird mit Bild 6 verdeutlicht. Die Oberfläche der Patina weist eine gewisse Topographie auf, und es sind in ihr etliche Partikel eingebettet. Die semiquantitativen energiedispersiven Röntgenmikroanalysen (EDS) im REM, die an mehreren Stellen auf dem Blech durchgeführt wurden, sind nummeriert. Das EDS-Messfeld des in Bild 6 gezeigten Oberflächenbereiches weist auf das Vorhandensein überwiegend von Cu und O neben etwas C, S, Zn, Cl, Pb und Ni hin. Im Messpunkt 15 ist überwiegend Cu, O, Sb und Ni nachzuweisen, und auch etwas Zn wurde gefunden, während im Messpunkt 16 neben den Elementen Cu und O kein Ni und nur wenig Sb, jedoch sehr viel Pb zu finden war.

Der im REM untersuchte Querschliff durch die Patinaschichten des Kupfer-

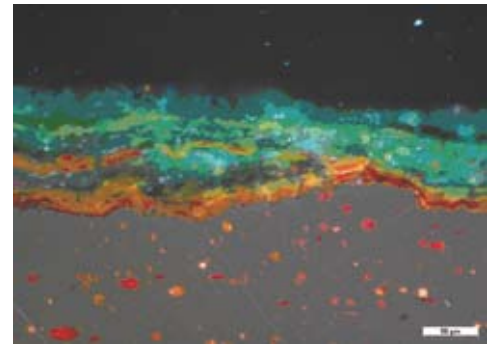


Bild 4: Patinadetails auf dem Cu-Blech aus Esslingen in polarisiertem Licht

bleches aus Esslingen verdeutlicht mit Bild 7, dass der äußere Teil der Patina relativ porös ist und auch bei dieser Untersuchungstechnik wird der lagenförmige Aufbau der Patinaschichten sichtbar. Die EDS-Analyse im Messpunkt 18 erbrachte in der Hauptsache das Auftreten von Pb, Sn und O neben etwas As, N und C, wohingegen im Messpunkt 19 hauptsächlich Cu neben etwas N zu finden war. Im Messpunkt 20 innerhalb der Kupfermatrix des Bleches war nahezu nur Cu neben geringen Mengen von C und Sn nachweisbar. Im Messpunkt 21 konnte erneut überwiegend Cu und O neben etwas Cl und Zn nachgewiesen werden, wohingegen im Messpunkt 22 überwiegend Cu und viel O sowie ziemlich viel S neben etwas Zn und C gefunden wurde. Offensichtlich enthält das Kupferblech metallische Bleieinschlüsse, die zumindest im Bereich der korrodierenden Oberfläche durch die Korrosion angegriffen wurden. Außerdem ist augenscheinlich der chemische Aufbau der Patinaschichten sehr komplex und vermischt mit Staubpartikeln aus der verunreinigten Luft im Stadtgebiet von Esslingen.

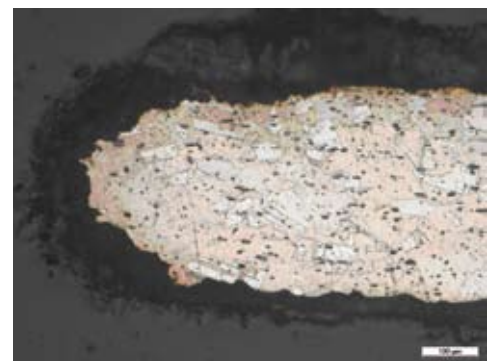


Bild 5: Ansicht des geätzten Querschliffes aus Esslingen

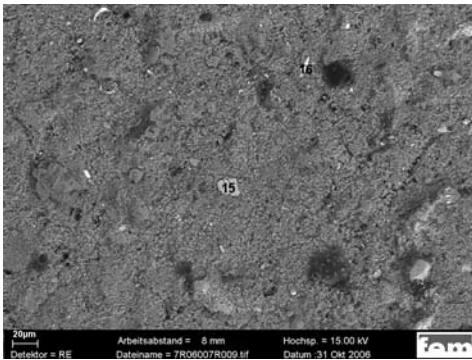


Bild 6: REM-Abbildung der Patina auf der Blechoberfläche (Esslingen)

