

**Korrosion von Kulturgut aus Kupferwerkstoffen in
Gegenwart von elementarem Schwefel in der
Gasphase**

Dissertation
eingereicht an der
Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart
zur Erlangung des Grades Doktorin der Philosophie

Vorgelegt von
Charlotte Kuhn-Wawrzinek, geb. Kuhn
aus Duisburg

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juni 2019

Rektorin: Prof. Dr. Barbara Bader

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Eggert
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Krekel
3. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Erschienen 2020 auf ART-Dok

URN: urn:nbn:de:bsz:16-artdok-70194

URL: <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/artdok/volltexte/2020/7019>

DOI: <https://doi.org/10.11588/artdok.00007019>

Abstract

"Black Spots" are a well-known corrosion issue amongst conservators and have been discussed in the literature since the 1970ies.

This work includes the first systematic research into the corrosion process leading to the formation of copper sulphides on copper materials in a typical "Black Spot" occurrence. Efflorescences with characteristic morphologies have been synthesised in reproducible laboratory experiments for the first time and are complemented by experiments on the stability of the corrosion products chalcocite and covellite as well as the documentation and analysis of more than 300 affected objects and samples.

The products' characteristic morphology has been investigated using light microscopy and scanning electron microscopy. The products' chemical composition has been analysed by non-destructive Raman microscopy and EDX-analysis. Additional X-ray diffraction analyses have been conducted on selected powder samples.

Relative humidity is the key factor effecting the chemical composition of the corrosion products forming on copper materials in the presence of elemental sulphur in the atmosphere. A systematic correlation between colour, morphology and chemical composition of the efflorescences has been proven. Temperature, in contrast, only influences the corrosion rate. Amounts of 8, respectively 10 % tin or zinc in a copper alloy have comparatively low influence on the corrosion rate as well as the chemical composition of corrosion products. The presence of the corrosion products malachite, cuprite and tenorite on the corroding surface have no major influence on the corrosion process and the products themselves are much more stable under the tested conditions than the tested metals. However, a dense oxide layer on the metal surface has a protective effect at low relative humidity. The growth of corrosion at weak spots in the oxide layer resembles its spotty occurrence on cultural assets.

The chemical stability of the copper sulphides covellite and chalcocite, occurring as "Black Spots", decreases with increasing relative humidity. Covellite's corrosive effect on metallic copper in direct contact increases with increasing relative humidity.

These new insights allow us to better understand the „Black Spot“ corrosion process and provide valuable information on how to deal with affected objects in practice.

Zusammenfassung

„Schwarze Flecken“ werden seit den 1970er Jahren immer wieder als Korrosionsproblem in Museen und Sammlungen thematisiert.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die erste systematische Untersuchung der Korrosionsprozesse, welche zur Bildung von Kupfersulfiden in Form „Schwarzer Flecken“ auf Kupferwerkstoffen führen. Hierbei war es erstmals möglich, die Korrosion mit typischer Morphologie im Laborexperiment reproduzierbar darzustellen. Experimente zur Stabilität der Korrosionsprodukte Chalkosin und Covellin sowie die Dokumentation und Analyse von über 300 betroffenen Objekten und Korrosionsproben liefern ergänzende Informationen.

Die charakteristische Morphologie der Produkte wurde im Rahmen der Arbeit lichtmikroskopisch und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Analysen zur chemischen Zusammensetzung der Produkte wurden zerstörungsfrei am Raman-Mikroskop und mit Hilfe von EDX-Analysen durchgeführt. Ergänzend hierzu wurden einzelne Analysen mittels Röntgendiffraktometrie an Pulverproben durchgeführt.

Die relative Luftfeuchte stellt bei der Korrosion von Kupferwerkstoffen in Gegenwart von elementarem Schwefel in der Gasphase den wesentlichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte dar. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Morphologie, Farbe und chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte lässt sich eindeutig nachweisen. Die Temperatur beeinflusst hingegen lediglich die Korrosionsrate. Die Anwesenheit der Legierungspartner Zinn und Zink mit einem Anteil von 8 bzw. 10 % zeigt vergleichsweise geringfügige Auswirkungen auf die Korrosionsrate und die chemische Zusammensetzung der entstehenden Produkte. Die Anwesenheit der Korrosionsprodukte Malachit, Cuprit und Tenorit zeigt ebenfalls keinen bedeutenden Einfluss auf die Korrosion, auch sind die Produkte selbst unter den getesteten Bedingungen deutlich stabiler als Kupfer und die untersuchten Legierungen. Eine deckende Oxidschicht auf der Metalloberfläche schützt bei niedriger relativer Luftfeuchte vor Korrosion. Das Korrosionswachstum an Schwachstellen innerhalb einer Oxidschicht entspricht dem fleckigen Auftreten der Korrosion in der Praxis.

Mit steigender relativer Luftfeuchte werden die Kupfersulfide Covellin und Chalkosin, welche als Korrosion in Form „Schwarzer Flecken“ auftreten, zunehmend instabil. Covellin wirkt bei steigender relativer Luftfeuchte auf metallisches Kupfer in direktem Kontakt zunehmend korrosiv.

Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen uns ein besseres Verständnis der Korrosionsprozesse und liefern wichtige Informationen für den Umgang mit betroffenen Objekten in der restauratorischen und konservatorischen Praxis.

Abkürzungen und Mineralien

EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
IAT	Iod-Azid-Test
REM	Rasterelektronenmikroskop
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRPD	X-ray powder diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
rF	relative Luftfeuchte
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
d	Netzebenenabstand im Kristallgitter
λ	Wellenlänge
θ	Einfallswinkel
Chalkosin	Cu_2S
Djurleit	$\text{Cu}_{1,97}\text{S}$
Digenit	$\text{Cu}_{1,80}\text{S}$
Roxbyit	$\text{Cu}_{1,78}\text{S}$
Anilit	$\text{Cu}_{1,70}\text{S}$
Geerit	$\text{Cu}_{1,60}\text{S}$
Spionkopit	$\text{Cu}_{1,40}\text{S}$
Yarrowit	$\text{Cu}_{1,12}\text{S}$
Covellin	CuS
Stromeyerit	AgCuS
Domeykit	Cu_3As
Aldogonit	Cu_6As
Bornit	CuFeS_4
Tennantit	$\text{Cu}_{12}[\text{S}(\text{AsS}_3)_4]$
Renierit	$(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_4(\text{Ge}, \text{As})_2\text{S}_{16}$
Pyrit	FeS_2

Markasit	FeS_2
Chalkanthit	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Antlerit	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$
Guildit	$\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Namuwit	$(\text{Zn}, \text{Cu})_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Schulenbergit	$(\text{Zn}, \text{Cu})_7(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Cuprit	Cu_2O
Tenorit	CuO
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$
Chalkonatronit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Clinoatacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
2	Literaturübersicht	12
2.1	Entdeckung der „Schwarzen Flecken“	12
2.2	Morphologie und Farbe der Korrosionsprodukte	13
2.3	Betroffene Materialien	15
2.4	Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte	19
2.5	Mögliche Ursachen der Korrosion an Kulturgütern	22
2.6	Einfluss äußerer Faktoren auf die Korrosion	29
2.7	Restauratorische und konservatorische Bedeutung	32
3	Verwendete Analysemethoden	36
3.1	Raman-Spektroskopie	36
3.1.1	Grundlagen	36
3.1.2	Anwendung im Rahmen der Arbeit	36
3.2	Elektronenstrahl-Mikroanalyse	39
3.2.1	Grundlagen	39
3.2.2	Anwendung im Rahmen der Arbeit	40
3.3	Röntgenbeugungsverfahren	41
3.3.1	Grundlagen	41
3.3.2	Anwendung im Rahmen der Arbeit	42
3.4	Weitere Analysen und Testverfahren	45
3.4.1	Iod-Azid-Reaktion	45
3.4.2	Oddy-Test	45
4	Simulation der Korrosion auf Metalloberflächen	47
4.1	Ziel und Durchführung der Experimente	47
4.2	Ergebnisse	53
4.2.1	Einfluss der relativen Luftfeuchte	53
4.2.2	Einfluss der Temperatur	66
4.2.3	Einfluss der Legierungszusammensetzung	67
4.2.4	Einfluss von Malachit, Cuprit und Tenorit auf der Metalloberfläche	89

4.2.5	Einfluss von Covellin und Chalkosin auf der Metalloberfläche	92
4.2.6	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls	95
4.3	Zusammenfassung	98
5	Experimente und Beobachtungen zur Stabilität von Kupfersulfiden	102
5.1	Motivation	102
5.2	Ziel und Durchführung der Experimente	106
5.3	Ergebnisse	108
5.4	Zusammenfassung	114
6	Vergleichende Untersuchungen an Kulturgütern	115
6.1	Ziel und Durchführung der Untersuchungen	115
6.2	Ergebnisse	116
6.2.1	Archäologisches Institut der Georg-August-Universität Göttingen	116
6.2.2	Archäologisches Museum Frankfurt	119
6.2.3	Lund University Historical Museum, Schweden	121
6.2.4	Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg	123
6.2.5	Archäologisches Museum Samos, Griechenland	123
6.2.6	Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig	124
6.2.7	Rautenstrauch-Joest-Museum Köln	124
6.2.8	Sammlung Hallwil des Schweizerischen Nationalmuseum Zürich	125
6.2.9	Tropenmuseum Amsterdam, Niederlande	127
6.2.10	Strandingsmuseum St. George Thorsminde, Dänemark	127
6.2.11	Australian Maritime Museum Fremantle, Australien	128
6.3	Identifikation von Schadstoffquellen	129
6.4	Zusammenfassung	134
7	Zusammenfassung und Fazit	150
8	Ausblick	158
9	Literaturverzeichnis	161
10	Abbildungsverzeichnis	171

11 Danksagung	172
12 Anhang	175
12.1 Verwendete Chemikalien und Materialien	175
12.2 Verwendete Geräte	176
12.3 Experimente an Metalloberflächen	177
12.4 Experimente an Pulverproben	203

1 Einleitung

Die Reaktionsfreudigkeit von Kupfer mit Schwefel war bereits im Altertum bekannt und manifestiert sich sogar im Namen Sulfur, welcher sich aus dem Sanskrit (skulbari) ableiten soll und mit der Bedeutung „Feind des Kupfers“ gleichgesetzt wird (Holleman et al 2016).

Bereits Spuren von Schwefel oder reduzierten Schwefelverbindungen in der Atmosphäre können auf Kupferoberflächen Korrosion verursachen, welche insbesondere in technischer und ästhetischer Hinsicht Probleme bereitet. Die Korrosion von Kupfer in Gegenwart von Schwefel und reduzierten Schwefelverbindungen in der Atmosphäre wird daher in der Literatur ausführlich behandelt. Allerdings beziehen sich die beschriebenen Untersuchungen in der Regel auf gleichmäßige Anlaufschichten. Beispielsweise untersuchen Franey et al (1982) und Braithwaite et al (2000) den Einfluss von relativer Luftfeuchte, Temperatur und der Partialdrücke von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff auf die Korrosionsrate bei der Bildung homogener Sulfidschichten auf Kupfer unter atmosphärischen Bedingungen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer speziellen Korrosionsform, welche an Kulturgütern in Museen und Sammlungen auftritt und welche in Restauratorenkreisen schon seit Jahrzehnten unter der Bezeichnung „Schwarze Flecken“¹ bekannt ist. Der Begriff „Schwarze Flecken“ bezieht sich auf eine inhomogene, oft fleckige Korrosionserscheinung, welche sich insbesondere durch eine auffällige Morphologie der Korrosionsprodukte von kompakten und gleichmäßigen Korrosionsschichten unterscheidet. Eine genaue Definition dieser speziellen Korrosionsform ist allerdings, auch aufgrund der derzeit unzureichenden Informationen zu deren Entstehung und Zusammensetzung, nicht gegeben.

Bisherige Forschungsprojekte zu dem Thema konnten noch keine ausreichenden Informationen zu den Ursachen der speziellen Ausprägung der Korrosionsprodukte und deren Stabilität liefern. Insbesondere der Einfluss von äußeren Parametern wie relative Luftfeuchte, Temperatur und verantwortliche Schadstoffe, wie auch der Einfluss von Materialzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der korrodierenden Objekte auf den Korrosionsprozess sind noch nicht ausreichend erforscht.

¹Die Bezeichnung „Schwarze Flecken“ wird aufgrund ihrer Geläufigkeit im Rahmen dieser Arbeit verwendet, auch wenn sie das Phänomen nur unzureichend beschreibt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, durch eine Kombination von Untersuchungen an betroffenen Objekten und einer Simulation der Korrosionsprozesse in Laborexperimenten genauere Informationen zu gewinnen. Ein besseres Verständnis der Korrosionsprozesse und entstehender Produkte soll es ermöglichen, ein Auftreten der Korrosion und die damit verbundenen Schäden an Kulturgütern in Sammlungen zu verhindern bzw. Strategien zum Umgang mit bereits betroffenen Objekten zu entwickeln.

2 Literaturübersicht

Zu dem Korrosionsphänomen „Schwarze Flecken“ finden sich in der Literatur aus dem Bereich der Konservierungsforschung und Restaurierung zahlreiche Beiträge, allerdings handelt es sich hierbei in der Regel um die Beschreibung von Fallbeispielen an einzelnen Objekten oder kleineren Objektgruppen. Die Publikationen behandeln vorrangig mögliche Schadstoffquellen und die Identifikation der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte. Systematische Untersuchungen zum Korrosionsprozess und der Stabilität der entstehenden Produkte liegen bisher nicht vor. Beim Vergleich einzelner Arbeiten fallen widersprüchliche Beobachtungen und Schlussfolgerungen auf.

Neben mehreren Projekten im British Museum war die bisher umfangreichste Arbeit die Diplomarbeit von Maja Weichert (2002) an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse aus bisherigen Publikationen zusammengefasst und diskutiert.

2.1 Entdeckung der „Schwarzen Flecken“

In den 1970er Jahren wurden „Schwarze Flecken“ von Helge Brinch Madsen auf prähistorischen Objekten im Dänischen Nationalmuseum wiederentdeckt. Brinch Madsen (1985) selbst nennt G. Rosenberg als ursprünglichen Entdecker, der die Korrosionsform schon 1913 beschrieb.

Da ihr Erscheinungsbild und insbesondere das fleckige Auftreten stark an Schimmelpilzkolonien erinnert, ein Angriff atmosphärischer Schadstoffe hingegen eine regelmäßige flächige Korrosion erwarten lässt, bestand zunächst der Verdacht, dass ein Mikroorganismus bei der Bildung der Flecken eine Rolle spielen könne. Obwohl es möglich war kupfertolerante Schimmelpilze aus der Familie Cladosporium in einer Probe „Schwarzer Flecken“ nachzuweisen, konnte deren tatsächlicher Beitrag zum Korrosionsphänomen nie nachgewiesen werden. (Brinch Madsen, Hjelm-Hansen 1982) Auch war der Nachweis eines aktiven Schimmelpilzes an Korrosionsproben anderer betroffener Objekte nicht reproduzierbar (Eggert, Sobottka-Braun 1999). Smith und Clark (2002) vermuten sogar, dass die stark antibakterielle Wirkung von Kupferionen Kupferpigmente vor einem Angriff durch biogenen Schwefelwasserstoff schützt². Allerdings führten erste Präsentationen der Korrosionsproblematik

²Im Gegensatz hierzu vermuten sie ein Wachstum von Bakterien, welche unter Freiset-

auf Tagungen dazu, dass viele Restauratoren gleichzeitig „Schwarze Flecken“ suchten und entdeckten und somit der Eindruck entstand, eine Art Epidemie ziehe durch die Sammlungen Europas (Oddy, Meeks 1982). Brinch Madsen beschreibt bereits 1985 Fälle in Skandinavien, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Griechenland und den USA. In den USA wurde das Korrosionsphänomen ebenfalls bereits in den 1970er Jahren unter dem Namen „Baltimore Fuzzies“³ und „Brown Fuzzies“ diskutiert (Chase 1977). Nach einer unveröffentlichten Studie in den USA im Jahr 1988 haben 17 von 23 Restauratoren in ihren Sammlungen „Schwarze Flecken“ beobachten können, was die Häufigkeit des Phänomens unterstreicht (Sease 1994).

2.2 Morphologie und Farbe der Korrosionsprodukte

Die auffällige Morphologie der Korrosionsausblühungen ist das eigentliche Charakteristikum „Schwarzer Flecken“ und unterscheidet diese von kompakten, flächigen Korrosionsschichten aus Kupfersulfiden, welche beispielsweise auf Kupferlegierungen während einer Lagerung in anaeroben Bodenverhältnissen entstehen können. Allgemein weisen sie einen nur losen Zusammenhalt auf und können schon bei leichter Berührung abgerieben werden. Häufig heben sie sich weit von der korrodierenden Oberfläche ab.

Das makroskopische Erscheinungsbild der Produkte wird in der Literatur vielfach durch Vergleiche mit Fliegendreck (Brinch Madsen 1977), Büscheln, Bäumchen (Brinch Madsen 1979, 1985, Weichert 2002), Blumenkohl (Daniels, Meeks 1988; Green 1992; Green 1992c; Green 1992d; Weichert 2002, Wang 2007), Schimmelpilzkolonien (Brinch Madsen 1977; Ramdohr, Strunz 1978; Ramdohr 1980) oder Rußablagerungen (Daniels 1981; Green 1992; Eggert, Sobottka-Braun 1999) umschrieben. Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen lassen längliche schwarze Kristalle (Sease 1994), nadel- (Green 1992) und plättchenförmige (Daniels, Meeks 1988; Green 1992) Einheiten oder dendritische Formen (Lie, Scheifler 1982; Daniels 1995; Weichert 2002) erkennen. Eggert und Sobottka-Braun (1999) hingegen konnten die einzelnen Einheiten mikroskopisch nicht auflösen – der Aufbau erinnerte an

zung von Schwefelwasserstoff schwefelhaltige Aminosäuren aufschließen, als Ursache für die Reaktion von Bleiweißpigmenten und eine damit verbundene Verdunklung.

³Nach Sease (1994) leitet sich die Bezeichnung von dem Umstand ab, dass die Korrosionsform in den USA erstmals in Baltimore beobachtet wurde. In Analogie hierzu beschreibt sie eine morphologisch ähnliche Form von Silbersulfidausblühungen auf Silberobjekten unter der Bezeichnung „Black Fuzzies“.

ein Fraktal.

Trotz der geläufigen Bezeichnung „Schwarze Flecken“ werden auch braune, graue, bläulich, grünlich oder metallisch schillernde und irisierende Formen dem Korrosionsphänomen zugeordnet (Weichert 2002).

Ungeklärt ist der Zusammenhang von Morphologie und Farbe der Korrosionsprodukte, wie auch ein Zusammenhang dieser Eigenschaften mit den Wachstumsbedingungen der Korrosion. Widersprüchliche Publikationen geben hierzu bislang keine fundierten Informationen. So beschreibt beispielsweise Green (1992) braune blumenkohlartige Formen und schwarze plättchenförmige Produkte, wohingegen Daniels und Meeks (1994) plättchenförmige Kristallformen an braunen Produkten und schwarze blumenkohlartig buckelige Ausblühungen nennen. Bei rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen stellen Lie und Scheifler (1982) fest, dass Kristalle mit Durchmessern unter $0,7 \mu\text{m}$ braun, größere schwarz erscheinen. Weichert et al (2004) machen eine gegensätzliche Beobachtung: die kleinsten Einheiten schwarzer Produkte erscheinen bei ihrer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung kleiner als solche an braunen Ausblühungen. Allerdings deutet auch die Beobachtung von Weichert (2002), dass die Farbe der Korrosionsprodukte beim Verreiben relativ einheitlich dunkel bis schwarz wird, auf einen Zusammenhang zwischen Morphologie und Farbe hin.

Produkte aus Laborexperimenten zur Synthese „Schwarzer Flecken“ werden oft nicht ausreichend beschrieben. Lie und Scheifler (1982) konnten lediglich den natürlich gewachsenen Produkten ähnliche Morphologien in abweichender Farbe und chemischer Zusammensetzung erzeugen. Auch Weichert (2002) betont, dass die im Labor gezüchteten Korrosionsprodukte selten auch nur annähernd die charakteristische Morphologie „Schwarzer Flecken“ aufweisen. In der Regel handele es sich um flächige Korrosionsschichten, welche auch grüne und weiße Produkte enthalten. Nur selten konnten Produkte mit stärker verzweigter Morphologie erzeugt werden. Auf Objekten fände sich eindeutig eine größere Vielfalt an Farben und Formen. Die Beobachtung, dass im Labor gezüchtete Flecken ein anderes Erscheinungsbild als natürlich gewachsene Produkte und eine abweichende chemische Zusammensetzung zeigen, könnte darauf hindeuten, dass Korrosionsbedingungen wie Temperatur, relative Luftfeuchte, Schadstoffkonzentration und auch Expositionsdauer einen bedeutenden Einfluss haben – häufig wurden Laborexperimente unter extremen Bedingungen, wie beispielsweise 100 % relativer Luftfeuchte oder

erhöhter Temperatur durchgeführt, um möglichst schnell ausreichend Korrosion für Materialanalysen zu erzeugen. Der Einfluss der genannten Faktoren ist somit nicht bekannt, da die Erzeugung „Schwarzer Flecken“ in ihrer typischen Form im Labor bisher nicht möglich war. Allerdings finden sich in der Arbeit von Weichert (2002) Hinweise, dass die Lagerungsbedingungen der Objekte Einfluss auf das Erscheinungsbild der Ausblühungen haben. Sie beschreibt die „Schwarzen Flecken“ an marinen Objekten durchweg als pudrig blauschwarz, oft flächig auftretend, wohingegen Ausblühungen auf archäologischen Objekten aus aerober Bodenlagerung mit unterschiedlichen Farben – schwarz, braun, metallisch glitzernd bis irisierend – und einer größeren Formenvielfalt beschrieben werden. Chase (1977) weist darauf hin, dass die dendritischen Ausblühungen an Objekten auftraten, welche über 30 Jahre nicht gehandhabt wurden und dies ein entscheidender Faktor bei der Ausbildung der auffälligen Morphologie sein könnte.