Röntgenographische Phasenanalyse des Kupferblechs aus Esslingen

Da die EDS-Ergebnisse in dieser Form schwer zu interpretieren waren, wurden aus den Patinaschichten Pulverproben entnommen und mittels Röntgenbeugungstechnik auf deren Phasenbestand hin analysiert. Die Patina aus Esslingen zeigte hierbei eine besonders komplexe Zusammensetzung, weil darin nebeneinander Phasen wie Antlerit ($\text{Cu}_3[\text{SO}_4][\text{OH}]_4$), Brochantit ($\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$), Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4][\text{H}_2\text{O}]_2$) und auch Quarz (SiO_2) in ungefähr gleichen Mengenanteilen enthalten sind. Es sei angemerkt, dass es sich bei den Cu-haltigen Phasen um sog. basische Sulfate des Kupfers handelt. Kupferkarbonate wie die Phase Malachit ($\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$) oder Azurit ($\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$) konnten hingegen in der alten Patina genauso wenig nachgewiesen werden, wie normales Kupfersulfat, das als wasserlösliches Mineral Chalkanthit ($\text{Cu}[\text{SO}_4][\text{H}_2\text{O}]_2$) aber ohnehin äußerst selten auftritt.

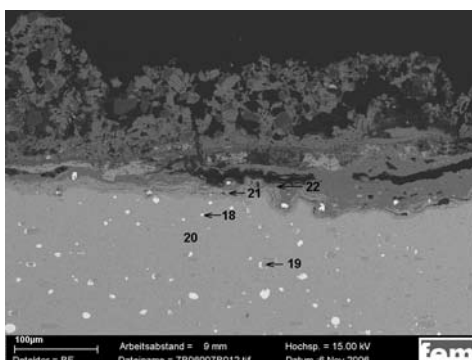


Bild 7: REM-Abbildung des Querschliffes der Patina (Esslingen)

Außerdem wurde nachgewiesen, dass es sich bei der alten Patina zu etwa 87 % um eine röntgenamorphe Phasenmischung handelt, d.h. die Phasen liegen nicht vollständig kristallin vor, oder die Kristalle sind zu fein. Letztlich konnte die Röntgenbeugung nachweisen, dass viele der relativ feinen Partikel, die im REM analysiert wurden, nicht in ausreichend großer Menge auftreten, um bei der Röntgenbeugung als eigenständige Phase nachgewiesen zu werden. Außerdem konnte röntgenographisch keine Phase nachgewiesen werden, die Ni, Pb, Zn, C, Cl, Sb, As und N enthält. Andererseits konnten in dieser Patina weder Ca und Si mittels EDS nachgewiesen werden, die wichtige Bestandteile der zwei röntgenographisch nachgewiesenen Phasen Gips und Quarz sind.

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen des Kupferblechs aus Esslingen

Die gemessenen Ruhepotenziale der dem Kupferblech aus Esslingen entnommenen und in den Randbereichen durch Auftrag eines Lacks isolierten Probe starten bei + 60 mV und verringern sich im Laufe von 24 Stunden auf + 40 mV. Dies bedeutet, dass sich diese besonders alte Patina ziemlich edel verhält, und dass sie deshalb einen guten Widerstand gegen den weiteren Korrosionsangriff bietet, zumindest so lange, wie sich das Korrosionssystem, d.h. die verschmutzte Luft und die durchschnittliche Feuchtigkeit nicht dramatisch ändern. Natürlich haben sich aber in dem langen Zeitraum der Exposition des Kupferbleches solche Änderungen eingestellt. Es ist jedoch unklar ob und ggf. wie sich die Änderungen auf die jeweiligen Patinaoberflächen auswirkten.

Äußeres Erscheinungsbild des Kupferblechs aus Weingarten

Die Erscheinungsform des jüngeren Kupferbleches aus Weingarten mit der etwas jüngeren Reparaturflickung und besonders dessen Patinae (Bild 8) unterscheidet sich deutlich von der älteren Patina auf dem Kupferblech aus Esslingen (vgl. Bild 8 mit Bild 1).



Bild 8: Geflicktes Kupferblech vom Dach der Basilika in Weingarten

Die Patina wirkt sehr einheitlich und wenig fleckig. Sie erscheint aber ähnlich rau, wie die sehr alte Patina vom Blech des Rathausdaches in Esslingen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Erscheinungsform der jeweiligen Patinae auf dem äußeren Blechbereich aus Weingarten und auf dem Flicker in dessen Zentrum keine optischen Unterschiede aufweisen. Das breite graue Band zwischen ihnen stammt von der seinerzeitigen Reparatur, die mittels Lötens erfolgte.

Metallographische Untersuchungen des alten Kupferblechrandes aus Weingarten

Das Bild 9 zeigt den bereits geätzten Querschliff durch den äußeren Rand des Blechstücks. Wiederum sind zahlreiche Einschlüsse in der Kupfermatrix des Bleches zu sehen, die das vor- bzw. frühindustrielle Herstellungsalter des Bleches verdeutlichen. Der mittlere Durchmesser der ebenfalls häufig verzwilligten Körner erscheint geringfügig kleiner als der mittlere Durchmesser der Körner im älteren Esslinger Blech. Dieser geringe Unterschied

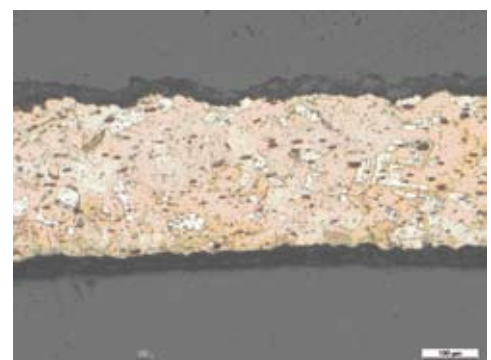


Bild 9: Geätzter Querschliff eines Cu-Bleches von der Basilika (Weingarten)

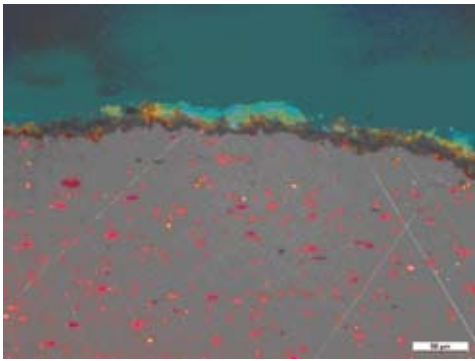


Bild 10: Patinadetail in polarisiertem Licht (Weingarten)

könnte eventuell auf geringen Unterschieden der Blechfertigung beruhen. Unter polarisiertem Licht zeigt sich, dass auch in diesem Material die meisten Einschlüsse aus rötlich erscheinendem Cuprit (CuO) bestehen (Bild 10), aber außerdem wird sichtbar, dass die Weinheimer Patina im älteren Rand des Kupferbleches mit ca. 30 µm deutlich dünner auftritt, als die Esslinger Patina mit immerhin 100 µm. Erneut ist unterhalb der grün-bläulichen Patinaschicht eine dünne Cuprit-Schicht auf der Oberfläche des Kupferblechs zu erkennen.

REM-Untersuchungen des alten Kupferblechrandes aus Weingarten

Die REM-Untersuchung dieser Blechprobe aus Weingarten ergibt, dass die äußerste Oberfläche der Patinaschicht in dem Bereich von Bild 11 überwiegend aus Cu und O neben etwas C, S, Zn, Cl, Ni, Pb und Fe besteht. Im Messpunkt 2 sind Cu, O und Ni neben etwas C, Zn und Ti zu finden, wohingegen

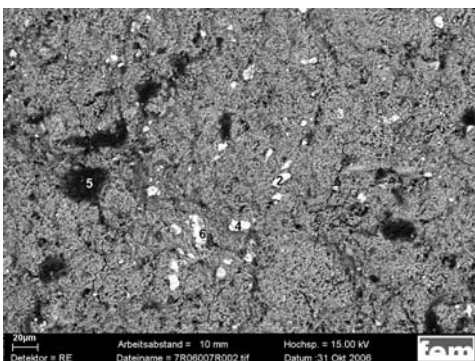


Bild 11: REM-Abbildung der Patina auf dem Cu-Blech (Weingarten)