2.3 Betroffene Materialien

„Schwarze Flecken“ werden auf Objekten unterschiedlicher Datierung, Provenienz und Materialzusammensetzung beschrieben.

Neben den zuerst entdeckten Fällen an archäologischen Objekten (Brinch Madsen 1977, 1978, 1985; Weisser 1977; Daniels 1982; Brinch Madsen, Hjelm-Hansen 1982; Oddy, Meeks 1982; Weichert 2002) werden Fälle an ethnologischen Objekten aus dem späten 19. Jahrhundert und ohne nähere Datierung (Weisser 1977; Daniels 1981; Sease 1994; Sease et al 1997; Lee 1997; Robinet 2001; Frankenhauser 1999) sowie an Bronzen aus der Renaissancezeit (Weisser 1977) beschrieben. Nach Lee (1997) waren zur Zeit ihrer Untersuchungen 29 % der Objekte der Ägyptischen Sammlung des British Museum betroffen. Auch an Objekten aus Schiffswracks (Eggert 1994; Weichert 2002) und Metallpartikeln im Papier eines viktorianischen Fotoalbums (Daniels, Meeks 1988) werden „Schwarze Flecken“ dokumentiert. Kunsthandwerkliche Objekte können ebenfalls betroffen sein (Green 1992c; Wang 2007). Auch auf Gemälden auf Kupferplatten aus dem 20. Jahrhundert wurden vergleichbare Ausblühungen beobachtet (Salvado et al 2003). An modernen Legierungen, welche in Vitrinen lagern, treten „Schwarze Flecken“ ebenfalls auf (Daniels 1995; Eggert, Sobottka-Braun 1999). Ähnliche Phänomene werden vereinzelt in der technischen Literatur berichtet. Fukuda et al (1973) beschreiben Kupfersulfide in Form dendritischer Gebilde, welche unter Einwirkung von

Schwefelwasserstoff aus Kupferkabeln durch deren Kunststoffummantelung wachsen und hierdurch zu Kurzschlüssen führen können. Barrows (1927) beschreibt punktuell auftretende dendritische Ausblühungen auf Kupferwerkstoffen mit schwefelhaltiger Patina und darüberliegender Lackierung. Auch das Wachstum der schwarzen dendritischen Ausblühungen an Metallpartikeln in Papier wurde schon von Rubin und Rubin (1938) beobachtet und auf die Bildung von Sulfiden und Oxiden an kleinsten Partikeln aus Kupfer oder Kupferlegierungen aus dem Herstellungsprozess zurückgeführt.

Die betroffenen Objekte waren vor der Ausstellung bzw. Lagerung im Museum unterschiedlichsten Einflüssen ausgesetzt – Funde aus aeroben (Weichert 2002) und anaeroben Bodenlagerungen (Brinch Madsen 1977) bzw. marine Funde (Eggert 1994; Weichert 2002) werden genannt, wohingegen ethnologische, kunsthandwerkliche und moderne Objekte keiner Lagerung im Boden ausgesetzt waren.

Die genaue Zusammensetzung der betroffenen Werkstoffe wird in vielen Fällen ohne Angabe von Analysen lediglich aufgrund der Farbe von Metall und Korrosionsschichten als „Bronze“ oder „Messing“ bezeichnet (Brinch Madsen 1977; Oddy, Meeks 1982; Green 1992; Eggert 1994; Lee 1996; Frankenhauser 1999; Weichert 2002). Weichert (2002) beschreibt „Schwarze Flecken“ an marinen Funden aus Kupfer, Messing und „Pewter“, einer zinnreichen Legierung mit Kupfergehalten zwischen 0,5 und 1,8 %. Eggert et al (1999) dokumentieren „Schwarze Flecken“ auf Schwefel in einer archäologischen Goldlegierung. Green (1992c) beschreibt eine betroffene vergoldete Kupfertafel. Eggert et al (2004) finden „Schwarze Flecken“ auf einem Kupfer-nugget einer mineralogischen Sammlung. Daniels und Meeks (1988) weisen an betroffenen Metallpartikeln in Papier die Elemente Kupfer und Zink nach. Eggert (1994) nennt einen modernen Kupfernagel und einen Bronzedraht. Im Field Museum in Chicago wurden ethnologische Objekte untersucht, welche teils starke Ausblühungen von sulfidischen Korrosionsprodukten aufwiesen. Hierbei zeigte sich, dass 97 % aller Silberobjekte, 48 % der Kupferobjekte und 6 % der Messingobjekte aus insgesamt 3 Vitrinen betroffen waren. Objekte aus einer Kupfer-Nickel-Legierung („Paktung“) und einer speziellen Kupfer-Zink-Legierung („Tutenaque“) waren hingegen nicht betroffen. Auch hier wurden die Legierungen anhand der Farbe des Metalls zugeordnet, lediglich eine kleine Anzahl der Silberobjekte wurde mittels EDX-Analysen näher untersucht, wobei sich Silbergehalte zwischen 50 und 100 % fanden, der

Legierungspartner war meist Kupfer. Die Korrosionsausblühungen auf den Silberobjekten haben morphologisch einige Ähnlichkeit mit den hier behandelten „Schwarzen Flecken“ und es wird von einem Zusammenhang zwischen den Korrosionsphänomenen ausgegangen. Allerdings wurden die Ausblühungen auf Silberobjekten mittels Röntgenbeugungsexperimenten als Acanthit (Ag_2S) identifiziert und werden aus diesem Grund nicht näher betrachtet. (Chase 1977, Sease 1994, Sease et al 1997, Raquet et al 2017).

Brinch Madsen (1979) beschreibt erstmals die Simulation fleckiger sulfidischer Korrosion auf modernen Kupferplatten im Laborexperiment. Lie und Scheifler (1982) beschreiben die Bewitterung von Zinn-, Zink- und Bleihaltigen Kupferlegierungen in Gegenwart von Schwefelwasserstoff bei 50 % relativer Luftfeuchte. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass zinkhaltige Legierungen deutlich korrosionsanfälliger seien als zinnhaltige Legierungen. Werden vor der Bewitterung Chloride oder Sulfate auf der Metalloberfläche erzeugt, werden diese ebenfalls stärker angegriffen, wohingegen Oxidschichten schützend wirken. Weichert (2002, Weichert et al 2004) konnte in 12-20-wöchigen Laborversuchen Kupfersulfid als Korrosion auf reinem Kupfer sowie verschiedenen Kupferlegierungen mit Kupfergehalten von bis zu 1 % in Gegenwart von Schwefel oder Schwefelwasserstoff bei 100 % relativer Luftfeuchte erzeugen. Es zeigte sich hierbei eine grobe Tendenz, dass mit steigendem Kupfergehalt in der Legierung die Korrosionsrate zunahm. Genauere Aussagen über den Einfluss der Legierungszusammensetzung waren jedoch nicht möglich. Es muss zudem betont werden, dass die im Labor erzeugten Korrosionsformen der genannten Arbeiten nur wenig Ähnlichkeit mit der typischen Morphologie natürlich gewachsener „Schwarzer Flecken“ aufwiesen und somit keine sicheren Rückschlüsse auf den natürlichen Korrosionsprozess erlauben.

Allgemein wird das Auftreten „Schwarzer Flecken“ auf korrodierten und nicht korrodierten Metalloberflächen beschrieben, wobei meist nicht darauf eingegangen wird, ob die „Schwarzen Flecken“ auf bereits bestehenden Korrosionsschichten oder auf Stellen mit freiliegender Metalloberfläche wachsen. (Brinch Madsen 1977, 1978 und 1985; Brinch Madsen und Hjelm-Hansen 1982, Weichert 2002) Nach Brinch Madsen (1977) befanden sich seine untersuchten Objekte bei der Bergung in einem sehr guten Erhaltungszustand mit wenigen Korrosionsprodukten, welche er ohne Angabe einer Analyse als Oxide und basische Kupfersalze bezeichnet. Green (1992) beschreibt betref-

fene archäologische Objekte, welche zuvor eine grüne Patina aufwiesen. Oddy und Meeks (1982) untersuchten einen „Schwarzen Fleck“ auf einer Kupfer- und Chlor-haltigen Korrosionsschicht auf einer römischen Kupferlegierung. Nach Franey et al (1982) kann ein natürlich gebildeter homogener Oxidfilm mit wenigen nm Dicke bei relativen Luftfeuchten unter 20 % vor Sulfidierung schützen. Es ist allerdings fraglich, ob auf historischen Objekten von homogenen Oxidschichten ausgegangen werden kann. Archäologische Objekte haben oft sehr inhomogene, dickere Korrosionsschichten, welche durch fortschreitende Korrosionsprozesse auch nach der Ausgrabung Risse und Defekte aufweisen können. Auch Reinigungsmaßnahmen und Handhabung von Objekten können Defekte in vorhandenen Oxidschichten verursachen.

In mineralogischen Sammlungen treten auf Kupferminerale ebenfalls Ausblühungen als sekundäre Korrosionsprodukte bzw. Umwandlungsprodukte auf, welche erstmals von Eggert und Sobottka-Braun (1999) mit den „Schwarzen Flecken“ an Metallobjekten in Verbindung gebracht wurden. Hierbei muss man unterscheiden zwischen schwefelfreien Mineralien, welche durch die Reaktion mit Schadstoffen aus der Atmosphäre „Schwarze Flecken“ bilden und sulfidischen Mineralien, welche durch Umkristallisation bzw. Umwandlungsreaktionen entsprechende oberflächliche Veränderungen zeigen können. Blum nennt bereits 1863 Chalkosinkristalle in baum- und staudenartigen Gruppierungen auf Chalkopyrit- und Bornitminerale, welche bereits in Erzlagerstätten auftreten. Jedoch auch in mineralogischen Sammlungen wird beobachtet, dass Chalkosin und Digenit als Mineralien wie auch in polierten Querschliffen schnell anlaufen und hierbei einen schimmelartigen, pulvrigen, braunen oder schwarzen Überzug aus Covellin bilden (Ramdohr 1980, Rösler 1979, Klockmann 1922). Eggert und Sobottka-Braun (1999), Weichert (2002) und Eggert et al (2004) beschreiben typische Ausblühungen auf den Mineralien Chalkosin (Cu_2S), Bornit (Cu_5FeS_4), Aldogonit (Cu_6As), Domeykit (Cu_3As) und Renierit ($(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_4(\text{Ge}, \text{As})_2\text{S}_{16}$) in Gegenwart von elementarem Schwefel und auf Covellin (CuS) und Tennantit ($\text{Cu}_{12}[\text{S}(\text{AsS}_3)_4]$) ohne den äußeren Einfluss von Schadstoffen.

White (2006) beschreibt die Reaktion von Malachitpigmenten zu Kupfersulfiden durch den Kontakt zu Cadmiumsulfidpigmenten. Ebenfalls vor dem Hintergrund der Problematik der Schwarzfärbung von Pigmenten auf historischen Kulturgütern weisen Smith und Clark (2002) eine schnelle Reaktion von Malachit, Azurit und basischem Kupferacetat (Verdigris) zu Covellin in

Gegenwart von Schwefelwasserstoff nach. Allerdings wird in Bezug auf die Kupfersulfide, welche als Reaktionsprodukte von Kupferpigmenten entstehen, keine für „Schwarze Flecken“ typische Morphologie beschrieben.

Weichert (2002) konnte im Laborexperiment durch die Bewitterung in Gegenwart von 4 ppm Schwefelwasserstoff innerhalb von 3 Monaten Korrosionsschichten auf Cuprit, Malachit, Chalkosin und Covellin erzeugen, welche zwar natürlich gewachsenen „Schwarzen Flecken“ ähnlich waren, jedoch deutlich fester auf den korrodierten Oberflächen hafteten. Am stärksten betroffen waren hierbei Cuprit und Chalkosin, während Covellin und Malachit weniger angegriffen wurden. Nach Oddy und Meeks (1982) und Daniels (1982) bildet sich im Laborexperiment Kupfersulfid auf basischem Kupfercarbonat und Kupfer(I)-chlorid in Gegenwart geringer Mengen Schwefelwasserstoff in der Gasphase, ob es sich hierbei um die typische Korrosionsform „Schwarzer Flecken“ handelt, wird allerdings nicht erörtert. Allgemein erwähnen sie, dass sich „Schwarze Flecken“ auf Objekten häufig in Bereichen mit typisch hellgrüner chloridhaltiger Korrosion befinden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Korrosionsform der „Schwarzen Flecken“ auf Kupfer und verschiedenen Kupferlegierungen mit Kupfergehalten von bis unter 1 % auftreten können. Auch auf Kupferverbindungen in Form von Korrosionsprodukten, Pigmenten und Mineralien wurden sie bereits mehrfach dokumentiert. Provenienz, frühere Lagerung und Alter des Objektes scheinen hierbei nicht ausschlaggebend zu sein.

Nicht ausreichend geklärt ist jedoch die Frage, ob bestimmte Legierungen oder Kupferverbindungen besonders anfällig sind oder bei speziellen klimatischen Bedingungen eine besondere Neigung zur Bildung „Schwarzer Flecken“ zeigen. Hinzu kommt die Frage, ob die Zusammensetzung des korrodierenden Objektes einen Einfluss auf Morphologie und chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte hat.

2.4 Chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte

Brinch Madsen identifizierte im Rahmen der ersten Analysen durch Röntgenbeugungsexperimente 1977 „Schwarze Flecken“ als Covellin. Auch Eggert (2006) konnte an schwarzen Flecken auf einer Fibel Covellin nachweisen. Weichert (2002) identifizierte „Schwarze Flecken“ auf marinen Fundstücken ebenfalls mehrfach als Covellin und fand in einem Fall Chalkosin. Proben von Objekten aus aerober Bodenlagerung wurden in einem Fall ebenfalls als Co-

vellin identifiziert, in einem Fall als Mischung aus Covellin und Chalkosin, 6 weitere Proben erwiesen sich als amorph und eine Probe enthielt als bis dahin einziges Beispiel das basische Kupfersulfat Antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$). Wang (2007) konnte in einem weiteren Fall die Sulfate Antlerit und Chalkanthit ($\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) im Bereich „Schwarzer Flecken“ nachweisen. Scott (2002) konnte neben amorphen Sulfiden Namuwit ($(\text{Zn}, \text{Cu})_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in „Schwarzen Flecken“ nachweisen. Auch Eggert et al (1999) identifizierten „Schwarze Flecken“ an einem Goldobjekt als Covellin und fanden auf diesem zudem das Kupfersulfat Chalkanthit als Korrosionsprodukt. Eggert und Sobottka-Braun (1999) wiesen durch Röntgenbeugungsexperimente an „Schwarzen Flecken“ auf Bronzefunden vom Schiffswrack der Mahdia unter Vorbehalt Digenit (Cu_9S_5) nach. Weitere Analysen identifizierten Chalkosin, teilweise in Kombination mit Djurleit ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$), in braunen bis schwarzen Proben mit dendritischen Formen (Lie, Scheifler 1982). Green (1992) identifizierte an archäologischen Objekten schwarze plättchenförmige Ausblühungen als eine Mischung von Digenit und Chalkosin und braune Ausblühungen mit blumenkohlartigen Formen als Digenit. Lee (1996) analysierte 18 Objekte mit „Schwarzen Flecken“ und konnte an 5 Proben schwarzer und brauner Ausblühungen Djurleit nachweisen, an einer schwarzen Ausblühung Djurleit in einer Mischung mit Covellin, an einer weiteren schwarzen Probe Digenit. Proben von 15 schwarzen bis braunschwarzen Produkten erwiesen sich als amorph, 2 Proben wurden unter Vorbehalt als Spionkopit ($\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$) oder Yarrowit (Cu_9S_8) identifiziert und eine Probe von einem marinen Objekt enthielt Geerit (Cu_8S_5), wobei unklar bleibt, ob es sich hierbei um Korrosion handelt, welche schon während der Bodenlagerung oder erst im Museum entstanden ist. Der erste verlässliche Nachweis von Yarrowit an „Schwarzen Flecken“ gelang Lee (1997).

Hjelm Hansen (1984) verglich sulfidische Korrosionsprodukte in gleichmäßigen dichten Schichten, welche während einer anaeroben Bodenlagerung auf Objekten gewachsen waren mit den „Schwarzen Flecken“ auf Objekten, welche bereits Brinch Madsen (1977) untersuchte und solchen, welche im Labor in Gegenwart von 4 ppm Schwefelwasserstoff bei 100 % relativer Luftfeuchte über 4 Wochen gezüchtet wurden: Im Gegensatz zum Covellin in der im Museum gewachsenen Korrosion findet sich in solcher, welche im Labor gezüchtet wurde Covellin in einer Mischung mit Brochantit ($\text{Cu}_4[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)]$). Auch Weichert (2002, Weichert et al 2004) erhielt in Laborexperimenten

Mischungen von Covellin bzw. amorphen Sulfiden mit den Oxiden Tenorit (CuO) und Cuprit (Cu_2O) oder den Sulfaten Brochantit und Schulenbergit ($(\text{Cu, Zn})_7(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) auf zinkhaltiger Kupferlegierung). Lie und Scheifler (1982) erhielten in Laborexperimenten Flecken aus blauem Covellin und grauem Djurleit.

Allgemein stellen Eggert et al (2004) fest, dass sich untersuchte Proben mehrfach als röntgenamorph erwiesen (Green 1992d; Lee 1997; Daniels 1982, Daniels und Meeks 1994). Aufgrund der Tatsache, dass in vier originalen Proben neben Sulfiden auch die Sulfate Antlerit, Chalcantit und Namuwit nachgewiesen wurden (Eggert et al 1999, Weichert 2002; Scott 2002, Wang 2007) wird spekuliert, dass es sich bei diesen amorphen Phasen um Zwischenstufen eines Oxidationsprozesses vom Sulfid zum Sulfat handeln könne und sich „Schwarze Flecken“ auf Objekten langfristig in stabilere Sulfate umwandeln. Iod-Azid-Tests an amorphen Proben aus der Arbeit von Weichert (2002) waren durchweg positiv, so dass zumindest ein Teil der jeweiligen Probe nachweislich aus reduzierten Schwefelverbindungen bestand. Die übrigen Nachweise von Sulfaten fanden durchweg an Korrosionsproben aus Laborexperimenten statt, was darauf hindeutet, dass für eine Oxidation zum Sulfat erhöhte Temperatur und/oder extreme Werte von relativer Feuchtigkeit notwendig sind und die sulfidischen Korrosionsprodukte unter museumsüblichen Klimabedingungen stabil sind.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch bisherige Analysen die Kupfersulfide Covellin, Digenit, Yarrowit, Djurleit und Chalkosin in „Schwarzen Flecken“ nachgewiesen werden konnten. Vier Einzelfälle enthielten zudem auch die Kupfersulfate Chalcantit, Antlerit oder Namuwit. Die chemische Zusammensetzung der „Schwarzen Flecken“ scheint sich nach den vorliegenden Publikationen nicht maßgeblich von dichten schwarzen Sulfidschichten zu unterscheiden, welche während einer anaeroben Bodenlagerung entstehen können. In solchen Korrosionsschichten konnten ebenfalls Kupfersulfide mit einer Stöchiometrie von Covellin bis Chalkosin nachgewiesen werden (Duncan, Ganiaris 1987, Nord et al 1992, Scott 2002).

Eine systematische Aussage über die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte und deren Zusammenhang mit den Korrosionsbedingungen und ihrem Erscheinungsbild ist jedoch nicht möglich, da keine ausreichend systematischen Objektanalysen zur Verfügung stehen und eine Simulation der Korrosion im Labor bislang nicht möglich war. Es bleibt zudem

unklar unter welchen Bedingungen die primär gebildeten Kupfersulfide im Rahmen einer Lagerung oder Ausstellung im Museum stabil sind.

Da die bekannten Kupfersulfide teils sehr ähnliche Kristallstrukturen aufweisen und somit sehr ähnliche Röntgendiffraktogramme liefern, ist es zudem möglich, dass einzelne Produkte bei der Auswertung von Analysen übersehen wurden (Lee 1996). Erschwerend kommt auch hinzu, dass von Objekten oft nur sehr wenig Material als Probe entnommen werden kann und dieses mit anderen Korrosionsprodukten aus umliegenden Schichten sowie Resten von Verschmutzungen verunreinigt sein kann.