im Messpunkt 3 überwiegend Cu und O neben etwas S, C, Pb und Fe nachzuweisen waren. Im Messpunkt 4 war Sb, Pb, Ni, Cu und etwas N, As, C, S, Co, Sn, Fe und Ca nachweisbar. Im Messpunkt 5 trat hauptsächlich C, O, Cu und N neben etwas Na, Cl, S, K und Sb auf, und im Messpunkt 6 kann überwiegend Cu, O, Ni und Sn neben etwas Pb, Fe und Co ermittelt werden. Die REM-Untersuchung des Querschliffs des Bleches aus Weingarten verdeutlichte, dass die Patinaschicht nicht besonders dicht war, und vor allen Dingen, dass sie keinen lagenförmigen Aufbau besitzt. Im Messpunkt 34 kann neben Cu etwas O und C nachgewiesen werden, und außerdem sind sehr kleine Gehalte von Zn und N zu finden. Im Messpunkt 35 treten überwiegend Cu, O, S und C elementare Bestandteile der Patina auf, wohingegen Zn und Ni nur in sehr geringen Mengen zu finden sind. Sehr unterschiedlich hierzu fällt die EDS-Analyse im Messpunkt 36 aus. Hier ist sehr viel Ni und O neben sehr kleinen Gehalten von Co, C, Fe und Cu zu finden. Dies bedeutet, dass auch die korrodierte Außenseite des 286 Jahre alten Kupferbleches aus Weingarten eine komplexe Korrosionsschicht besitzt, die ebenfalls mit verschiedenen Staubpartikeln aus der Luft kontaminiert ist.

Röntgenphasenanalyse des alten Kupferblechrandes und des jungen Blechflickens aus Weingarten

Auch wenn prinzipiell weitgehend dieselben Elemente wenngleich in unterschiedlicher Menge besonders in den analysierten Partikeleinschlüssen der Patinae aus Esslingen und Weingarten nachweisbar waren, zeigt das Ergebnis der röntgenographischen Phasenanalyse der Pulverproben aus den Patinae, dass die Patina aus Weingarten deutlich weniger komplex aufgebaut ist. Neben dem basischen Sulfat Brochantit ($Cu_4[SO_4][OH]_6$) können nur geringe Gips- ($Ca[SO_4][H_2O]$) und Quarzgehalte (SiO_2) jedoch kein Antlerit ($Cu_3[SO_4][OH]_4$) nachgewiesen werden. Außerdem ist röntgenographisch praktisch kein Unterschied zwischen der Patina auf dem mit 286 Jahren älteren äußeren Blechrand

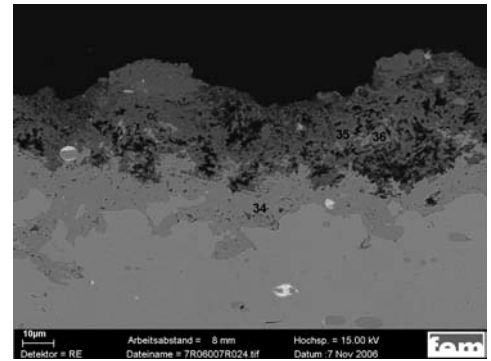


Bild 12: REM-Abbildung des Querschliffes der Patina (Weingarten)

und der Patina auf dem eingelöteten, nur etwa 136 Jahre alten Blechflicken festzustellen. Beide Patinaproben vom Kupferblech aus Weingarten weisen eine Kristallinitätsgrad von ca. 20 % auf, was höher ist, als der Kristallinitätsgrad der Patina des Bleches aus Esslingen mit etwa 13 %.

Metallographische Untersuchungen des jungen Kupferblechflickens aus Weingarten

Das metallographische Erscheinungsbild der jüngsten Patina auf dem Blechflicken ist mit den Bildern 13 bis 16 gezeigt. Bild 13 verdeutlicht das Gefüge des bereits geätzten Querschliffes. Es wird sichtbar, dass die mittleren Korndurchmesser (bis zu 50 µm) nur etwa halb so groß sind, wie die bisher ermittelten Korndurchmesser der älteren Bleche. Dies lässt auf eine modernere industrielle Blechfertigung mittels Walzprozessen schließen. Auch sind in diesem jüngeren Blechmaterial deutlich weniger rötliche Cuprit-Einschlüsse bei Betrachtung mit po-