2.5 Mögliche Ursachen der Korrosion an Kulturgütern

Nachdem man nachgewiesen hatte, dass es sich bei den Korrosionsprodukten um Kupfersulfide handelt, wurde zunächst Schwefelwasserstoff als Ursache verdächtigt, allerdings kommen auch andere reduzierte gasförmige Schwefelverbindungen wie Carbonylsulfid (COS)⁴, Kohlenstoffdisulfid (CS_2), Dimethylsulfid (CH_3SCH_3) oder Dimethyldisulfid (CH_3SSCH_3) (Brinch Madsen 1979, Graedel et al 1981, Brimblecombe 1992; Lee and Thickett 2004) als Schadstoffe in Frage. Auch elementarer Schwefel in der Gasphase wurde mittlerweile als Ursache identifiziert. Die Bildung von Cu_2S und Cu_2O auf Kupfer durch 0,5 % SO_2 in der Atmosphäre bei 75 % relativer Luftfeuchte und 25 °C wird ebenfalls beschrieben (Chawla und Payer 1990), wurde jedoch in Bezug auf die Entstehung „Schwarzer Flecken“ noch nicht diskutiert.

Reduzierte Schwefelverbindungen mit industriellem wie auch biogenem Ursprung kommen überall in der Atmosphäre vor. Carbonylsulfid befindet sich in gleichmäßiger Verteilung in der Atmosphäre, wohingegen Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdisulfid und Dimethylsulfid in Städten deutlich höher konzentriert vorkommen als in entlegenen Gegenden (Brinch Madsen 1979, Graedel et al 1981). Allerdings kann die allgemeine Luftverschmutzung nicht die Ursache für die beschriebene Korrosion sein, da diese nur in Einzelfällen und nicht speziell in industriellen Gebieten auftritt. Auch durch menschliche Ausdünstungen freigesetzter Schwefelwasserstoff und Dimethylsulfid scheinen als Ursache keine bedeutende Rolle zu spielen (Brimblecombe

⁴Nach Graedel et al (1981) entspricht die Korrosionsrate an Kupfer in Gegenwart von COS bei 20 °C und 80 % relativer Luftfeuchte der Korrosionsrate bei gleichen Bedingungen in Gegenwart von H_2S . In feuchter Luft bildet das im trockenen Zustand nicht korrosive COS durch die Reaktion mit Wasser das korrosive H_2S und CO_2 und spielt daher in der Praxis eine bedeutende Rolle bei der atmosphärischen Korrosion.

et al 1992). Im British Museum beispielsweise bildete sich die Korrosion nur in einzelnen Vitrinen, obwohl sich diese vom Aufbau nicht von anderen Vitrinen im gleichen Raum unterschieden (Green 1992).

Mit verschiedenen Herangehensweisen wurde daher versucht, die verantwortlichen Schadstoffquellen zu identifizieren: Häufig wurden polierte Silber- oder Kupfercoupons an verschiedenen Stellen in Vitrinen und Ausstellungsräumen ausgelegt, welche in Gegenwart von reduzierten Schwefelverbindungen oder Schwefel in der Gasphase dunkel anlaufen und somit einen Anhaltspunkt liefern, wo die Schadstoffkonzentration am höchsten ist (Sease 1994; Sease et al 1997). Verdächtige Materialien wurden mit einem Silber- oder Kupfercoupon dicht verpackt, um zu testen, ob diese die Korrosion am Metall verursachen (Werner 1972; Daniels, Meeks 1988; Eggert, Sobottka-Braun 1999). Der unter Restauratoren bekannte Oddy-Test (Oddy 1973, Robinet und Thickett 2003, Korenberg et al 2018), welcher zur Prüfung von Vitrinen- und Konservierungsmaterialien empfohlen wird, gibt als standardisiertes Verfahren ebenfalls die Möglichkeit die Freisetzung korrosiver Schadstoffe aus einem Material festzustellen. Als schnellere Möglichkeit, verdächtige Materialien auf Sulfide zu testen, wird der Iod-Azid-Test genannt (Green 1992b), welcher allerdings keine Auskunft darüber gibt, wie leicht Materialien entsprechende Schadstoffe in die Gasphase freisetzen (Jander und Blasius 1970, Lee und Thickett 2004). Versuche, Schwefelwasserstoff in Vitrinen und Ausstellungsräumen direkt nachzuweisen, blieben erfolglos (Brinch Madsen 1979, Weichert 2002). Allerdings können schon sehr geringe Konzentrationen unterhalb der genannten Nachweisgrenze von 0,1 ppm Korrosion verursachen (Brinch Madsen 1979). Bei einer Innenraumatmosfera wird in Gegenwart von 28,6 ppb H_2S ein rasches Anlaufen von Kupfer beschrieben, erst bei 1,7 ppb H_2S findet keine Korrosion mehr statt (Meyer, Pietsch 1974: 1227ff). Nach Oddy und Bradley (1989) werden im British Museum seit den 1970er Jahren Materialien wie Hölzer, Textilien und Kunststoffe, welche im Vitrinenbau eingesetzt werden, routinemäßig auf schwefelhaltige Ausgasungen getestet. Hierbei konnte in vielen Fällen die Freisetzung von schwefelhaltigen Schadstoffen beobachtet werden. Dieses Problem habe an Bedeutung gewonnen, da die zuvor bevorzugten natürlichen Materialien wie Holz, Metall, Glas und tierischer Leim zunehmend durch synthetische Stoffe mit oft unbekannter Zusammensetzung verdrängt würden. Diese Beobachtung macht klar, dass es nicht Ziel oder Anspruch dieser Arbeit sein kann, eine vollständige

Liste von Materialien zusammenzustellen, welche entsprechende Schadstoffe freisetzen. In Museen und Sammlungen verwendete Materialien sollten routinemäßig getestet werden, zumal sich die Auswahl an Materialien zur Verwendung in Vitrinen, Ausstellungen, Depots wie auch zur Restaurierung von Objekten ständig erneuert bzw. erweitert.

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung bisher identifizierter Schadstoffquellen bzw. Schadstoffe gegeben: Schon Brinch Madsen (1977) fällt auf, dass die „Schwarzen Flecken“ häufig an Objekten in Vitrinen beobachtet werden können, in welchen auch Holz aus anaeroben Fundumständen ausgestellt ist. Er verdächtigt bereits die Produktion von Schwefelwasserstoff durch anaerob lebende Mikroorganismen als Ursache (Brinch Madsen 1979). Der Zusammenhang, dass sulfatreduzierende Mikroorganismen⁵ in anaeroben Bodenverhältnissen zur Ansammlung großer Mengen von Sulfiden und elementarem Schwefel in porösen Objekten wie beispielsweise Nassholz führen können, welche dann wiederum im Museum als Schadstoffquelle fungieren, wurde bald erkannt: Green (1992, 1992b, 1994) konnte in zwei niedriggebrannten Keramiken aus anaeroben Fundumständen, welche in einer Vitrine mit betroffenen Bronzen ausgestellt waren, über 2 % Schwefel in reduzierter oder elementarer Form identifizieren. Beide Keramiken wurden separat mit einem Silber- und Kupfercoupon verpackt und verursachten an diesen ein starkes Anlaufen. Lee (1995) testet auf gleiche Weise die korrosive Wirkung mehrerer eisenzeitlicher Objekte, welche aus dem Flussschlamm der Themse geborgen wurden, und stellt fest, dass auch diese Korrosion an Silber- und Kupfercoupons verursachen. Eggert und Sobottka-Braun (1999) weisen durch EDX Analysen 2 % Schwefel im Holz des Mahdia Schiffswracks nach. Auch sie beobachten, dass die stärksten Korrosionserscheinungen an Bronzen auftreten, welche mit solchen Hölzern in einer Vitrine ausgestellt wurden. (Eggert 1994; Eggert, Sobottka-Braun 1999) Weichert (2002) beobachtet, dass „Schwarze Flecken“ auf marinen Objekten von der Mary Rose häufig im Bereich kalk- und eisenreicher Krusten auftreten und konnte Schwefel in elementarer oder reduzierter Form in diesen nachweisen.

In der entsprechenden Fachliteratur zur Nassholzkonservierung wird das Problem der Ablagerung von Schwefelverbindungen im Holz ebenfalls the-

⁵Diese konnten nach Weichert (2002) beispielsweise in Bodenproben aus dem Bereich des Schiffswracks der „Mary Rose“ nachgewiesen werden. Nazina (1988) gibt einen Überblick über Reaktionswege und Gattungen von Sulfat reduzierenden Bakterien.

matisiert, da diese auch zu drastischen Schäden an Hölzern führen. MacLeod und Kenna (1991) konnten neben Pyrit (FeS_2) und Eisensulfaten auch elementaren Schwefel in geborgenen Schiffshölzern nachweisen. Durch die Korrosion in der Nähe liegender Kanonen und Munitionsberge und die Aktivität sulfatreduzierender Mikroorganismen konnten Eisen- und Sulfidionen ins Holz eindringen und dort reagieren. Nach der Bergung verursachten die Eisensulfide Probleme durch Oxidationsprozesse, welche Schwefelsäure und Eisensulfate im Holz bildeten. Es werden hierfür Reaktionswege beschrieben, welche auch die Entstehung von elementarem Schwefel beinhalten. Sandström et al (2002) untersuchten die Hölzer des Kriegsschiffes Vasa, welche 333 Jahre im Brackwasser des Stockholmer Hafens versunken waren. Mit Röntgenbeugungsexperimenten konnte auch hier elementarer Schwefel neben Pyrit und verschiedenen Sulfaten identifiziert werden. In der äußeren Schicht des Holzes konnten bis zu 6 Gew.-% Schwefel nachgewiesen werden. Verantwortlich sind auch hier sulfatreduzierende Bakterien, welche durch das Einleiten von Abwässern in den Hafen einen idealen Lebensraum fanden. Im Jahr 1943 wurden im Bereich der gesunkenen Vasa 7 mg Schwefelwasserstoff pro Liter nachgewiesen. Es wird davon ausgegangen, dass in das Holz eingedrungener Schwefelwasserstoff schon im Wasser zu elementarem Schwefel oxidiert wird und nach der Bergung weitere Oxidationsprozesse einsetzen, welche durch hohe Temperatur und Luftfeuchte beschleunigt werden.

Als weitere Schadstoffquellen wurden verschiedene Materialien aus dem Vitrinen- und Ausstellungsaufbau identifiziert, jedoch auch Objekte selbst können als Schadstoffquelle fungieren. Moraitou (2002) beobachtet insbesondere dort „Schwarze Flecken“ auf Objekten, wo diese mit Gummibändern oder Gips⁶ in Kontakt stehen. Werner (1972) identifiziert einen Samtstoff, eine Gummiverkleidung und eine Korkstütze als Schadstoffquellen, welche zum schwarzen Anlaufen von Kupfer führten. Sease (1994) identifiziert einen gummibeschichteten Teppich aus einer Mischung von Nylon- und Wollfasern als Ursache. Auch Chase (1977) vermutet als Ursache Schwefelausgasungen aus Gummimatten. Meyer und Pietsch (1974: 1278) erwähnen die Korrosion von Kupfer zu Kupfersulfiden in Kontakt mit Ebonit oder Kabelisolierungen aus Gummi. Lee (1996) vermutet als Ursache von „Schwarzen Flecken“ in einem Fall einen Wollfilz. Lee und Thickett (2004) nennen Gummi und Klebstoffe

⁶Ein Mechanismus, durch welchen aus Gips reduzierte Schwefelverbindungen freigesetzt werden, wird von den Autoren jedoch in Frage gestellt.

als mögliche Quellen von Schwefelwasserstoff und Carbonylsulfid im Museum. Oddy (1973) identifiziert einen bunten Filz und einen Samtstoff sowie die Gummierung auf einer Korkverkleidung als Ursache für das schwarze Anlaufen von Silber und weist darauf hin, dass Textilien allgemein kleine Mengen schwefelhaltiger Verbindungen aus dem Verarbeitungsprozess enthalten können. Proteinhaltige Materialien wie Wolle oder Federn enthalten in Aminosäuren gebundenen Schwefel, welcher im Rahmen der Materialalterung als reduzierte Schwefelverbindung freigesetzt werden kann. Brimblecombe et al (1992) untersuchten die Alterung von Wolle und die damit verbundene Freisetzung reduzierter Schwefelgase in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchtigkeit und Lichteinwirkung und stellen fest, dass hierbei hauptsächlich Carbonylsulfid und kleinere Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdisulfid freigesetzt werden. Die Anwesenheit von Wasser und erhöhte Temperaturen steigern die Freisetzung von Kohlenstoffdisulfid und Carbonylsulfid, kurzwellige Strahlung steigert hingegen die Freisetzung von Schwefelwasserstoff. Green (1992c) beobachtet „Schwarze Flecken“ an einem Kupferobjekt, welches in einer Schachtel aus Schildpatt gelagert wurde. Auch dieses tierische Material enthält Schwefel und kommt als Schadstoffquelle in Frage. Gummi enthält durch die Vulkanisation unterschiedliche Mengen an gebundenem Schwefel, welcher im Rahmen der Alterung wieder freigesetzt werden kann. Daniels und Meeks (1988) können nachweisen, dass das Papier eines viktorianischen Fotoalbums selbst Schadstoffe freisetzt, welche die Korrosion an Metallpartikeln im Papier verursachen. Eggert et al (2004) weisen auf elementaren Schwefel als Exponat und gleichzeitig Schadstoffquelle in mineralogischen Sammlungen hin. Weichert (2002) konnte beobachten, dass Objekte, welche Reste von Schießpulverablagerungen aufwiesen, besonders stark betroffen waren⁷. Auch elfenbeinfarbene Einlagen aus elementarem Schwefel an historischen Möbeln des 18. und 19. Jahrhunderts sind bekannt und können eine mögliche Schadstoffquelle in Sammlungen darstellen (Mass, Anderson 2003). Holm (1977) nennt die Knetmasse Plastilin als Ursache für „Schwarze Flecken“ an Objekten, welche hiermit in einer Ausstellung fixiert wurden. Eggert (2006) konnte eine Knetmasse als eindeutige Ursache der „Schwarzen Flecken“ auf einer Fibel identifizieren, welche hiermit in einer Ausstellung montiert war. Auch heute noch enthalten viele Knetmassen größere Mengen an elementarem Schwefel (Ramdohr 1980, Eggert et al 2004, Eggert

⁷Schießpulver enthält im Durchschnitt ca. 10 % elementaren Schwefel.

2006). Historische Rezepte für Zemente und Füllstoffe zur Stabilisierung feiner Goldobjekte enthalten ebenfalls oft elementaren Schwefel als Bestandteil, welcher auch in mehreren archäologischen Goldschmiedearbeiten nachgewiesen wurde. An einem dieser Objekte hatten sich „Schwarze Flecken“ gebildet (Ramdohr 1980; Eggert et al 1999, Eggert et al 2004; Hustedt-Martens 2003). Salvado et al (2003) beschreiben schwarze fleckige Ausblühungen von Kupfersulfiden an Gemälden auf Kupferplatten. In diesem Fall werden beim Aufbringen der Ölmalschicht Kupferionen vom Untergrund gelöst und wandern an die Oberfläche der Malschicht, wo sie mit Cadmiumsulfidpigmenten zu Kupfersulfiden reagieren. White et al (2006) beschreiben schwarze Verfärbungen durch die Bildung von Covellin an Ölgemälden, wo Malachit- und Cadmiumsulfidpigmente in Kontakt miteinander stehen. Raquet et al (2017) beschreiben eine Reaktion von Sulfatrückständen in eloxiertem Aluminium in Gegenwart von Essigsäure, bei welcher unter anderem Schwefelwasserstoff entsteht und die Bildung von Silbersulfid auf Kulturgütern aus Silber verursacht. Die Reaktion konnte allerdings im Rahmen von Versuchen an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart nicht reproduziert werden (Eggert 2018).

Beim Abbau von sulfidischen Mineralien in mineralogischen Sammlungen können ebenfalls elementarer Schwefel und reduzierte Schwefelverbindungen entstehen (Eggert, Sobottka 1999). Waller et al (2000) untersuchten die Konzentration gasförmiger Schadstoffe in Vitrinen von drei mineralogischen Sammlungen und fanden besonders hohe Konzentrationen an reduzierten Schwefelverbindungen oder elementarem Schwefel in solchen Vitrinen, in welchen elementarer Schwefel oder oxidierende Disulfidspezies ausgestellt waren. Als besondere Schadstoffquellen wurden die Mineralien Pyrit⁸ und Markasit (FeS_2) identifiziert. Auch in Vitrinen mit kupferhaltigen Disulfidspezies wie Chalkosin oder Bornit traten erhöhte Schadstoffwerte auf, allerdings könnten die Ursache hierfür auch mikrokristalline Einschlüsse von weniger stabilem Pyrit oder Markasit in diesen Mineralien sein. Lee (1996b) konnte als Schadstoffquelle beispielsweise Pyriteinschlüsse in einem Schiefersockel feststellen, auf welchem eine korrodierende Bronzefigur befestigt war. Bei der pyritischen Oxidation von Disulfidspezies wird zunächst Schwefeldioxid freigesetzt, welches zu Schwefelsäure oxidiert. Diese kann wiederum

⁸MacLeod und Kenna (1991) weisen Pyrit auch in geborgenen Hölzern von Schiffswracks nach.

mit Monosulfidmineralien zu Schwefelwasserstoff und entsprechenden Sulfaten reagieren. Aber auch eine Hydrolyse von Monosulfiden durch atmosphärisches Wasser kann zur Freisetzung von Schwefelwasserstoff führen. Beide Reaktionen werden durch eine hohe relative Luftfeuchte begünstigt. (Waller et al 2000)

Im Allgemeinen fanden sich insbesondere in dicht schließenden Vitrinen hohe Schadstoffkonzentration (Waller et al 2000). Auch Brimblecombe et al (1992) weisen darauf hin, dass Korrosionsprobleme durch reduzierte Schwefelverbindungen vorrangig dort zu erwarten sind, wo Schadstoffe aus Materialien in dicht geschlossenen kleineren Räumen wie Vitrinen freigesetzt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Vitrinenmaterialien und Objekte aus anaeroben Fundumständen am häufigsten als Schadstoffquellen identifiziert wurden, aber auch Bestandteile von Objekten oder Restaurierungsmaterialien können nicht ausgeschlossen werden. Um welchen schwefelhaltigen Schadstoff es sich im Einzelfall handelte, wurde oftmals nicht näher analysiert. In vielen Fällen bleibt die Ursache ein Rätsel, da die Objekte in wechselnden Ausstellungen und Depots unter wechselnden Bedingungen und in Gegenwart verschiedenster Materialien gelagert wurden, bevor das Korrosionsproblem erkannt wurde bzw. oft nicht überliefert ist, wann die „Schwarzen Flecken“ erstmals auftraten.

Auch auf Kupfersulfidmineralien und homogenen Korrosionsschichten aus Kupfersulfiden können typische Ausblühungen in Form „Schwarzer Flecken“ auftreten. In diesem Fall ist ein Einfluss atmosphärische Schadstoffe nicht zwingend notwendig, sondern eine Umwandlung der vorhandenen Kupfersulfide ermöglicht die Bildung neuer Kupfersulfide in der charakteristischen Ausprägung. (Eggert, Sobottka-Braun 1999)

Als Ursache für das punktuelle Auftreten der Korrosion wurden verschiedene Ursachen diskutiert. Weichert (2002) gibt an, dass „Schwarze Flecken“ auf archäologischen Objekten häufig dort wachsen, wo die Korrosionsschicht abgeplatzt ist. Zudem konnten einzelne Beispiele dokumentiert werden, wo die Korrosion bevorzugt in Bereichen wuchs, wo eine mechanische oder thermische Beanspruchung des Metalls stattgefunden hatte oder Kontakt zu einem anderen Metall bestand, z. B. an einem Bohrloch, einer Lötstelle und sichtbaren Schmiedestrukturen. Ein Einfluss mechanischer Bearbeitung der Metalle auf die Korrosion konnte auch in Laborexperimenten beobachtet,

aber nicht genauer spezifiziert werden. Sease et al (1997) nehmen an, dass das Wachstum der von ihnen untersuchten Silbersulfide an kleineren Vertiefungen in der Oberfläche beginnt, wo Wasser durch einen Kapillareffekt bevorzugt kondensiert. Alle beobachteten Faktoren führen zu Potentialunterschieden innerhalb des Werkstoffs, was dazu führt, dass anodische Bereiche entstehen, an welchen Kupferionen freigesetzt werden und mit Schadstoffen aus der Umgebung reagieren können. Durch gebildete Kristallisationskeime von Kupfersulfiden können Kupferionen an deren Oberfläche wandern und mit atmosphärischen Schadstoffen weiter reagieren - nach Eggert und Sobottka-Braun (1999) eine weitere mögliche Erklärung für das fleckige Auftreten der Korrosion.