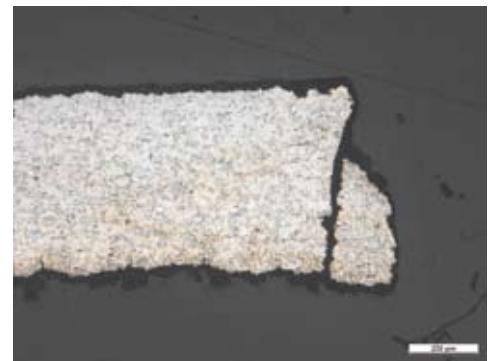


Bild 13: Geätzter Querschliff durch den Flicken im Cu-Blech (Weingarten)

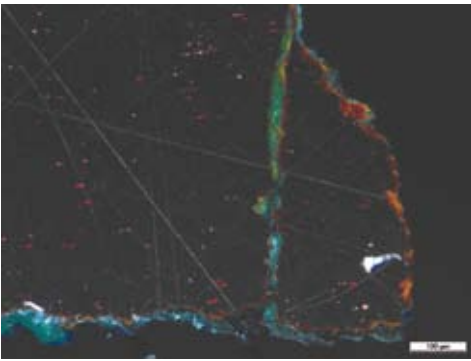


Bild 14: Querschnitt des Schiffs und der Patina in polarisiertem Licht

larisiertem Licht zu finden (Bild 14), was für einen wesentlich moderneren Fertigungsprozess spricht. Erneut wird unter polarisiertem Licht der Aufbau der Patina auf dem Blech sichtbar, aber es sei darauf hingewiesen, dass in diesem Fall die Patina mit einer Dicke von ca. 20 µm besonders dünn ausfällt (Bild 16), was sicherlich mit ihrem deutlich kürzeren Entstehungs- und Wachstumszeitraum zusammenhängt.

REM-Untersuchungen des jungen Kupferblechlickens aus Weingarten

Bild 15 zeigt das Erscheinungsbild der recht jungen Patina des Kupferblechlickens im REM. Die Patina erscheint vergleichsweise dicht und bei weitem nicht so stark durch Staubpartikel verunreinigt wie im Fall der beiden älteren Patinae. Der in Bild 15 wiedergegebene Oberflächenbereich besteht anlässlich der EDS-Analyse hauptsächlich aus Cu, O, S und C, wohingegen Zn, Ni, Cl, Pb und P Minderheitselemente der Patinazusammensetzung darstellten.

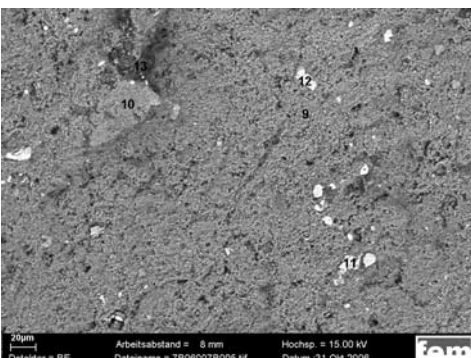


Bild 15: REM-Abbildung der Patina auf dem Flecken (Weingarten)

Im EDS-Messpunkt 9 kann nahezu die gleiche Zusammensetzung der Patina ermittelt werden wie zuvor. Als wichtigster Unterschied werden erhöhte Gehalte von Si, Al, Fe und K nachgewiesen, wohingegen Ni nicht nachweisbar ist. Auch im Messpunkt 10 schien eine ähnliche Zusammensetzung wie zuvor vorzuliegen, aber in diesem Fall können Minderheitselemente gar nicht ermittelt werden. Der Messpunkt 11 zeigt aber eine deutlich abweichende Zusammensetzung, da Cu, Ni, O, Sb und Sn zusammen mit geringeren Mengen von C, Fe, Zn und Co auftreten. Im Messpunkt 11 konnten hauptsächlich Cu, O, Pb, Sb, Ni und As neben geringen Gehalten von N, Sn, C und S nachgewiesen werden. Aber Messpunkt 13 zeigt wiederum eine abweichende Zusammensetzung, in dem neben viel C und etwas O, Cl und Cu als Minderheitselemente Na, K, S und Fe nachgewiesen werden. Die EDS-Analysen im Messpunkt 46 im Bild 16 des Querschnitts des Reparaturflecken weisen überwiegend Cu neben etwas C, Na and Sn nach, wohingegen im Messpunkt 47 zusätzlich sehr viel O und auch etwas N zu finden ist. Im Messpunkt 48 ist neben Cu sehr viel O neben etwas S, Zn, Cl und C vorhanden. Messpunkt 49 weist einen hohen Gehalt an O, C und Sn neben etwas Zn, S und P auf. Stark abweichend davon ist im Messpunkt 50 nur ein hoher Sn- und O-Gehalt zu finden.