2.6 Einfluss äußerer Faktoren auf die Korrosion

Die erste Simulation „Schwarzer Flecken“ im Labor beschreibt Brinch Madsen bereits 1979 und gibt an, dass ein nicht näher beschriebenes fleckiges Korrosionsbild auf Kupfer in Gegenwart von ca. 0,5 ppm Schwefelwasserstoff in der Gasphase erzeugt werden kann. Bei einer H_2S -Konzentration von 50 ppm erhalte man zwar ebenfalls ein fleckiges Wachstum, jedoch zusätzlich flächig korrodierte Bereiche. Es wird darauf hingewiesen, dass zur Erzeugung typischer Korrosionserscheinungen lange Expositionszeiten von Kupfer in Gegenwart geringer Schwefelwasserstoffkonzentrationen notwendig sind (Brinch Madsen und Hjelm-Hansen 1982). Hjelm Hansen (1984) stellte allerdings fest, dass die bei 100 % relativer Luftfeuchte und ca. 4 ppm Schwefelwasserstoff erzeugten Korrosionsprodukte, im Gegensatz zu den natürlich gewachsenen, neben Sulfiden auch das Sulfat Brochantit enthielten. Lie und Scheifler (1982) beschreiben Korrosionsexperimente an verschiedenen Kupferlegierungen bei 50 % relativer Luftfeuchte und unterschiedlichen Konzentrationen von Schwefelwasserstoff. Erste Auswertungen zeigten, dass sich die so erzeugten Korrosionsprodukte morphologisch wie auch in ihrer chemischen Zusammensetzung von natürlich gewachsenen „Schwarzen Flecken“ unterscheiden. Die endgültigen Ergebnisse der Arbeit wurden nie publiziert.

Weichert (2002) führte Korrosionsversuche an verschiedenen Kupferlegierungen bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten (65, 82,5 und 100 %) und unterschiedlichen Temperaturen (20, 25 und 50 °C) in Gegenwart von elementarem Schwefel sowie 50 ppb, 200 ppb oder 8 ppm Schwefelwasserstoff

über unterschiedliche Zeiträume durch. Eine vergleichende Auswertung zum Einfluss der einzelnen Faktoren relative Luftfeuchte, Temperatur, Schadstoffzusammensetzung und Schadstoffkonzentration war hierbei nicht möglich, da in den Experimenten jeweils mehrere Faktoren variiert wurden. Die erzeugten Produkte zeigten auch hier nur in seltenen Fällen morphologische Ähnlichkeit mit natürlich gewachsenen Korrosionsprodukten und enthielten im Gegensatz zu diesen häufig Oxide und Sulfate.

Sease et al (1997) beobachteten „Schwarze Flecken“ an Objekten, welche in der Ausstellung Temperaturen zwischen 21 und 27 °C und einer relativen Luftfeuchte zwischen 19 und 47 % ausgesetzt waren. In diesem Klima fielen erste Korrosionsausblühungen bereits nach 6 Monaten auf.

In weiteren Publikationen werden keine näheren Angaben zum Klima gemacht, in welchem sich „Schwarze Flecken“ auf Objekten gebildet haben. Da die Korrosion in Museen und Sammlungen oft erst lange nach dem ersten Auftreten entdeckt wird, ist es dann nicht mehr nachvollziehbar, unter welchen klimatischen Bedingungen sich diese gebildet hat. Umso wichtiger ist es, in Laborexperimenten den Einfluss einzelner Faktoren auf die Korrosion zu bestimmen um präventive Maßnahmen zur Vermeidung von Korrosionsschäden an Objekten treffen zu können. Vergleichende Untersuchungen hierzu liegen bislang nicht vor. „Schwarze Flecken“ konnten in Laborexperimenten bislang nicht gezielt reproduziert werden. Von zentraler Bedeutung für die systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren auf den Korrosionsprozess ist es daher, Möglichkeiten für die reproduzierbare Darstellung charakteristischer Korrosionsprodukte im Labor zu erarbeiten.

In Bezug auf die Bildung homogener Sulfidschichten durch atmosphärische Korrosion ist der Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte mehrfach untersucht worden, wobei man zu unterschiedlichen Ergebnissen kam. Nach Fiaud und Ghimouz (1989) bilden sich auf Kupfer in Gegenwart von 0,5 ppm H₂S bei 25 °C und 75 % relativer Luftfeuchte zunächst Cu₂S und Cu₂O, im weiteren Verlauf wird auch die Bildung von CuO beobachtet. Wird der Versuch in trockener Atmosphäre durchgeführt bilden sich nur Cu₂S und Cu₂O bei einer höheren Korrosionsrate. In Abwesenheit von Sauerstoff bilden sich ausschließlich Cu₂S und CuO bei einer geringeren Korrosionsrate. In Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff bildet sich hingegen eine dünne passivierende Kupfersulfidschicht. Vogel (2012) beschreibt die Untersuchung von Korrosionsprozessen an Leiterbahnen aus Kupfer in Gegenwart

von Schwefelwasserstoff als einzelnes Schadgas wie auch im Schadgasgemisch mit NO_2 , SO_2 und Cl_2 bei ebenfalls $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 75 \% rF . Die Ergebnisse zeigen im Gegensatz zur vorgenannten Publikation, dass die Reaktion von Kupfer zu Kupfersulfid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff als Einzelschadgas in einem Konzentrationsbereich von $0,1$ bis 1000 ppm ab einer Schichtdicke von ca. $1,2\text{ }\mu\text{ m}$ selbstlimitierend ist. Erst höhere Luftfeuchtigkeit und Temperatur führen zu einer nicht näher beschriebenen Oxidation der Kupfersulfidschicht und einer hiermit verbundenen Verfärbung der Korrosion. In Gegenwart einer oxidierenden Gaskomponente bildet sich auf und unter der primär gebildeten Kupfersulfidschicht eine Schicht aus Kupferoxid, welche in Gegenwart hoher H_2S -Konzentrationen wieder zu Kupfersulfiden reagiert. Durch die hiermit verbundene Volumenzunahme platzt die passivierende Korrosionsschicht ab und die Kupferoberfläche wird wieder freigelegt. In Anwesenheit von $0,1\text{ ppm Cl}_2$ im Mischgas aus H_2S und einer oxidierenden Gaskomponente wurde beobachtet, dass die Korrosionsrate durch eine Konzentration von Chlor im Bereich der Kupferoberfläche abnimmt. Die entstehenden Ausblühungen enthalten Chlor und weisen büschelförmige Strukturen auf, welche der Morphologie „Schwarzer Flecken“ sehr ähnlich ist. Mischgasversuche mit geringen H_2S -Konzentrationen zwischen $0,1$ und $0,8\text{ ppm}$ zeigten einen Abreicherungseffekt in der Mitte von flächigen Proben. Eine Erhöhung der Temperatur auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ senkt die rF auf 60 \% und bremst die Korrosionswirkung des Mischgases stark. Braithwaite et al (2000) weisen für die atmosphärische Korrosion an Kupfer in Gegenwart von $5\text{-}300\text{ ppb}$ Schwefelwasserstoff nach, dass eine Steigerung der relativen Luftfeuchte zu Beginn des Prozesses die Korrosionsrate nur geringfügig erhöht. Nach einem anfänglich linearen Schichtwachstum nimmt die Korrosionsrate bei relativer Luftfeuchte über 50 \% ab einer Schichtdicke von ca. 200 bis 300 nm zunehmend ab. Dies wird mit der Bildung von Defekten innerhalb der Korrosionsschichten bei hoher relativer Luftfeuchte erklärt, welche den Transport von Kupferionen durch die Korrosionsschicht behindern. Eine Steigerung der Temperatur steigert die Korrosionsrate. Da die Korrosionsrate in erster Linie durch den Gastransport beeinflusst wird, besteht eine lineare Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Schwefelwasserstoffkonzentration bis ca. 125 ppb , bei wachsenden Schichtdicken der Korrosion bei 50 \% relativer Luftfeuchte überwiegt hingegen zunehmend der Transport von Kupferionen durch die Korrosionsschicht als limitierender Faktor. Die Konzentration von Sauerstoff

hat erst ab sehr geringen Werten unter 1000 ppm einen Einfluss. Nach Meyer und Pietsch (1974) begünstigt eine rF, welche zu einem dünnen H₂O Film auf der Kupferoberfläche führt, das Anlaufen in Gegenwart größerer Mengen H₂S, wohingegen das Anlaufen in Gegenwart geringer Mengen H₂S verlangsamt wird. In Gegenwart von SO₂ wird eine hohe rF als wesentlicher Faktor bei der Korrosion beschrieben. Ein Feuchtigkeitsfilm führt hierbei zu einer Bildung von schwefliger Säure und einer Reaktion zu Kupfersulfid auf der Metalloberfläche. Für 75 % rF wird im Gegensatz zu 63 % eine starke Korrosion der Kupferoberfläche beschrieben. Allgemein sei die Korrosion an Kupfer in Gegenwart von geringen SO₂ Konzentrationen bei Zimmertemperatur sehr gering, erst bei höheren Temperaturen findet ein stärkerer Angriff statt. Auch in Gegenwart von CS₂ Dampf wird eine Bildung von Cu₂S bei höheren Temperaturen beschrieben (Meyer, Pietsch 1974: 1227ff, 1235ff, 1278).

2.7 Restauratorische und konservatorische Bedeutung

Es ist offensichtlich, dass „Schwarze Flecken“ auf Objekten eine starke optische Beeinträchtigung darstellen. Das unregelmäßige Wachstum der dunklen Korrosionsprodukte verdeckt zuvor sichtbare Details von Objektoberflächen. Farblich heben sich die Korrosionsprodukte stark von metallischen Oberflächen oder den üblichen grünen bis blauen oder rotbraunen Korrosionsprodukten an Objekten ab. Schon aufgrund des störenden Erscheinungsbildes der Korrosionsprodukte wird deren mechanische Abnahme empfohlen, welche meist sehr einfach möglich ist (Frankenhauser 1999, Eggert und Sobottka-Braun 1999, Weichert 2002). Die von Hjelm-Hansen (1984) vorgeschlagene Methode zur chemischen Reinigung betroffener Objekte ist daher nicht notwendig und aufgrund zahlreicher Risiken und langer Behandlungszeiträume nicht zu empfehlen⁹.

In mehreren Fällen wurde beobachtet, dass nach der Abnahme der Korrosionsprodukte Löcher in der Metalloberfläche zurückbleiben (Brinch Madsen 1977, Weichert 2002). Frankenhauser (1999) konnte nach Abnahme der Korrosion hingegen keine Schäden an der Objektoberfläche erkennen. Möglicherweise hängt das Ausmaß der sichtbaren Schäden unterhalb der „Schwarzen

⁹Die getesteten und empfohlenen Lösungen von Dithiolaten lösen zwar die sulfidischen Korrosionsprodukte, das Anlösen anderer Korrosionsprodukte oder des Metalls kann jedoch nicht verhindert werden. Zudem besteht bei einer chemischen Reinigung mit Lösungen immer die Gefahr, dass Rückstände der Lösung auf dem Objekt verbleiben und hier weiter reagieren.

Flecken“ davon ab, ob diese direkt auf der Metalloberfläche wachsen, oder aber auf bereits vorhandenen Korrosionsschichten, welche im Rahmen der Freilegung ebenfalls abgenommen oder reduziert werden.

Die Möglichkeit dauerhafter Schäden an Objekten macht klar, dass der präventiven Konservierung große Bedeutung zukommt. Materialien, welche bereits als Schadstoffquellen identifiziert wurden, sollten daher nicht weiter in Sammlungen eingesetzt werden. Neue Materialien sollten vor ihrem Einsatz unbedingt auf ihre Stabilität und eventuelle Freisetzung gasförmiger Schadstoffe überprüft werden. Ein regelmäßiges Monitoring sollte es ermöglichen, das Auftreten „Schwarzer Flecken“ auf Objekten möglichst frühzeitig zu erkennen, Schadstoffquellen zu identifizieren und zu beseitigen. Objekte aus anaerober Bodenlagerung kommen generell als Schadstoffquelle in Frage und sollten daher separat gelagert bzw. ausgestellt werden (Green 1992b, Lee 1995).

Für Fälle, in welchen die Schadstoffquelle nicht entfernt werden kann, da sie Teil des Objektes selbst ist (z. B. Schwefel aus Verkrustungen oder Einlagerungen an Objekten aus anaeroben Lagerungsbedingungen, Schiesspulverresten oder Füllstoffen in feinen Goldschmiedearbeiten) oder mit kupferhaltigen Objekten ausgestellt werden soll, wird allgemein eine Lagerung bei möglichst niedriger Temperatur, Luftfeuchte und möglichst wenig kurzweiligem Licht empfohlen. In Bezug auf Pyrite, welche in Fossilien oder Objekten aus Stein wie auch in Objekten aus anaerober Bodenlagerung oder marinen Sedimenten vorkommen können, wird angegeben, dass diese insbesondere bei einer relativen Luftfeuchte über 55-60 % instabil werden und im Rahmen ihrer Oxidation schwefelhaltige Schadstoffe freisetzen können. Zudem sollen Ventilation und der Einsatz geeigneter Absorber die Ansammlung hoher Schadstoffkonzentrationen verhindern (Howie 1978, Brimblecombe et al 1992, Eggert und Sobottka-Braun 1999, Eggert et al 2004, Weichert et al 2004). Ein vorläufiger Test mit einem Objekt aus anaerober Bodenlagerung zeigte, dass dieses nach der Lackierung mit dem Acrylpolymer Paraloid B72 deutlich weniger schwefelhaltige Schadstoffe freisetzte als zuvor. Ein Silbercoupon, der mit dem Objekt vor der Lackierung dicht verpackt wurde, war nach 13 Tagen stark dunkel angelaufen. Nach der Lackierung verursachte das Objekt nur noch ein leichtes Anlaufen an einem Silbercoupon nach 55 Tagen (Lee 1995). Schutzlacke können folglich das Ausgasen von Schadstoffen aus Objekten selbst verlangsamen, aber nicht vollständig verhindern.

Im Rahmen von Laborexperimenten wurden verschiedene in der Restaurierung bekannte Schutzüberzüge getestet. Nach Hjelm-Hansen (1984) schützen Acrylharzlacke besser gegen Schwefelwasserstoff als Cellulosenitratlacke. Nach Weichert (2002) konnten Schutzlacke auf Kupfer bei einer künstlichen Bewitterung in Gegenwart von Schwefel oder Schwefelwasserstoff die Bildung von Korrosion teilweise verhindern, insbesondere bei höheren Schadstoffkonzentrationen versagten sie jedoch. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Korrosion an Bereichen von Schwachstellen im Überzug besonders stark ausfallen kann und hier zu starken Schäden in Form von Lochfraß führt. Die Untersuchung des Querschliffes einer Probe zeigte zudem, dass die Korrosion beginnend an einem Defekt im Überzug unter dem Überzug weiterwuchs. (Weichert 2002) Beobachtungen an Objekten belegen ebenfalls, dass auch lackierte Objekte betroffen sein können (Brinch Madsen 1977, 1978 und 1985; Brinch Madsen und Hjelm-Hansen 1982, Sease 1994, Frankenhauser 1999). Bei der Untersuchung von marinen Objekten konnten an 14 von 40 Objekten mit Schutzüberzug „Schwarze Flecken“ auf dem Überzug beobachtet werden. Schutzüberzüge können nach dem derzeitigen Wissensstand nicht als sicherer Schutz angesehen werden (Weichert 2002).

Nicht ausreichend systematisch untersucht ist die Stabilität der sulfidischen Korrosionsprodukte auf Objekten – sollten diese nur aus ästhetischen Gründen vor einer Ausstellung der Objekte entfernt werden oder können sie auch nach dem Entfernen der ursprünglichen Schadstoffquellen weiter reagieren und weitere Schäden am Objekt oder Objekten in näherer Umgebung verursachen? Welchen Einfluss haben äußere Faktoren wie Temperatur und relative Luftfeuchte auf die Stabilität „Schwarzer Flecken“? Eggert (1994) konnte zwar keine weiteren Veränderungen an „Schwarzen Flecken“ beobachten, nachdem die betroffenen Objekte in eine schadstofffreie Umgebung gebracht worden waren. Allerdings zeigen Reaktionen an Kupfersulfidmineralien eindeutig, dass Kupfersulfide unter bestimmten Voraussetzungen nicht stabil sind.

So wird allgemein beschrieben, dass sich an Chalkosin- und Digenitmineralien in Sammlungen und Querschliffen schnell oberflächliche Umwandlungen zu Covellin beobachten lassen. (Rösler 1979, Ramdohr 1980, Scott 2002) Blum (1863) beschreibt zudem die oberflächliche Umwandlung von einem Chalkosinmineral in Malachit in einer Sammlung. Nach Blum (1843) sind aus Erzlagerstätten oberflächliche Umwandlungen von Chalkosin in Te-

norit bekannt. Nach Ramdohr und Strunz (1978) verwittert Chalkosin in Erzlagerstätten leicht unter der Bildung von Cuprit, gediegenem Kupfer und basischen Kupfercarbonaten, jedoch auch Covellin wird als häufiges Produkt einer beginnenden Verwitterung von anderen Kupfersulfiden genannt. Chakrabarti und Laughlin (1983) beschreiben, dass Umwandlungen zwischen Kupfersulfidphasen mit gleicher Anordnung der Schwefelatome sehr leicht und schnell stattfinden, während Umwandlungen, welche eine Neuordnung der Schwefelatome in der Struktur erfordern, nur sehr schleppend ablaufen. Nach Meyer und Pietsch (1958: 463f, 478f) ist Cu_2S bei Zimmertemperatur stabil, an CuS findet hingegen eine langsame Oxidation statt.

Systematische Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte auf die Stabilität von Kupfersulfiden konnten im Rahmen der Literaturrecherche nicht gefunden werden. Eine Untersuchung der Oxidation von Chalkosin an Luft bei $52\text{ }^\circ\text{C}$ und 68% relativer Luftfeuchte zeigte, dass unter diesen Bedingungen als Oxidationsprodukte Tenorit und Covellin entstehen, welche bei gleichbleibenden Bedingungen eine durchgehende und vor weiterer Oxidation schützende Schicht auf der Oberfläche bilden. Es wird davon ausgegangen, dass die Produkte auch bei üblichem Raumklima entstehen und sich lediglich die Oxidationsrate verändert (Steger, Desjardin 1980). Duncan und Ganiaris (1987) setzten archäologische Objekte aus anaeroben Fundumständen mit Eisen- und Kupfersulfidschichten 80% relativer Luftfeuchte aus und konnten nach maximal 5 Wochen an allen Objekten die oberflächliche Umwandlung der Korrosion in grünes Antlerit und Guldit ($\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) beobachten. Unklar bleibt jedoch, ob es sich hierbei um eine Umwandlung an den Kupfersulfiden, oder lediglich an den eisenhaltigen Sulfiden handelte, welche in Bezug auf „Schwarze Flecken“ keine Rolle spielen.

3 Verwendete Analysemethoden

3.1 Raman-Spektroskopie

3.1.1 Grundlagen

Wird eine nicht absorbierende Substanz mit monochromatischer Strahlung bestrahlt, so besitzt die in verschiedene Raumrichtungen gestreute Strahlung fast ausschließlich die Frequenz der einfallenden Strahlung (elastische oder Rayleighstreuung). Zusätzlich kann man jedoch eine unelastische Streuung bei ganz bestimmten Frequenzen ober- und unterhalb der Ausgangsfrequenz beobachten (Raman-Streuung). Der so genannte Raman-Effekt kommt dadurch zustande, dass ein Teil der Strahlungsenergie von der Substanz aufgenommen wird um Schwingungs- oder Rotationszustände anzuregen (Stokes-Effekt). Gleichmaßen kann auch ein Molekül, welches sich bereits in einem angeregten Schwingungszustand befindet, Energie abgeben (anti-Stokes-Effekt). Die Energie der Frequenzverschiebung entspricht folglich der für die Änderung eines Schwingungs- und/oder Rotationszustandes im Molekül benötigten Energie. Da bei Standardbedingungen nur sehr wenige Schwingungen angeregt sind, hat der Stokes-Effekt für die Raman-Spektroskopie die weitaus größere Bedeutung, weil die hierdurch entstehende Stokesche Strahlung deutlich mehr Intensität aufweist als die anti-Stokessche Strahlung. Um Schwingungen im Raman-Spektrum beobachten zu können, muss bei der Schwingung eine periodische Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls eintreten. Ist dies nicht der Fall, gilt eine Schwingung als Raman-inaktiv.

3.1.2 Anwendung im Rahmen der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Korrosionsproben mit einem inVia Raman-Mikroskop der Firma Renishaw mit Helium-Neon-Laser (633 nm) und RenCam CCD Detektor analysiert. Die Probe wird hierbei durch ein Leica DMLM Mikroskop mit 50x Objektiv betrachtet und die zu messende Stelle fokussiert. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit Laserleistungen zwischen 36 und 815 mW, 10 s Integrationszeit und bis zu 20 Akkumulationen in einem Bereich von 100–4000 cm^{-1} durchgeführt und zeigen eine Auflösung von 1,119 cm^{-1} . Vor Beginn einer Messreihe wurde das Gerät anhand der Siliziumbande bei 520 cm^{-1} kalibriert. Nach einer Messung wurde der Messpunkt durch das Mikroskop auf eventuelle

Veränderungen überprüft. Es wurden jeweils mindestens 3 Messungen an jeder Probe durchgeführt, um zu verhindern, dass unterschiedliche Produkte mit gleichem Erscheinungsbild übersehen werden.

Die Vorteile der Methode sind insbesondere die Möglichkeit Korrosion zerstörungsfrei in situ – also ohne Probennahme von kleineren Objekten oder im Labor korrodierten Metallen – zu analysieren. Zudem ermöglicht die Fokussierung des Messpunktes mit dem Mikroskop die individuelle Analyse einzelner Partikel in inhomogenen Korrosionsablagerungen. Dies ist im vorliegenden Fall von großer Bedeutung, da die Frage nach einem Zusammenhang zwischen Morphologie, Farbe und chemischer Zusammensetzung der Korrosionsprodukte geklärt werden soll. Die Untersuchung von Korrosionsproben mittels XRPD lieferte in früheren Arbeiten teilweise keine oder nur schwache Reflexe, was als Anzeichen für amorphe bis schlecht kristalline Proben interpretiert wurde. Vor diesem Hintergrund stellt die Raman-Spektroskopie eine gute Ergänzung zur Analyse mittels XRPD dar, da auch amorphe Phasen sowie Nebenphasen mit sehr geringem Anteil in einer Probe erfasst werden können.

Für verschiedene Kupfersulfate, -carbonate, -chloride und -oxide, welche in den Korrosionsproben auftreten können, liegen in der Literatur (Frost et al 2004) und entsprechenden Datenbanken¹⁰ Referenzen vor. Die Raman-spektroskopische Analyse an Kupfersulfiden erlaubt eine Differenzierung zwischen Phasen, welche Disulfidanionen enthalten und solchen, welche keine Disulfidanionen enthalten.¹¹ Die stärkste Bande im Spektrum von Covellin tritt zwischen 470 und 475 cm^{-1} auf und wird der Streckschwingung der Disulfidanionen zugeordnet. Eine schwächere Bande zwischen 263 und 267 cm^{-1} wird einer Gitterschwingung zugeordnet. Zudem können sehr schwache Banden bei Wellenzahlen von ca. 19, 62, 65, 112, 142 und 928 cm^{-1} auftreten (Abbildung 1). Die intensive Streckschwingung der Disulfideinheiten kann bei Kupfersulfiden mit Stöchiometrie zwischen CuS und $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ gemessen werden. Kupferreichere Phasen enthalten keine Disulfidgruppen und damit keine nennenswerte Raman-Aktivität. Hinzu kommt, dass die Phasen mit Stöchiometrie zwischen Cu_2S und $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ relativ kurze Metall-Metall-Abstände in ihrer Struktur aufweisen, was ihnen metallischen Charakter verleiht, wodurch

¹⁰RRUFF (<http://rruff.info>)

¹¹Eine genauere Beschreibung der Strukturen von Kupfersulfiden wird im Kapitel Röntgenbeugungsmethoden gegeben.

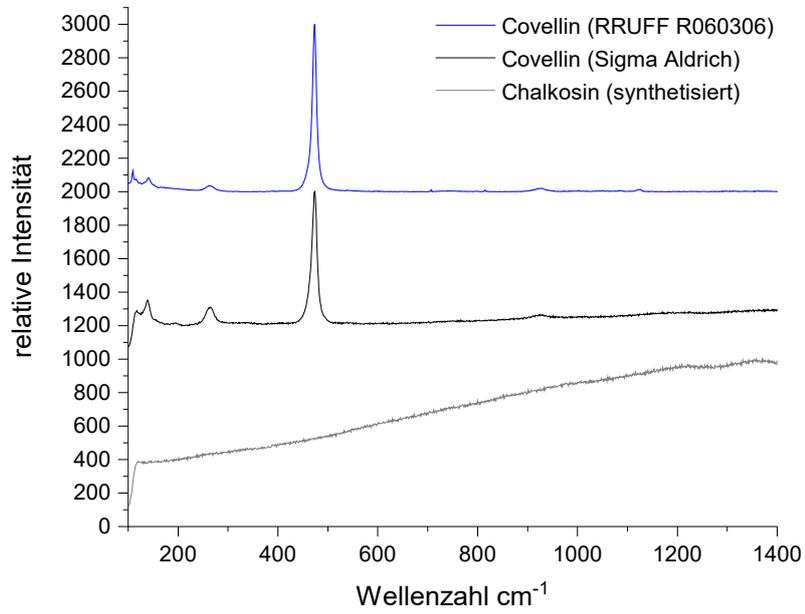


Abbildung 1: Raman-Spektren von Chalkosin und Covellin

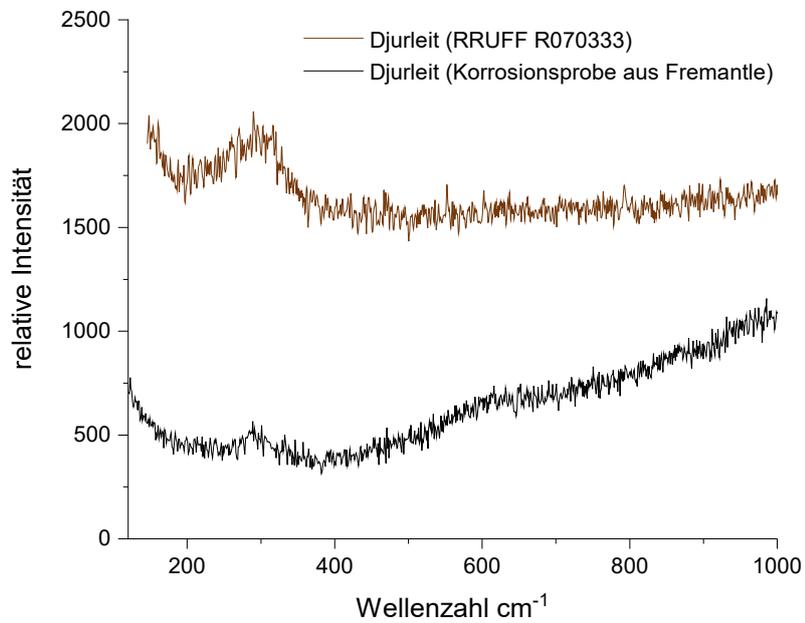


Abbildung 2: Raman-Spektren von Djurleit

der Laserstrahl nur wenige Ångström in die Oberfläche eindringen kann. Häufig kommt es bei Messungen an solchen Substanzen zu Fluoreszenzerscheinungen, zudem sind die Verbindungen thermisch relativ empfindlich, so dass bei hoher Laserleistung mit Reaktionen zu rechnen ist (Mernagh, Trudu 1993, Ishii et al 1993, Munce et al 2007). Eigene Messungen an synthetisiertem Chalkosin zeigten starke Fluoreszenzerscheinungen und hierdurch kein auswertbares Spektrum (Abbildung 1). Eigene Messungen an Korrosionsproben zeigten häufig eine schwache, breite Bande im Bereich von 300 cm^{-1} in Übereinstimmung mit einer Referenz für Djurleit (Abbildung 2). Sofern eine Charakterisierung dieser Proben mittels XRPD möglich war, wurde die Übereinstimmung mit Djurleit bestätigt. Daher wurden Proben mit diesen Spektren trotz der relativ unspezifischen, schwachen und breiten Bande unter Vorbehalt als Djurleit identifiziert. Wie bereits in der Literaturübersicht erörtert, wurde spekuliert, dass in Korrosionsproben von „Schwarzen Flecken“ noch nicht identifizierte Zwischenphasen vorliegen könnten, welche bei einer Oxidation der Sulfide zu Sulfaten entstehen. Zur Identifikation solcher Zwischenphasen stellt die Raman-Spektroskopie ebenfalls eine vielversprechende Methode dar, da beim Vorliegen von S-O-Bindungen messbare Schwingungen zu erwarten sind.

3.2 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

3.2.1 Grundlagen

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche einer Probe geführt. Die verwendete Elektronenstrahlung kann durch Erhitzen einer Glühkathode erzeugt, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und mit Hilfe von Magnetspulen auf die Probe fokussiert werden.

Beim Auftreffen der Elektronenstrahlung auf die Probe sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, welche detektiert und durch die Umrechnung in Grauwertinformationen zur Bilderstellung genutzt werden können. Die beiden gängigsten Verfahren sind die Detektion von Sekundärelektronen oder Rückstreuelektronen. Aufgrund der geringeren Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist hierbei eine deutlich höhere Auflösung und zudem sehr gute Tiefenschärfe der Bilder im Vergleich zur Lichtmikroskopie möglich.

Bei Sekundärelektronen handelt es sich um Elektronen, welche durch un-

elastische Streumechanismen sekundär verursacht werden. Durch verschiedene Kontrastmechanismen entsteht im Bild der Eindruck, als würde man die Probe von oben betrachten, während diese aus Richtung des Detektors beleuchtet wird („Topographiekontrast“).

Werden durch elastische und unelastische Streuprozesse abgelenkte Rückstreuelektronen zur Bilderstellung verwendet, hängt die Intensität des Signals und somit die Helligkeit im Bild insbesondere von der Ordnungszahl der Elemente ab. Das erhaltene Bild stellt somit ein Materialkontrastbild dar, welches erste Informationen über die Materialzusammensetzung liefert.

Interaktionen der Probe mit der auftreffenden Strahlung lassen sich auch für die Elementaranalyse nutzen. Wird die Probe mit einem Elektronenstrahl beschossen so können kernnahe Elektronen aus Atomen herausgeschlagen werden. Die entstandene Lücke wird sofort durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital wiederbesetzt, wobei entsprechend der Energiedifferenz der beiden Orbitale ein Röntgenquant ausgesendet wird. Die ausgesendete charakteristische Röntgenstrahlung liefert ein Spektrum mit elementspezifischen Peaks. Zur Auswertung stehen hierbei verschiedene Analysenverfahren zur Verfügung, wobei die energiedispersive Röntgenspektroskopie bei einer Nachweisgrenze von ca. 0,1 % den Vorteil kurzer Messzeiten bietet und sich auch für raue Oberflächen eignet. Aufgrund der geringeren Quantenausbeute der Detektoren für längere Wellenlängen unter 1 keV und möglichen Problemen bei der Auflösung der dicht beieinanderliegenden K_{α} -Linien der leichten Elemente kann die Analyse von Elementen mit Ordnungszahlen < 11 allerdings einige Probleme bereiten. (Schmidt 1994)

3.2.2 Anwendung im Rahmen der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie die Morphologie von Korrosionsausblühungen auf Laborproben wie auch auf korrodierten historischen Objekten untersucht. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde angewandt, um die elementare Zusammensetzung der Korrosion qualitativ und semi-quantitativ zu analysieren.

Gearbeitet wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop EVO 60 der Firma Zeiss. Alle Untersuchungen wurden im Hochvakuum bei einer Kathodenspannung zwischen 10 und 20 kV und einem Arbeitsabstand von 10 mm (± 2 mm) durchgeführt. Zur Bilderzeugung wurde im Sekundärelektronenmodus gearbeitet um einen möglichst guten topografischen Kontrast zu

erhalten. Da es sich bei den Proben teilweise um historisch bedeutende Objekte handelt und Laborproben nach der Analyse in situ noch für weitere analytische Verfahren zur Verfügung stehen sollten, wurde auf das sonst übliche Bedampfen/Besputtern der Oberfläche mit einer leitenden Schicht aus beispielsweise Gold oder Graphit verzichtet. Die Qualität der erhaltenen Bilder kann in diesem Fall durch Aufladungseffekte an der Probenoberfläche stark abnehmen. Es zeigte sich allerdings, dass die im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben auch im Originalzustand ausreichende Bildqualitäten lieferten. EDX-Analysen wurden mit Hilfe eines Bruker XFlash 6130 Detektors durchgeführt und standardfrei ausgewertet. Die Analysen liefern daher ein nur semi-quantitatives Ergebnis. Bei der quantitativen Auswertung der leichteren Elemente, im vorliegenden Fall insbesondere Sauerstoff, ist erfahrungsgemäß von relativ ungenauen Werten auszugehen.¹²

3.3 Röntgenbeugungsverfahren

3.3.1 Grundlagen

Für die strukturelle Analyse kristalliner Substanzen können Röntgenbeugungsmethoden verwendet werden.

Kristalle zeichnen sich durch die dreidimensionale Fernordnung ihrer enthaltenen Atome aus. Die Orientierung der Netzebenen, welche durch parallele Ebenen von Atomen im Kristall gebildet werden, wird durch deren Schnittpunkte mit der a-, b- und c-Achse der Elementarzelle in den Achsenabschnitten $1/h$, $1/k$ und $1/l$ beschrieben. Für die Beugung monochromatischer Strahlung an der Elektronenhülle der Atome muss die Bedingung $\lambda \leq 2d$ erfüllt sein, wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und d der Netzebenenabstand im Kristall ist. Bei typischen Netzebenenabständen im Ångströmbereich wird daher Röntgenstrahlung verwendet.

Abhängig vom Einfallswinkel θ kann sich die gebeugte Strahlung durch konstruktive Interferenz zu einem messbaren Signal verstärken. Hierfür notwendige Bedingung ist, dass der Gangunterschied der gebeugten Wellen ein ganzzahliges Vielfaches (n) der einfallenden Wellenlänge (λ) ist. Ist dies erfüllt, so gilt die Bragg'sche Gleichung:

¹²Die quantitative Auswertung von EDX-Analysen ist mit einigen Herausforderungen wie der Schwierigkeit des Untergrundabzugs verbunden und wird bei der Messung nicht planpolierter Oberflächen zusätzlich stark erschwert (Schmidt 1994).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Das so entstehende Beugungsbild liefert Informationen über die Elektronendichteverteilung und somit der einzelnen Bausteine im Kristall und kann für die Bestimmung der Kristallstruktur herangezogen werden. (Massa 2005)

Neben der Messung von Einkristallen ist auch die Messung von Pulverproben möglich. Im fein verriebenen Pulver befindet sich statistisch gesehen immer eine ausreichende Anzahl von Kristalliten in einer der möglichen Stellungen um die Beugungsbedingungen zu erfüllen. Hierbei geht zwar das dreidimensionale Beugungsmuster, welches man bei Messungen an Einkristallen erhält, und somit ein Teil der Informationen verloren. Allerdings ist eine Identifikation bekannter Substanzen durch den Abgleich mit Datenbanken gut möglich.¹³

3.3.2 Anwendung im Rahmen der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Korrosionsproben in Pulverform durch Röntgenbeugungsexperimente (XRPD) analysiert. Für Messungen an Einkristallen enthielten die vorliegenden Proben keine Kristalle in ausreichender Größe. Die Messung an Pulverproben ermöglicht die Analyse von kristallinen Substanzen mit einer Nachweisgrenze von ca. 5 % in der Probe. Der zum Nachweis nötige Anteil einer Substanz in der Probe kann je nach Verbindung, Kristallinität, Qualität der Messung und anderen in der Probe enthaltenen Substanzen deutlich variieren. Im vorliegenden Fall konnte die Methode aufgrund der meist sehr geringen Probenmengen nur in einzelnen Fällen eingesetzt werden, um die Ergebnisse aus Raman-spektroskopischen Analysen zu bestätigen bzw. zu ergänzen. Meist nicht phasenreine und teilweise sehr fein kristalline Proben sowie die Ähnlichkeit der Kristallstrukturen einzelner Kupfersulfidphasen stellten im vorliegenden Fall bei der Auswertung der gemessenen Diffraktogramme eine zusätzliche Herausforderung dar. Die beobachtete Vorzugsrichtung bei Wachstum der Kupfersulfide als Plättchen oder Nadeln kann zudem zu einer Verfälschung der Reflexintensitäten führen.

¹³ICSD (International Crystal Structure Database) und ICDD (International Centre for Diffraction Data)

Gearbeitet wurde mit einem Pulverdiffraktometer STADI P der Firma STOE & Cie mit positionssensitivem Detektor (PSD), monochromatischer Röntgenstrahlung Mo-K α der Wellenlänge 71,07 pm und Germaniummonochromator. Erste Versuche zur Messung von Kupfersulfiden mit Cu-K α Strahlung lieferten deutlich schlechtere Ergebnisse mit starkem Untergrund und schlechterem Verhältnis von Signal zu Untergrund. Dieser Effekt kann durch Fluoreszenzerscheinungen verursacht werden, wenn Kupfer in der Probe durch die Verwendung von Cu-K α Strahlung angeregt wird (Fransen 2004). Während der Messung rotiert die auf einen amorphen Klebefilm aufgebrachte Probe in Transmissionsstellung senkrecht zum Röntgenstrahl, wodurch eine möglicherweise ungleichmäßige Anordnung der Kristallite auf dem Probenträger ausgeglichen wird. Da an manchen Kupfersulfiden thermomechanische Umwandlungen stattfinden können (Chakrabarti, Laughlin 1983), wurden die Proben bei der Vorbereitung nur kurz und mit möglichst wenig Druck verrieben.

In den Datenbanken ICSD und ICDD sind die aufgeführten Kupfersulfide enthalten, welche als Referenzen für die Messungen an Korrosionsproben in Frage kommen. Zudem wurden als Referenzen die in den Datenbanken enthaltenen Kupfersulfate, -carbonate, -chloride und -oxide herangezogen.

Summenformel	Mineralname	Struktur	Datenbank #
CuS	Covellin	hexagonal	ICSD 63327
Cu _{1,12} S	Yarrowit („blaubleibender Covellin“)	hexagonal (Goble 1980)	ICDD 36-379
Cu _{1,40} S	Spionkopit („blaubleibender Covellin“)	hexagonal (Goble 1980)	ICDD 36-380
Cu _{1,60} S	Geerit	kubisch	ICSD 628786
Cu _{1,70} S	Anilit	orthorhombisch	ICSD 16011
Cu _{1,78} S	Roxbyit	triklin	ICSD 185807
Cu _{1,80} S	Digenit	kubisch	ICSD 95396
Cu _{1,97} S	Djurleit	monoklin	ICSD 10100
Cu ₂ S	Chalkosin	monoklin	ICSD 10033

Die bei Raumbedingungen stabilen Kupfersulfide bewegen sich stöchiometrisch im Bereich zwischen Cu_{2-x}S mit $x=0-1$ mit Chalkosin und Covellin als Endpunkten der Reihe. Goble (1985) gibt einen detaillierten Überblick über die Kristallstrukturen der Kupfersulfide und teilt diese in drei Gruppen ein: Chalkosin und Djurleit bilden eine Kristallstruktur, in welcher die Schwefelatome eine kubisch dichteste Packung einnehmen. Digenit, Anilit und Geerit bilden Strukturen mit hexagonal dichtester Kugelpackung der Schwefelatome. Eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Schwefelatome bei einer großen strukturellen Ähnlichkeit zu Djurleit und Chalkosin wird auch für das erst später charakterisierte Roxbyit beschrieben (Mumme et al 2012). Spionkopit, Yarrowit und Covellin bilden wiederum hexagonal dichteste Schwefelpackungen in Kombination mit Schichten aus kovalenten Schwefelbindungen. Die Röntgendiffraktogramme verdeutlichen die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen verschiedenen Kupfersulfidphasen (Abbildung 3).

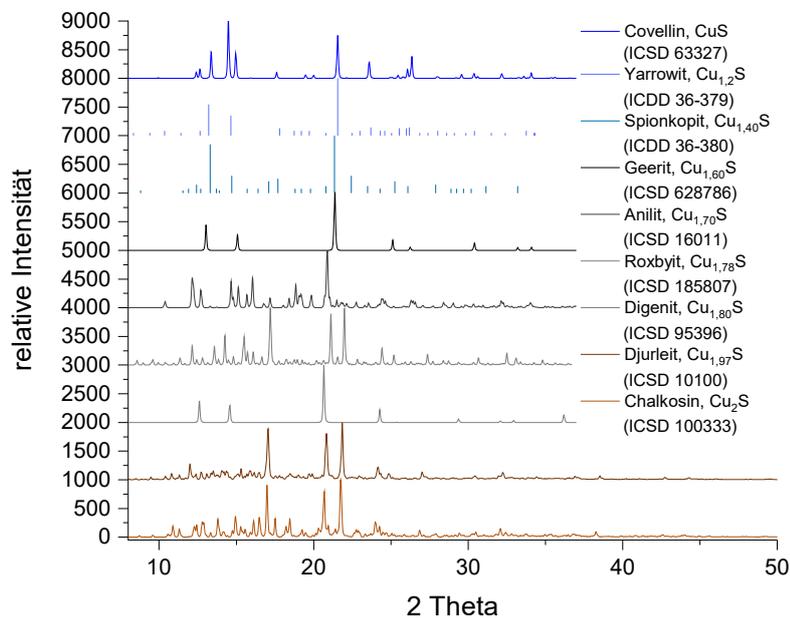


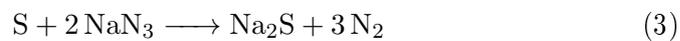
Abbildung 3: Röntgendiffraktogramme bekannter Kupfersulfidphasen

3.4 Weitere Analysen und Testverfahren

3.4.1 Iod-Azid-Reaktion

Die Iod-Azid-Reaktion (Jander, Blasius 1970; Lee, Thickett 2004) wurde zum Nachweis von Sulfiden in Korrosionsprodukten und Materialien, welche als Schadstoffquelle verdächtigt wurden, angewendet.