Es sei darauf hingewiesen, dass die große Bandbreite in unterschiedlichen Mengen mittels EDS nachgewiesener Elemente erneut nicht gut mit der zugehörigen röntgenographischen Phasenanalyse korrespondiert. Dies bedeutet zum einen, dass die EDS-analysierten Partikel, die quasi zufällig untersucht wurden, mengenmäßig bei der eher integrierenden Röntgenphasenanalyse keine Rolle spielen. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass die unter schwankenden natürlichen Bedingungen gewachsenen Korrosionsprodukte in vielfältiger Art kontaminiert sein können, und z.T. auch regelrecht eingewachsene Partikel enthalten, wodurch diese vermeintlich widersprüchlichen Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungsverfahren resultieren.

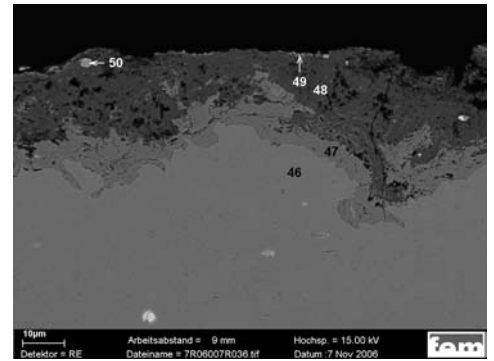


Bild 16: REM-Abbildung des Querschnittes der Patina (Weingarten)

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen des Kupferblechs aus Weingarten

Um die Eigenschaften der Patinae auf dem Kupferblech aus Weingarten gegen die weiter ablaufende Korrosion i.S. von schützenden Deckschichtbildungen zu untersuchen, wurden auch in diesem Fall Proben aus dem älteren Blechrand und dem jüngeren Flecken unter größtmöglicher Schonung der Patinae entnommen und elektrochemisch geprüft. Die resultierenden Ruhepotenziale beider, jedoch unterschiedlich alter und dicker Patinae aus Weingarten, die sich aber bei der Röntgenphasenanalyse praktisch nicht unterscheiden, beginnen nunmehr bei -170 mV bzw. -160 mV, was bedeutet, dass sich diese beiden Patinae deutlich weniger edel verhalten, als die Patina aus Esslingen mit +60 mV. Immerhin veränderte sich das Ruhepotenzial im Laufe von 24 Stunden auf -140 mV bzw. -130 mV, woraus abgeleitet werden kann, dass der Korrosionswiderstand der beiden Patinae aus Weingarten im Zuge der Messungen etwas zunahm.

Interpretation und Ausblick

Da die Untersuchungen an den Blechproben mit den verschiedenen Verfahren nur punktuell durchgeführt wurden, können auch nur erste grobe Schlüsse aus ihnen gezogen werden. Alle Patinae dieser Untersuchung weisen eine außerordentlich große chemische und mineralische Variationsbreite auf. Dies ist sicher-

lich in erster Linie den bei den EDS-Analysen bevorzugt erfassten Staubpartikeln zuzuschreiben, die in den Patinae in jeweils unterschiedlichem Maße eingelagert wurden, und die natürlich von der lokalen Luftverschmutzung usw. beeinflusst werden. Andererseits ist schon erstaunlich, dass die zu den röntgenographisch häufig nachgewiesenen Mineralphasen Gips und Quarz grundsätzlich gehörenden Elemente Si und Ca bei den EDS-Analysen kaum erfasst wurden. Offensichtlich ist die Struktur und die Zusammensetzung natürlich über lange Zeiträume gewachsener Patinae sehr viel variantenreicher als dies zu erwarten war. Diese Komplexität der Patinae bedingt letztlich offenbar die unerwartet deutlichen elektrochemischen Unterschiede.