Der Nachweis beruht auf folgender Reaktion der Iod- und Natriumazid-haltigen Testlösung in Gegenwart von Sulfiden:



Eine positive Reaktion ist durch eine starke Gasentwicklung im Mikroskop leicht zu erkennen. Da die Oxidationsstufe des Schwefels im Rahmen der Gesamtreaktion nicht verändert wird, reichen schon sehr geringe Probemengen aus, insbesondere, wenn die Reaktion auf einem Objektträger durchgeführt und durch ein Mikroskop beobachtet wird.

3.4.2 Oddy-Test

Oddy-Tests wurden an Materialien durchgeführt, welche in den untersuchten Sammlungen als Schadstoffquelle verdächtigt wurden.

Im Rahmen des Tests wird eine beschleunigte Alterung eines Materials über 28 Tage in einem geschlossenen Raum bei 100 % relativer Luftfeuchte und 60 °C herbeigeführt. Über dem zu testenden Material angebrachte Metallcoupons dienen als Indikator für gasförmige Schadstoffe, welche im Rahmen der Alterung freigesetzt werden. Als Vorschrift wurde hierbei die Version von Robinet und Thickett (2003) herangezogen¹⁴, wobei Kupfer- und Silbercoupons als Indikatoren eingesetzt wurden. Blanke Silberoberflächen reagie-

¹⁴Die vorgeschriebene Materialmenge von 2 g konnte nicht in allen Tests eingehalten werden, da entweder zu wenig Material zur Verfügung stand oder das Material eine sehr geringe Dichte aufwies und keine ausreichende Menge in das verwendete Glasrohr passte. Korenberg et al (2018) untersuchen die Verwendung unterschiedlicher Reinigungslösungen zur Präparation der Testcoupons und weisen darauf hin, dass leichte Korrosionserscheinungen durch die Verdunstung von Aceton auf den Metalloberflächen auftreten können und Verschmutzungen durch Fingerabdrücke nicht zuverlässig durch die Reinigung mit Glasfaserpinseln entfernt werden. In eigenen Tests konnten keine bedeutenden Korrosionserscheinungen an Blindproben festgestellt werden, weshalb die durchgeführte Reinigungsprozedur als ausreichend eingestuft wurde.

ren sehr empfindlich auf Schwefel und reduzierte Schwefelverbindungen in der Atmosphäre und bilden in deren Anwesenheit deutlich sichtbare Anlaufschichten aus schwarzem Silbersulfid. Die Korrosion von Kupferoberflächen ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und auch blankes Kupfer reagiert sehr empfindlich auf gasförmigen Schwefel und reduzierte Schwefelverbindungen mit der Bildung dunkler Kupfersulfide. Kupfer reagiert allerdings zudem empfindlich auf eine ganze Bandbreite gasförmiger Schadstoffe wie beispielsweise organische und anorganische Säuren und bildet in deren Anwesenheit grüne bis blaue Korrosionsprodukte, welche die gleichzeitige Bildung von schwarzen Kupfersulfiden verschleiern können. Zu jeder Versuchsreihe wurde jeweils eine Blindprobe ohne zu alterndes Material angesetzt. Man muss bei der Beurteilung von Oddy-Tests, wie bei allen beschleunigten Alterungstests unter extremen Bedingungen, in Betracht ziehen, dass das Ergebnis mit einer längeren Alterung bei Raumbedingungen nur bedingt vergleichbar ist. Es besteht die Möglichkeit, dass unter extremeren Bedingungen Reaktionen nicht nur beschleunigt werden, sondern am Material oder auch an den als Indikator dienenden Metallcoupons Reaktionen stattfinden, welche unter Raumbedingungen nicht stattfinden würden.

Im vorliegenden Fall belegt ein positiver Oddy-Test zwar die Möglichkeit einer Freisetzung schwefelhaltiger Schadstoffe aus einem Material, ist jedoch kein sicherer Beweis dafür, dass dies auch unter Raumbedingungen stattfindet und es sich hierbei um die (einzige) Schadstoffquelle in einer Sammlung handelt.

4 Simulation der Korrosion auf Metalloberflächen

4.1 Ziel und Durchführung der Experimente

Offene Fragen wurden bereits am jeweiligen Ende der Unterkapitel der Literaturübersicht thematisiert. Folgende bislang ungeklärte Aspekte wurden hierbei herausgearbeitet:

1. Lassen sich im Laborexperiment sulfidische Korrosionsprodukte auf Kupfer und/oder Kupferlegierungen erzeugen, welche morphologisch und chemisch mit „Schwarzen Flecken“ auf Kulturgütern übereinstimmen? Dieser Punkt ist in der vorliegenden Arbeit von zentraler Bedeutung. Aus Laborexperimenten gewonnene Erkenntnisse lassen sich nur dann auf den Korrosionsprozess in der Praxis übertragen, wenn die im Labor erzeugte Korrosion in ihrer Morphologie und Zusammensetzung mit der in der Praxis auftretenden Korrosion vergleichbar ist.
2. Kann ein systematischer Einfluss der klimatischen Parameter Temperatur und relative Luftfeuchte auf den Korrosionsprozess nachgewiesen werden?
3. Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung der Kupferlegierung auf den Korrosionsprozess und unter welchen Bedingungen bilden sich entsprechende Ausblühungen auf Kupferverbindungen? Welchen Einfluss hat die Oberflächenbeschaffenheit des korrodierenden Metalls?
4. Welche Schadstoffe und Emissionsquellen sind für die Korrosion verantwortlich?
5. Wie ist die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte - unter welchen Bedingungen findet eine weitere Oxidation der primär gebildeten Kupfersulfide statt und welche Produkte entstehen hierbei?
6. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Morphologie, Farbe, der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsprodukte, den Korrosionsbedingungen sowie der Zusammensetzung und Beschaffenheit des Ausgangsmaterials?
7. Aus restauratorischer und konservatorischer Sicht stellt sich insbesondere die Frage nach präventiven Strategien gegen das Auftreten der

Korrosion. In befallenen Sammlungen werden Informationen zum Umgang mit betroffenen Objekten benötigt.

Im Folgenden wird die Durchführung der Experimente zur Simulation der Korrosion im Labor erörtert:

Für die Versuche wurden quadratisch zugeschnittene Coupons mit 2 cm Kantenlänge aus gewalztem Kupfer und den Kupferlegierungen CuSn8 und CuZn10¹⁵ in Exsikkatoren in Gegenwart von elementarem Schwefel bei verschiedenen Temperaturen und relativer Luftfeuchte exponiert.

Als Legierungspartner wurden die auch in musealen Objekten häufig nachgewiesenen Elemente Zinn und Zink in etwa gleichen Anteilen gewählt, um deren Einfluss auf den Korrosionsprozess und die entstehenden Produkte systematisch mit der Korrosion an reinem Kupfer vergleichen zu können.

Wie in Unterabschnitt 2.5 ausführlich diskutiert wird, wurde elementarer Schwefel sehr häufig als Ursache der Korrosion identifiziert. Entsprechend des temperaturabhängigen Dampfdrucks für elementaren Schwefel ergibt sich eine Gleichgewichtskonzentration von 1,35 ppb bei 20 °C und 16,98 ppb bei 40 °C von alpha-Schwefel (S₈) in der Gasphase (Meyer, Pietsch 1953: 527). Aufgrund dieser Tatsache sind mögliche Konzentrationsbereiche in Museen und Sammlungen mit betroffenen Objekten gut abzuschätzen. Die Konzentration, welche sich im Exsikkator einstellt, kann hierbei als in der Praxis maximal mögliche Konzentration angesehen werden. Aufgrund einer langsamen Luftumwälzung kann eine geringere Schwefelkonzentration in den Randbereichen der Exsikkatoren nicht ausgeschlossen werden. Allerdings zeigten sich keine Unterschiede im Korrosionsverhalten zwischen den Seiten der Coupons, welche der Schwefelquelle zu- bzw. abgewandt waren. Um die Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurde die Schwefelquelle jeweils in der Mitte des Exsikkators positioniert und die Metallcoupons in einheitlichen Abständen um die Schwefelquelle angeordnet. Bei einer künstlichen Umwälzung der Luft in den Exsikkatoren bestünde die Gefahr, dass zu starke Bewegungen Einfluss auf die Ausprägung der Korrosionsprodukte nehmen könnten. Bei einer mikroskopischen Untersuchung von Korrosionsproben im Vorfeld konnte bereits bei geringem Luftzug durch offene Türen im Raum eine Bewegung an den morphologisch sehr feinen Strukturen beobachtet werden. Bei etwas stärkerem Luftzug lösten sich bereits Produkte von

¹⁵Die verwendeten Metallbleche wurden von der Firma Wieland-Werke AG zur Verfügung gestellt. Weitere Angabe zur Zusammensetzung der Metalle finden sich unter 12.1.

der korrodierten Oberfläche ab. Aus diesem Grund wurde eine Luftumwälzung in den Exsikkatoren nicht weiter in Erwägung gezogen. Die Konzentration anderer reduzierter Schwefelverbindungen, welche in Sammlungen für die Bildung „Schwarzer Flecken“ auf Objekten verantwortlich sein können, ist im Gegensatz zu elementarem Schwefel deutlich schwieriger einzugrenzen. Zudem wäre für die Einstellung einer gleichbleibenden Konzentration der Gase bei einer konstanten relativen Luftfeuchte ein relativ aufwendiger Versuchsaufbau notwendig, bei welchem das korrosive Gas mit konstanter Flussgeschwindigkeit durch die Kammer mit den Coupons geleitet werden müsste. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit elementarem Schwefel als Schadstoffquelle gearbeitet. Die verwendete Methode ist praktisch einfach im Exsikkator umsetzbar und erlaubt somit die parallele Durchführung einer größeren Zahl von Versuchsreihen. Dies ist für die Vergleichbarkeit der verschiedenen zu untersuchenden Faktoren bei einer mehrwöchigen Expositionsdauer von großer Bedeutung.

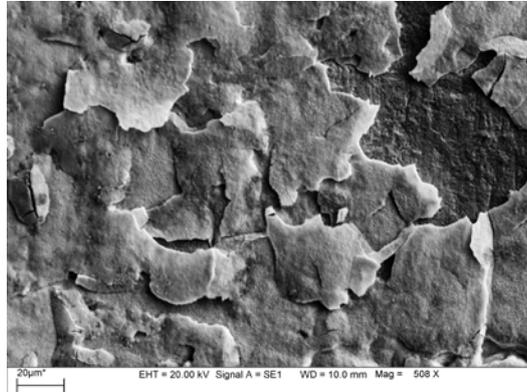
Die Oberflächen der Metallcoupons wurden vor dem Experiment mit Glasfaserpinseln und anschließendem Spülen mit demineralisiertem Wasser und Aceton gereinigt und an Luft getrocknet, um eine möglichst einheitliche Oberfläche, frei von Oxidationsprodukten und Verschmutzungen, zu erzeugen.

Die Oberflächen ausgewählter Coupons wurden vor dem Versuch mit Micro-mesh Schmirgelleinen mit zunehmend feiner Körnung von 1500 bis 12000 poliert und gereinigt bzw. poliert, gereinigt und anschließend über der Flamme des Bunsenbrenners erhitzt, bis eine einheitliche dunkle Oxidschicht vorhanden war. Im rasterelektronenmikroskopischen Bild ist nach dieser Oxidation eine dichte und homogene Oberflächenschicht zu erkennen (Abbildung 4), welche Raman-spektroskopisch als Mischung aus Tenorit und Cuprit identifiziert wurde (Abbildung 5). Lediglich im Bereich, in welchem der Coupon während dem Erhitzen mit der Tiegelzange gehalten wurde, finden sich Defekte in Form sich abhebender Schollen in der Oxidschicht (Abbildung 4). Die polierte Oberfläche soll eventuelle Unterschiede zu einer grob gereinigten Oberfläche mit stärkeren Kratzern demonstrieren. Die oxidierte Oberfläche soll den Einfluss einer deckenden Oxidschicht auf den Korrosionsprozess demonstrieren, da in der Praxis an musealen Objekten selten blanke Metalloberflächen vorhanden sind.

Auf die Oberfläche weiterer Coupons wurde je 10 mg (+/- 1 mg) Cuprit,



(a) Kupfercoupon mit oxidierter Oberfläche



(b) REM-Aufnahme von Defekten in oxidierter Kupferoberfläche

Abbildung 4: Kupfercoupon mit oxidierter Oberfläche

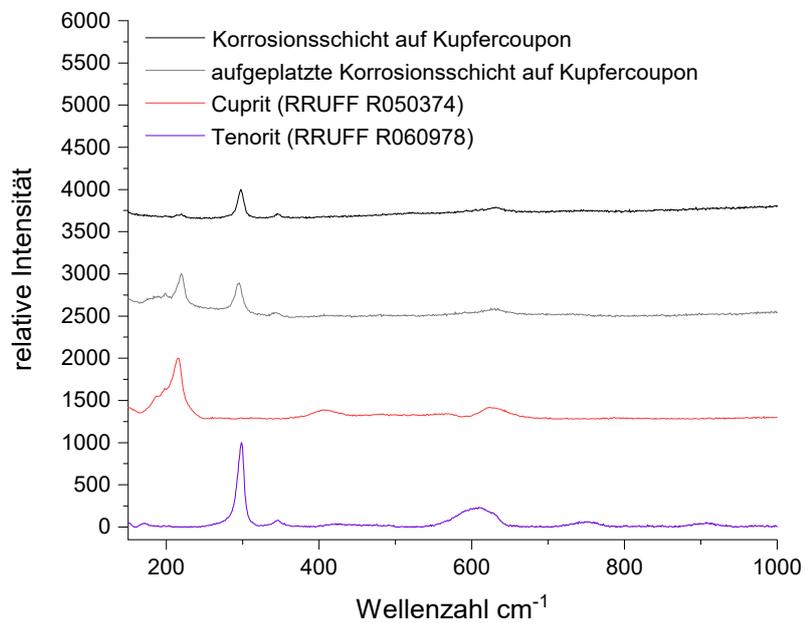


Abbildung 5: Raman-Spektren der oxidierten Oberfläche eines Kupfercoupons

Tenorit, Malachit, Chalkosin¹⁶ oder Covellin aufgestreut. Cuprit entsteht auf Kupfer und Kupferlegierungen als natürliche Patina durch die Exposition an feuchter Luft oder auch während der Bodenlagerung archäologischer Objekte. Tenorit tritt als Korrosion auf Kulturgütern hingegen seltener auf. Die Bildung ist zwar im Pourbaix Diagramm für verschiedene Korrosionsbedingungen vorgesehen, allerdings ist die Entstehung in der Praxis, insbesondere durch kinetische Faktoren, auf seltene Bedingungen wie hohe Temperaturen oder einen hohen pH-Wert beschränkt. Malachit tritt als typisches Korrosionsprodukt an Bodenfunden, oft in Kombination mit Cuprit, auf. Auch an marinen Funden und Außenbronzen ist die Bildung von Malachit als Korrosionsprodukt möglich. Zudem wurde Malachit schon seit ca. 7000 v. Chr. in verschiedenen Kulturen als Schmuckstein, und später auch als Pigment, verwendet. (Scott 2002) Die aufgestreuten Pulver erlauben zwar keinen Vergleich mit einer dichten Korrosionsschicht aus der jeweiligen Verbindung. Das Pulver bietet keine dichte Barriere zwischen Kupferoberfläche und Atmosphäre und kann zudem hygroskopisch wirken. Die Versuche sollen jedoch zeigen, ob diese als stabil geltenden Korrosionsprodukte die Korrosionsprozesse am Metall durch einen direkten Kontakt beeinflussen und/oder selbst reagieren.

Die Kupfersulfide Chalkosin und Covellin wurden in „Schwarzen Flecken“ identifiziert. Die Experimente an mit Kupfersulfiden geimpften Coupons wurden lediglich als Blindproben in Abwesenheit von elementarem Schwefel bei 40 °C durchgeführt. Die Ergebnisse ergänzen die unter 5 beschriebene Versuchsreihe zur Stabilität „Schwarzer Flecken“ und geben Aufschluss darüber, wie stabil sich die primär gebildeten Sulfide auf einer Kupferoberfläche verhalten, wenn keine Schadstoffbelastung mehr vorhanden ist.

Alle Kupfercoupons mit und ohne Oberflächenbehandlung und Impfung wurden bei 20 °C (Zimmertemperatur)¹⁷ über einen Zeitraum von 30 Wochen bewittert. Für die Versuchsreihen an Legierungen bei 20 °C wurde aufgrund der geringeren Korrosionsrate jeweils ein Coupon für 30, 45 und 60 Wochen bewittert. Kupfercoupons mit spezieller Oberflächenbehandlung

¹⁶Chalkosin wurde in Anlehnung an die Experimente von Blachnik und Müller (2000) synthetisiert, indem stöchiometrischen Mengen von Schwefel und Kupfer in Pulverform in evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen, 5 Tage bei 450 °C im Ofen gelagert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Zusammensetzung des Produktes wurde mittels XRPD bestätigt.

¹⁷Alle Temperaturangaben im Rahmen der Arbeit beinhalten eine mögliche Abweichung von +/-2 °C.

oder Impfung wurden bei 40 °C ebenfalls für 30 Wochen bewittert. Reine Kupfercoupons und Legierungen, sowie mit Kupfersulfiden geimpfte Coupons, wurden bei 40 °C für jeweils 4 und 30 Wochen bewittert, um einen Korrosionsverlauf beobachten zu können. 20 °C, als repräsentativer Wert für eine übliche Zimmertemperatur, werden verglichen mit einem höheren Temperaturwert von 40 °C, um den Einfluss einer Temperaturerhöhung auf den Korrosionsprozess zu untersuchen. Auf den Vergleich mit noch höheren Temperaturwerten wurde bewusst verzichtet. Mit zunehmend extremen Bedingungen im Laborexperiment ist es möglich, dass in der Praxis über einen längeren Zeitraum stattfindende Reaktionen nicht nur beschleunigt werden, sondern auch Reaktionen möglich werden, welche unter realen Bedingungen nicht auftreten würden. Die Bewitterungszeiträume wurden erst während des Experimentes endgültig festgelegt. Hierbei wurde gewartet, bis eine Menge an Korrosionsprodukten auf den Metalloberflächen vorhanden war, welche eine Möglichkeit der Analyse mittels Raman-Spektroskopie und XRPD erwarten ließ.

Versuchsreihen bei 20 °C wurden jeweils bei einer relativen Luftfeuchte (rF) von 54 und 95 % durchgeführt¹⁸. Vergleichende Experimente bei 40 °C wurden bei 9, 33, 54 und 95 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Die relative Luftfeuchte wurde über die gesättigte Lösung mit Bodensatz von Natriumhydroxid, Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat und Kaliumnitrat in den Exsikkatoren eingestellt (Greenspan 1977). Eine relative Luftfeuchte von 54 % ist ein repräsentativer Wert für klimatisierte Arbeits- und Ausstellungsräume. In Räumen von Depots und Museen, welche speziell für die Ausstellung und Lagerung von Metallobjekten konzipiert sind, wird generell eine möglichst niedrige relative Luftfeuchte empfohlen, da viele Korrosionsprozesse hierdurch eingeschränkt werden können. Häufig wird in diesem Fall mit Werten um 35 % gearbeitet. Die Werte von 9 bzw. 95 % stellen Extremsituationen dar, welche in der Realität nur selten auftreten. Sie liefern Informationen über die Korrosionsabläufe bei extrem ungünstigen klimatischen Verhältnissen mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit bzw. zeigen, ob auch bei extrem niedrigen Werten noch Korrosionsprozesse stattfinden.

Zu allen Versuchsreihen wurden entsprechende Blindproben unter glei-

¹⁸ Alle Angaben von relativer Luftfeuchte im Rahmen der Arbeit beinhalten eine mögliche Abweichung von +/-3 %, welche sich auch darauf gründet, dass die mit Salzlösungen eingestellte rF mit zunehmender Temperatur geringfügig abnimmt.

chen Bedingungen in Abwesenheit von elementarem Schwefel gelagert. Einzelne Versuche wurden in dreifacher Ausführung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Vor Beginn des Versuchs sowie nach Versuchsende und einer Trockenzeit an Luft von mindestens 4 Stunden wurden die Coupons gewogen, um die Korrosion anhand einer Massenzunahme quantifizieren zu können. Anschließend wurden die Oberflächen mikroskopisch untersucht und dokumentiert. An ausgewählten Coupons wurden Analysen mittels REM, EDX, Raman-Spektroskopie und XRPD durchgeführt.

Eine tabellarische Aufstellung aller Korrosionsexperimente an Metallcoupons mit Abbildungen, Korrosionsbeschreibung und Analyseergebnissen ist im Anhang der Arbeit aufgeführt.

4.2 Ergebnisse

Die Auswertung mehrfach durchgeführter Versuche zeigte eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Coupons, welche bei gleichen Bedingungen über gleiche Zeiträume korrodiert wurden, zeigten lediglich geringe Abweichungen in Bezug auf das absolute Ausmaß der Korrosion. Die quantitative gravimetrische Auswertung der Experimente war nicht möglich, da im Rahmen der Versuche meist nicht ausreichend Korrosion erzeugt wurde, um eine signifikante Massenzunahme messen zu können.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente im Zusammenhang mit den variierten Faktoren relative Luftfeuchte, Temperatur, Legierungszusammensetzung, Impfung mit Korrosionsprodukten und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls beschrieben.

4.2.1 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Bei 40 °C und 9 % rF bilden sich auf der Kupferoberfläche innerhalb von 30 Wochen in Gegenwart von elementarem Schwefel kleine schwarze plättchenförmige Kristalle, welche einen relativ homogenen, an den Couponrändern etwas dichteren Belag bilden. Die Korrosion kann durch Röntgenbeugungsanalysen als Spionkopit identifiziert werden. Im Raman-Spektrum ist schon nach 4 Wochen Exposition eine leichte Disulfidbande erkennbar (Abbildung 6-8, 16). Bei 40 °C und 33 % rF bildet sich auf der Kupferoberfläche innerhalb von 30 Wochen in Gegenwart von elementarem Schwefel

ebenfalls ein Belag aus schwarzen plättchenförmigen Kristallen, welche im Vergleich zur Korrosion bei 9 % rF größer, aber weniger dicht auftreten. Raman-spektroskopisch ist ebenfalls bereits nach 4 Wochen eine Disulfidschwingung an den Korrosionsprodukten messbar. Die Röntgenbeugungsanalyse nach 30 Wochen Exposition identifiziert die Korrosion als Yarrowit. Ein geringer Anteil an Covellin kann nicht ausgeschlossen werden (Abbildung 9-11, 16-17). Bei 40 °C und 54 % rF bildet sich auf der Kupferoberfläche innerhalb von 30 Wochen in Gegenwart von elementarem Schwefel ein relativ dichter und gleichmäßiger Belag aus braunen bis dunkel glitzernden Korrosionsprodukten. Diese wachsen im Bereich der Ränder der Coupons etwas dichter. Bei mikroskopischer Betrachtung sind sehr dünne plättchenförmige Kristalle neben netzartig verzweigten Strukturen zu erkennen, wobei die plättchenförmigen Kristalle in den Randbereichen überwiegen. Nach einer Exposition von 4 Wochen sind noch keine plättchenförmigen Kristalle, sondern nur netzartige flache Strukturen zu erkennen. An plättchenförmigen Kristallen können Raman-Spektren mit deutlicher Disulfidschwingung gemessen werden. An den verzweigten bzw. durchbrochenen Strukturen war nur in manchen Fällen eine leichte Bande in diesem Bereich messbar, bei anderen Messungen traten keine Banden auf. Röntgenbeugungsanalysen nach einer Exposition von 30 Wochen weisen in den Korrosionsproben Spionkopit und Anilit nach (Abbildung 12-15, 16-17). In Bereichen der Couponmitte, in welchen der Untergrund zwischen den Korrosionsprodukten sichtbar bleibt, ist eine metallisch glänzende Oberfläche zu erkennen. EDX-Analysen dieser Bereiche zeigten einen Kupfergehalt von mindestens 93 % neben geringen Schwefel- und Sauerstoffanteilen.

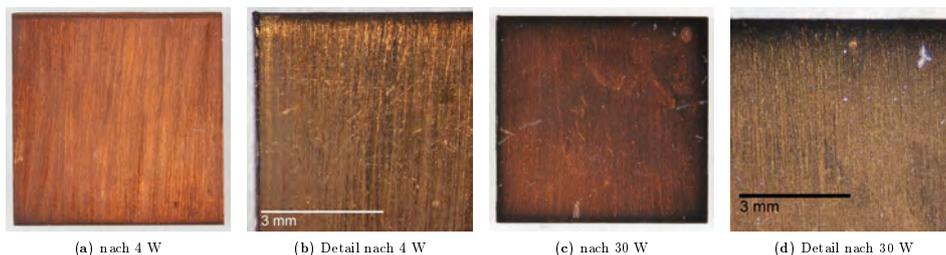
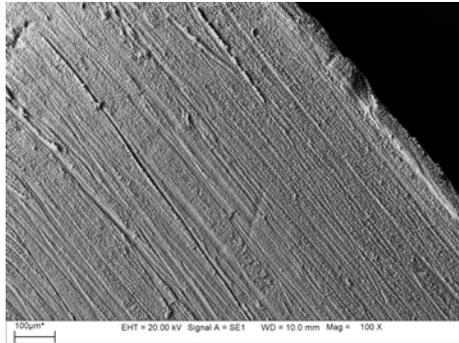
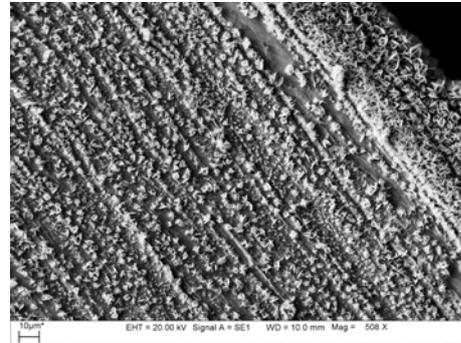


Abbildung 6: Kupfercoupons nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 9 % rF

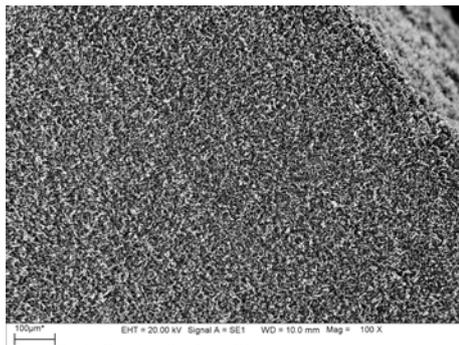


(a) REM-Aufnahme 1

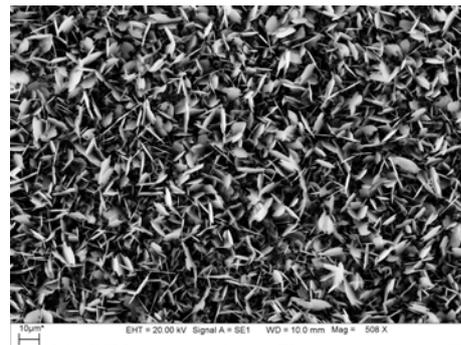


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 7: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 4 W bei 9 % rF

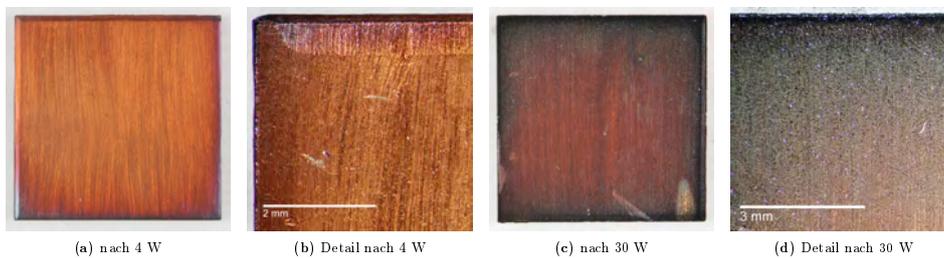


(a) REM-Aufnahme 1



(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 8: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 9 % rF



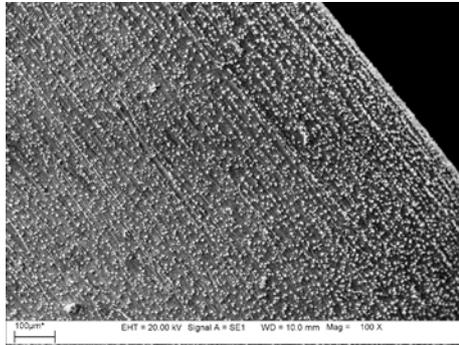
(a) nach 4 W

(b) Detail nach 4 W

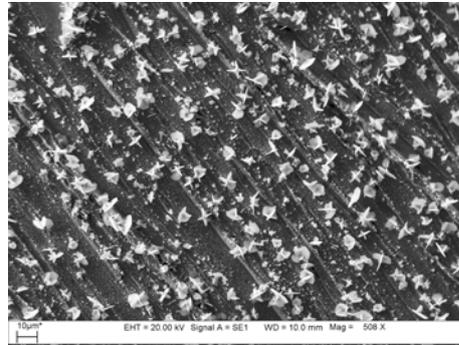
(c) nach 30 W

(d) Detail nach 30 W

Abbildung 9: Kupfercoupons nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 33 % rF

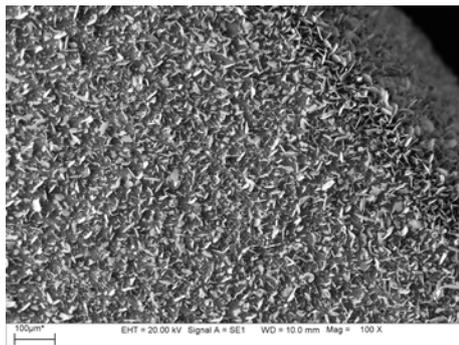


(a) REM-Aufnahme 1

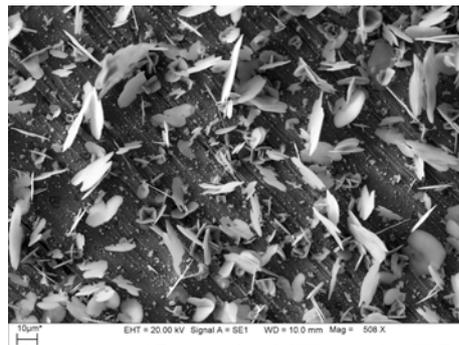


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 10: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 4 W bei 33 % rF



(a) REM-Aufnahme 1

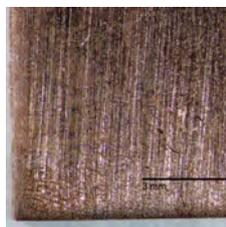


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 33 % rF



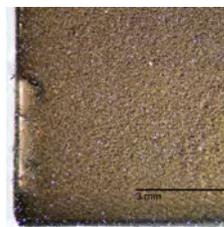
(a) nach 4 W



(b) Detail nach 4 W

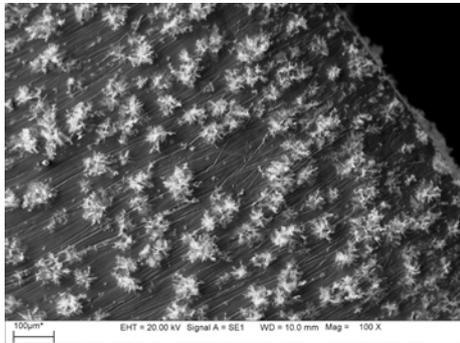


(c) nach 30 W

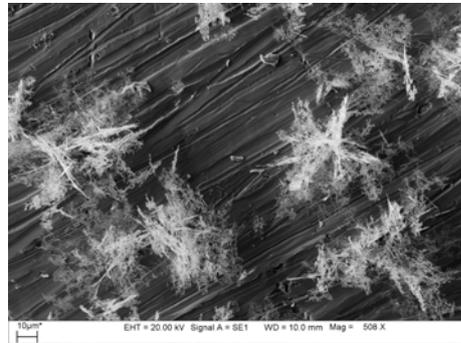


(d) Detail nach 30 W

Abbildung 12: Kupfercoupons nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 54 % rF



(a) REM-Aufnahme 1



(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 13: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 4 W bei 54 % rF

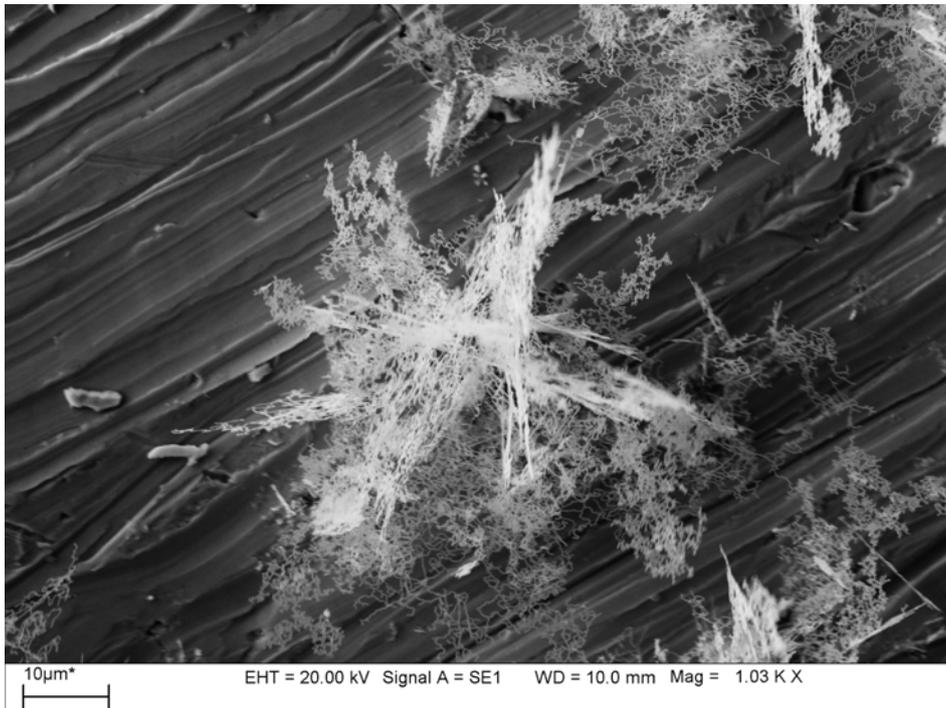
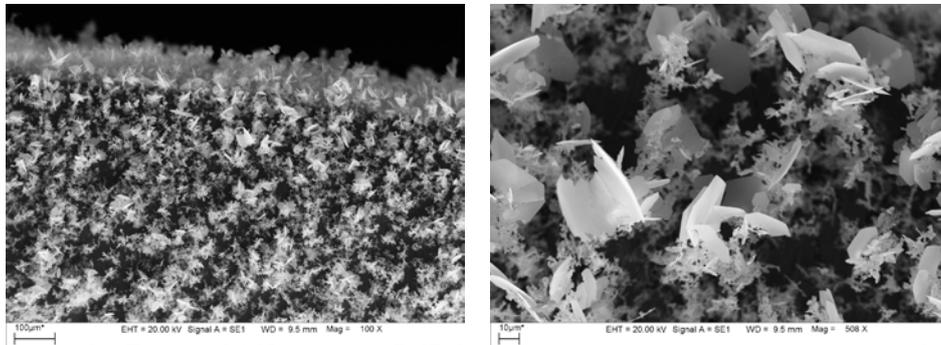


Abbildung 14: REM-Aufnahme der Korrosion auf Cu nach 4 W bei 54 % rF



(a) REM-Aufnahme 1

(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 54 % rF

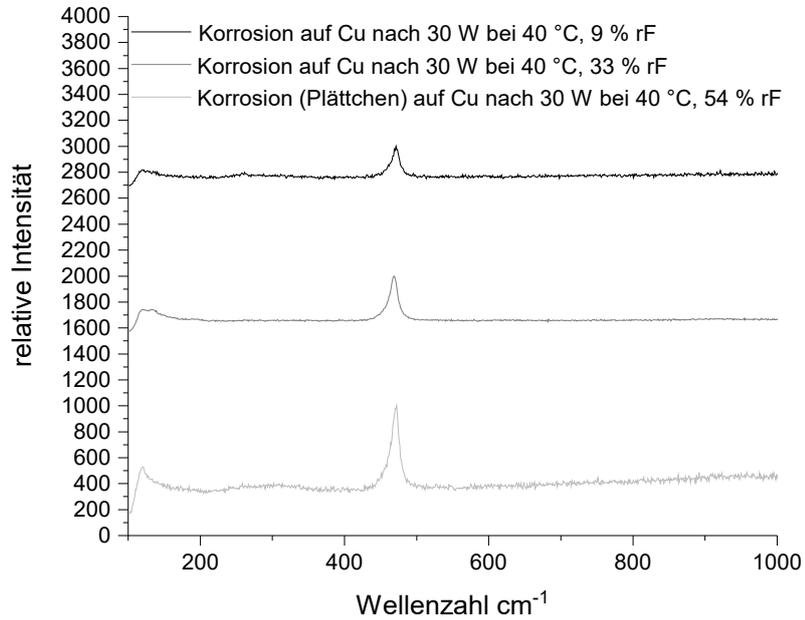


Abbildung 16: Raman-Spektren der Korrosion auf Cu mit Bande bei 470 cm^{-1}

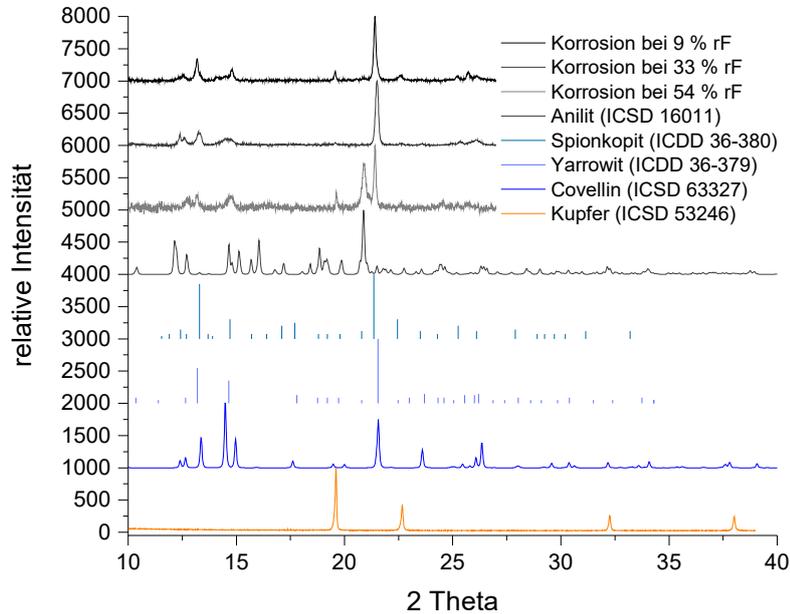


Abbildung 17: XRPD-Messungen der Korrosion auf Cu nach 30 W Exposition bei 40 °C

Bei 40 °C und 95 % rF bildet sich auf größeren Bereichen der Kupferoberfläche innerhalb von 4 Wochen in Gegenwart von elementarem Schwefel eine dünne kompakte dunkle Anlaufschicht, welche Raman-spektroskopisch als Cuprit identifiziert werden kann. Vereinzelt, insbesondere entlang der Kanten der Coupons, bilden sich kleine dunkel- bis hellbraune büschelförmige Ausblühungen. Bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung zeigt sich, dass hellbraune wie auch dunkelbraune Büschel aus sehr feinen dendritischen Formen bestehen, wobei an den Enden der Dendriten in dunkelbraunen Ausblühungen Verdickungen zu beobachten sind. Während die hellbraunen Produkte keine Banden im Raman-Spektrum zeigen, tauchen bei der Messung der dunklen Verdickungen an den Spitzen der Dendriten für Tenorit typische Banden im Raman-Spektrum auf. Innerhalb von 30 Wochen bildet sich eine geschlossene dunkelgrau bis blau-schwarze kompakte Korrosionsschicht, welche elektronenmikroskopisch betrachtet als buckelige Oberfläche erscheint und im Raman-Spektrum die für Djurleit typische breite Bande sowie ein für Cuprit charakteristisches Spektrum zeigt. Sehr vereinzelt auf der Fläche der Coupons und als fast durchgehende Reihe entlang der Couponkanten befin-

den sich büschelförmige, teils hellbraune, teils dunkelbraun bis grauschwarze, teils hellgraue Korrosionsausblühungen. Elektronenmikroskopisch betrachtet bestehen die hellbraunen Produkte aus sehr feinen, dendritisch bis nadel-förmigen Einheiten. Hellbraune sehr feine nadelförmige Produkte befinden sich partiell auch in geringer Menge auf der dunklen Anlaufschicht. Aufgrund der feinen Strukturen lassen sich die Produkte im Raman-Mikroskop schwer fokussieren. In einzelnen Bereichen der hellbraunen Ausblühungen ist jedoch die für Djurleit typische breite Bande messbar. Dunkelbraune bis dunkelgraue Ausblühungen zeigen bei elektronenmikroskopischer Betrachtung ebenfalls feine dendritische Einheiten mit unterschiedlich starken Verwachsungen an den Spitzen, welche Raman-spektroskopisch als Tenorit identifiziert werden können. Umso ausgeprägter die Verwachsungen sind, umso dunkler erscheint die Farbe der Ausblühungen. Vereinzelt sind im Bereich der Verwachsungen kleine schwarze plättchenförmige Kristalle erkennbar, in deren Raman-Spektrum eine Disulfidbande auftaucht. Hellgraue Büschel bestehen elektronenmikroskopisch oberflächlich betrachtet aus einer Vielzahl kompakter Partikel, zwischen denen sich vereinzelt plättchenförmige Kristalle erkennen lassen. Bei einer hohen Vergrößerung im Lichtmikroskop erscheinen die plättchenförmigen Kristalle schwarz, die übrigen Partikel hellgrün bis farblos (Abbildung 18-25). Die Raman-spektroskopische Analyse der hellgrünen bis farblosen Partikel identifiziert diese als Antlerit, an den schwarzen Partikeln ist eine Disulfidschwingung messbar (Abbildung 26). Bei einer elektronenmikroskopischen Untersuchung der büscheligen Ausblühungen im Querschnitt zeigt sich, dass die hellbraunen fein dendritischen Produkte oberflächlich zu dunkleren braunen bis grauen kompakteren Produkten reagieren und hierdurch insgesamt als dunkle Büschel erscheinen. Diese wiederum reagieren oberflächlich zu hellgrünen bis farblosen Produkten und erscheinen hierdurch hellgrau. Dunkelbraune und hellgraue Ausblühungen zeigen im Inneren eines Büschels stets noch verbliebene hellbraune, fein dendritische Produkte. Allerdings kann auch beobachtet werden, dass auf dunkelbraunen und hellgrauen Ausblühungen erneut hellbraune Büschel zu wachsen beginnen (Abbildung 20, 23).