Es ist geplant, solche Untersuchungen in der Zukunft fortzuführen, um dadurch ein vollständigeres und abgesicherteres Bild über die Wirksamkeit von Patinabildungen als korrosionsvermindernde Deckschichtbildner auf Kupferblechen zu ermitteln. Dann sollten auch vergleichende Untersuchungen mit modernen Kupferblechen durchgeführt werden, die weder Cuprit-Einschlüsse in ihrem Inneren noch eine Cuprit-Schicht infolge der Herstellung auf ihren Außenseiten aufweisen. Es deutet sich an, dass das Vorhandensein dieser durch das Blechschmieden entstandenen Cuprit-Schicht, die prinzipiell auch auf modernen Blechen erzeugt werden könnte, die witterungsbedingte Bildung der Patinae dahingehend beeinflusst, dass selbst dünne Kupferbleche von

Dacheindeckungen sogar nach mehrhundertjähriger Expositionsdauer bei zeitweise extrem aggressiver Luftverschmutzung und den damit verbundenen korrosiv wirkenden Agenzien im Vergleich zu moderneren Kupferblechen nur sehr selten durch Lochbildung o.ä. versagen.

- (1) *J. Kinder, Materialprüfungsanstalt (MPA) Universität Stuttgart*
- (2) *M. Baumgärtner, Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (fem), Schwäbisch Gmünd*
- (3) *R.-D. Blumer, Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Esslingen*
- (4) *P. Reiner, W. Huber, AeDis Kieferle Reiner Schmid GbR, Hochdorf*
- (5) *P. Biehlolawek, Flaschnermeister Kißlegg, Firma Huber*

Vollbracht: Der Michel hat sein neues Kupferdach

25. Sept. 2009 – Das Dach des Kirchenschiffes der St. Michaeliskirche ist nunmehr vollständig mit neuem Kupfer eingedeckt. Die Aurubis AG stellte als Sponsor die dazu benötigten 45 t Kupfer zur Verfügung. Gleichzeitig übernahm sie das Recycling des abgetragenen Altkupfers. „Damit schonen wir Ressourcen und schließen den nachhaltigen Kreislauf dieses Metalls“, so Dr. Bernd Drouven, Vorsitzender des Vorstandes der Aurubis AG.

Die Bauzeit am Michel erstreckte sich über 16 Monate und gliederte sich in zwei Bauabschnitte. Die Erneuerung des Kirchendaches auf der Nordseite wurde Ende vergangenen Jahres abgeschlossen. Die Arbeiten dauerten von Juni bis Dezember 2008. Im Zeitraum April bis September 2009 erfolgte der zweite Bauabschnitt.

Insgesamt sind auf 3.280 m² Dachfläche rund 6.500 m² Kupferblech verarbeitet worden, das in den nächsten 10-15 Jahren seine grüne Patina ansetzen wird. Die Differenz in der Kupferfläche erklärt sich daraus, dass auch Unterkonstruktionen, die bisher aus Eisen bestanden, nun durch flexibleres Kupfer ersetzt wurden. Darüber hinaus wurden bei der Neueindeckung kleinere Tafelformate gewählt, weshalb häufiger gefalzt und mehr Kupfer benötigt

wurde. „Wir sind stolz, dem Hamburger Wahrzeichen mit unserem Kupfer geholfen zu haben und stehen trotz der gegenwärtigen Weltwirtschaftskrise mit Überzeugung hinter unserem Engagement“, sagte Dr. Bernd Drouven beim abschließenden Presse-Treff auf dem Micheldach.

Die bisherigen, 72 cm breiten Kupfertafeln waren zu groß, um den Sogkräften des Windes standzuhalten. Die Kupfertafeln lockerten sich regelmäßig und drohten, sich bei Sturm

vollständig zu lösen. Das Kupfer verbog und wellte sich. Zusätzliche Verankerungen waren zu starr ausgerichtet und verhinderten dadurch Dehnungsbewegungen des Metalls. Das Kirchenschiff war somit nicht mehr ausreichend geschützt (METALL berichtete).

Bei der neuen Kupferbedachung wurden kleinere, 0,7 mm dicke Tafeln installiert: Mit einer Breite von 52 cm können diese den Kräften des Windes standhalten.



Foto: Aurubis

Dr. Bernd Drouven, Vorstandsvorsitzender des Aurubis-Konzerns und Alexander Röder, Hauptpastor der St. Michaelis Kirche, blicken aus einem der neuen Dachfenster des frisch renovierten Kirchendachs.