Eine Röntgenbeugungsanalyse der gesamten Korrosion auf einem Coupon nach 30 Wochen Exposition zeigt hauptsächlich für Cuprit spezifische Peaks, zudem tauchen weitere kleinere Peaks auf, welche aber nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können (Abbildung 27). Die übrigen Raman-

spektroskopisch identifizierten Produkte Tenorit, Antlerit und nicht näher bestimmte Disulfide treten in so geringen Mengen auf, dass sie durch die XRPD Analyse nicht nachweisbar sind.

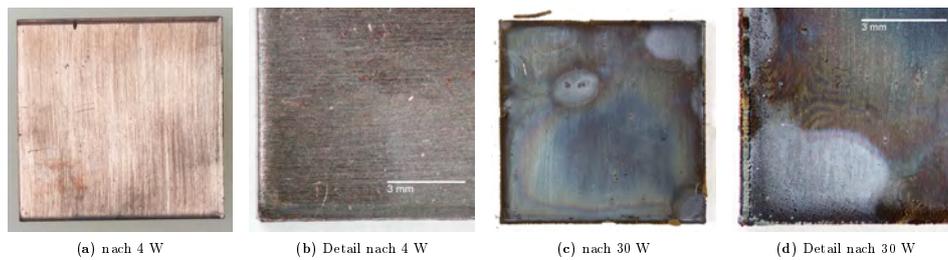


Abbildung 18: Kupfercoupons nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 95 % rF

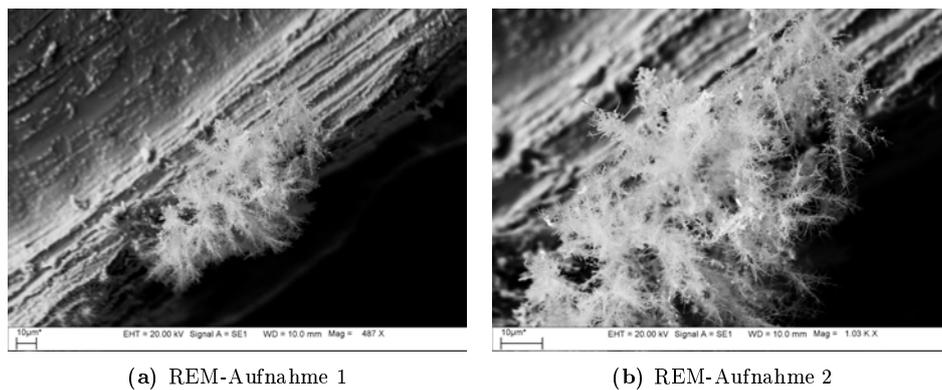
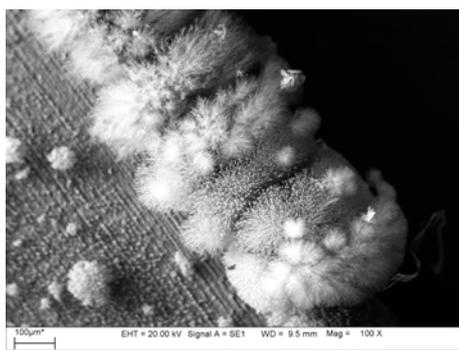


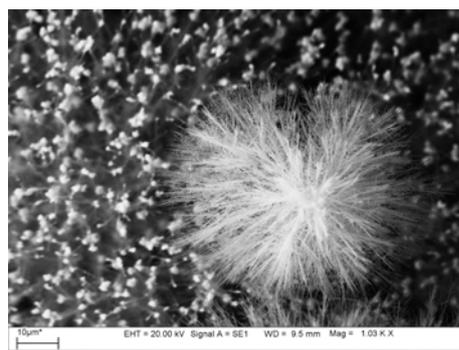
Abbildung 19: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 4 W bei 95 % rF



Abbildung 20: Unterseite vom Coupon gelöst, zu einer Reihe zusammengewachsener büschelförmiger Ausblühungen nach 30 W bei 40 °C und 95 % rF

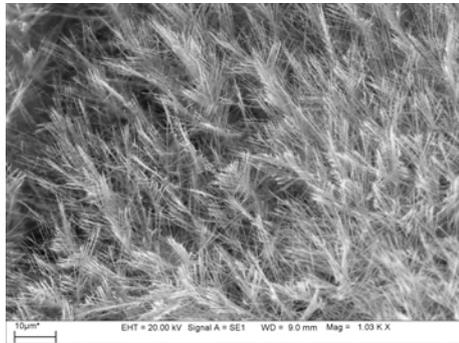


(a) hell- und dunkelbraune Büschel

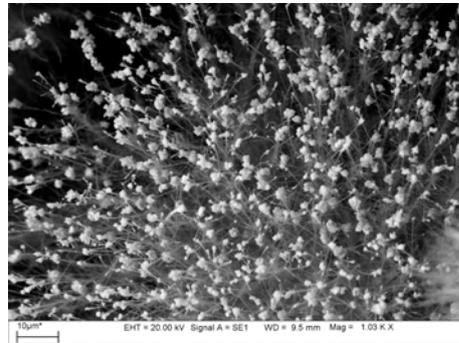


(b) hellbrauner Büschel

Abbildung 21: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 95 % rF

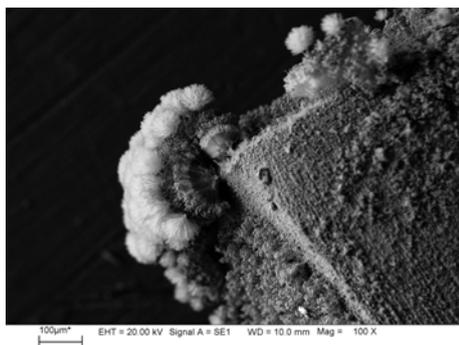


(a) Detail hellbrauner Büschel

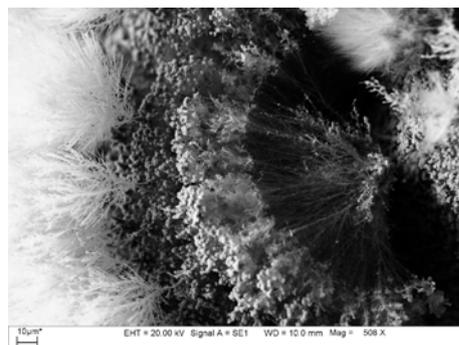


(b) Detail dunkelbrauner Büschel

Abbildung 22: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 95 % rF

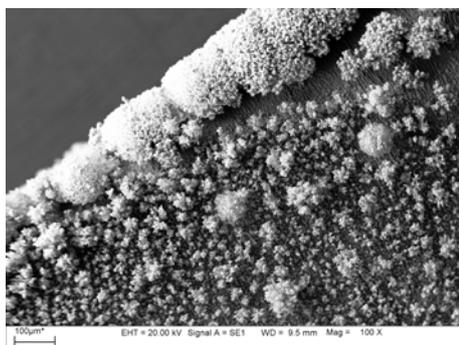


(a) Querschnitt brauner Büschel

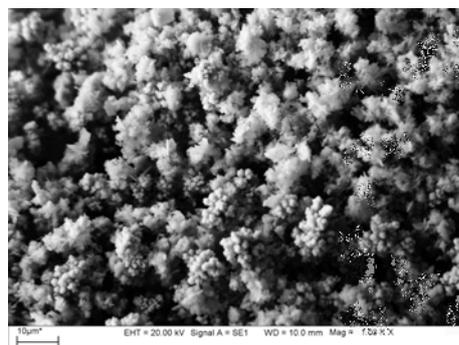


(b) Querschnitt brauner Büschel

Abbildung 23: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 95 % rF



(a) graue Büschel



(b) Detail grauer Büschel

Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 95 % rF

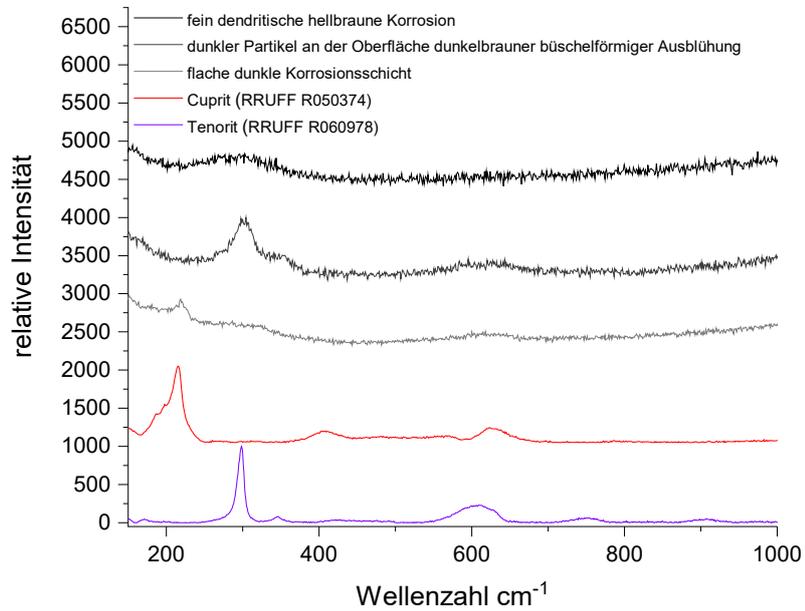


Abbildung 25: Raman-Spektren der Korrosion auf Cu, 30 W bei 40 °C, 95 % rF

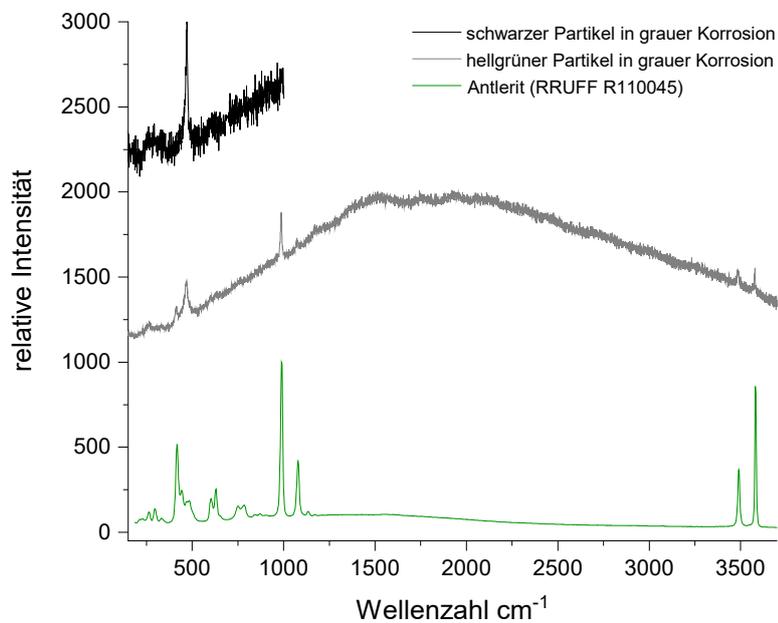


Abbildung 26: Raman-Spektren der Korrosion auf Cu, 30 W bei 40 °C, 95 % rF

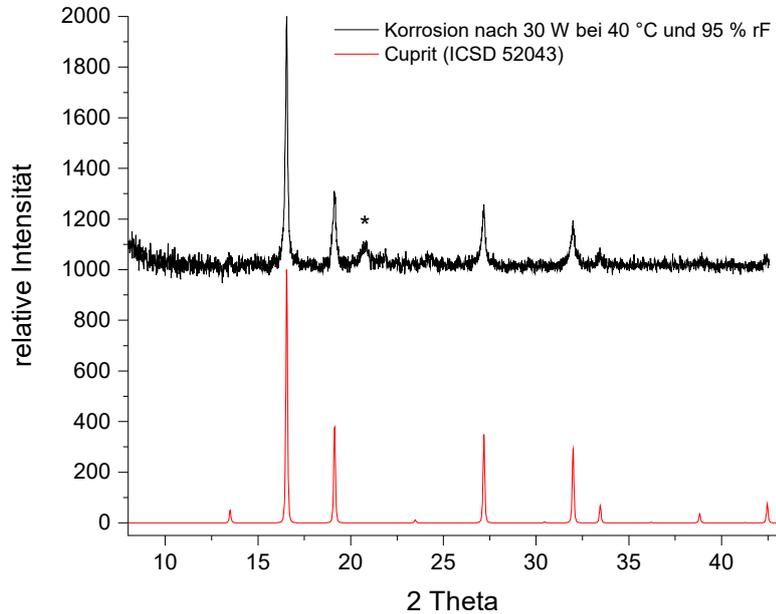


Abbildung 27: XRPD-Messung der Korrosion auf Cu nach 30 W bei 40 °C und 95 % rF

Vergleicht man die bei 20 °C durchgeführten Versuche bei 54 bzw. 95 % rF, so zeigt sich ein mit den Versuchen bei 40 °C übereinstimmender Einfluss der rF.

Bei 54 % rF zeigt der Coupon nach 30 Wochen bei 20 °C eine relativ gleichmäßige Korrosion aus braunen bis grau glitzernden Ausblühungen, welche an den Randbereichen der Coupons dichter ausfällt. Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung sind grob verzweigte bis netzartige Strukturen erkennbar. Zwischen den Ausblühungen ist eine metallisch glänzende Oberfläche sichtbar. Bei 95 % rF zeigen sich auf der Oberfläche des Coupons nach 30 Wochen noch metallisch glänzende neben flach dunkel korrodierten Bereichen, welche elektronenmikroskopisch als buckelige Oberfläche erscheinen und Raman-spektroskopisch als Cuprit identifiziert werden können. Insbesondere im Randbereich dieser flach korrodierten Bereiche und entlang der Kanten der Coupons wachsen sehr feine nadelige bis verzweigte hellbraune Produkte, welche teilweise größere Büschel formen. An einzelnen etwas dunkler erscheinenden Büscheln sind an den Spitzen der Nadeln und Dendriten gröbere Verzweigungen zu erkennen. Die hellbraunen Produk-

te zeigen im Raman-Spektrum die für Djurleit typische breite Bande (vgl. 4.2.2).

An allen Blindproben treten abgesehen von einem minimalen Anlaufen auf der Metalloberfläche keine Korrosionserscheinungen auf.

4.2.2 Einfluss der Temperatur

Eine Beschreibung der Korrosionserscheinungen auf Kupferoberflächen bei 20 °C und 40 °C mit jeweils 54 sowie 95 % rF wird bereits im vorangegangenen Abschnitt gegeben. Als wesentlicher Einfluss der Temperaturerhöhung von 20 °C auf 40 °C ist eine Steigerung der Korrosionsrate zu erkennen. Die Verteilung der Korrosionsprodukte auf der Couponoberfläche bei 20 °C entspricht der Korrosion bei 40 °C und entsprechender rF.

Bei 54 % rF und 20 °C entwickeln sich in Anwesenheit von elementarem Schwefel innerhalb von 30 Wochen grob verzweigte bis vernetzte Strukturen, welche denen nach 4 Wochen bei 54 % rF und 40 °C ähnlich sind. Plättchenförmige Kristalle, wie sie nach 30 Wochen Exposition bei 54 % rF und 40 °C auftreten, können innerhalb des Versuchszeitraums bei 20 °C nicht erzeugt werden (Abbildung 28).

Bei 95 % rF und 20 °C entwickeln sich innerhalb von 30 Wochen partiell flächig oxidierte Bereiche und einzelne hell- und dunkelbraune büschelförmige Ausblühungen. Auch dies ist der Korrosion nach 4 Wochen bei 95 % rF und 40 °C sehr ähnlich. Sehr dunkle büschelförmige Ausblühungen und hellgraue sulfathaltige Ausblühungen können innerhalb des Versuchszeitraums bei 20 °C nicht erzeugt werden (Abbildung 29).

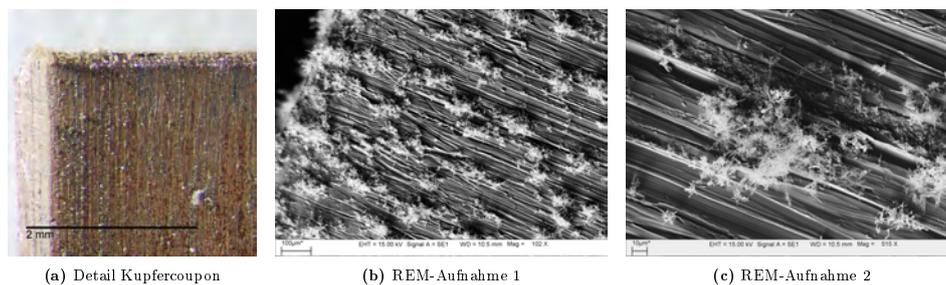


Abbildung 28: Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 54 % rF

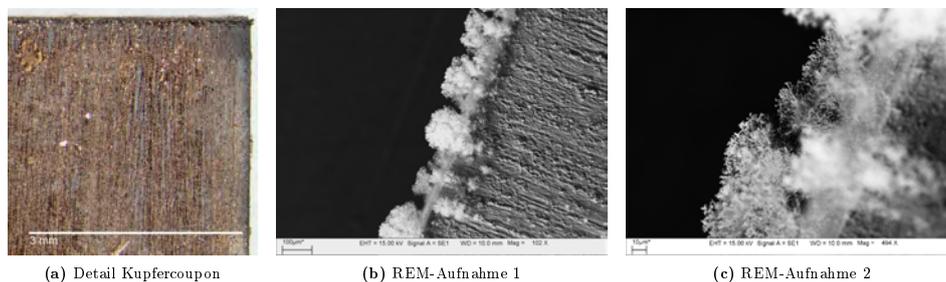


Abbildung 29: Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF

4.2.3 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Das Korrosionsverhalten der Legierungen CuSn8 (Bronze) und CuZn10 (Messing) zeigt relativ geringfügige Unterschiede zur Korrosion an reinem Kupfer.

Auf der Bronzeoberfläche bilden sich innerhalb von 30 Wochen Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 9 wie auch 33 % rF schwarze plättchenförmige Kristalle, an welchen Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung nachweisbar ist (Abbildung 41). Wie auch an reinem Kupfer fallen die einzelnen Kristalle bei 33 % rF größer aus, sind aber weniger dicht auf der Oberfläche verteilt. Die Größe der Kristalle und somit auch die Masse an gebildetem Korrosionsprodukt ist jeweils deutlich geringer als auf reinem Kupfer. Insbesondere bei 33 % rF ist zu erkennen, dass auf der Bronze meist viele Einzelkristalle miteinander zu Agglomeraten verwachsen sind, wodurch die Korrosionsprodukte weniger homogen auf der Oberfläche verteilt sind (Abbildung 30-36).

Bei 54 % rF und 40 °C bilden sich auf der Bronzeoberfläche ebenfalls schwarzblau schillernde Plättchen, welche sich partiell als einzelne größere Ansammlungen konzentrieren. Vereinzelt sind auch grob verzweigte bis vernetzte Strukturen zu erkennen, im Gegensatz zur Korrosion auf reinem Kupfer überwiegen jedoch die plättchenförmigen Kristalle, welche hier auch schon nach 4 Wochen Exposition sichtbar sind (Abbildung 37-40). Raman-spektroskopisch lässt sich an den plättchenförmigen Kristallen eine Disulfidschwingung nachweisen (Abbildung 41). Nach 30 Wochen Exposition kann die Korrosion durch Röntgenbeugungsanalyse als Yarrowit identifiziert werden (Abbildung 42), wohingegen sich in der Korrosion auf reinem Kupfer neben Yarrowit auch Anilit nachweisen lässt.

Bei 95 % rF zeigen sich wie auch auf reinem Kupfer nach 4 Wochen flächig dunkel angelaufene Bereiche mit einer im REM buckelig erscheinenden Oberfläche neben noch metallisch glänzenden Bereichen. Auch sind im Bereich der Couponränder kleine hell- bis dunkelbraune büschelige Ausblühungen zu erkennen, welche morphologisch den Ausblühungen auf reinem Kupfer gleichen. Zudem sind auf der Bronzeoberfläche jedoch auch insbesondere im Randbereich dunkle, sehr dünne, plättchenförmige Kristalle sichtbar. Nach 30 Wochen hat sich auf der Bronzeoberfläche eine deckende kompakte Oxidschicht gebildet, welche im Vergleich zur Korrosion auf reinem Kupfer fleckiger erscheint. Auf dieser Schicht finden sich, wie auch auf reinem Kupfer, einzelne sehr feine hellbraune nadelförmige Kristalle und hellbraune, dunkelbraune und hellgraue büschelige Ausblühungen, die morphologisch mit den Ausblühungen an reinem Kupfer übereinstimmen (Abbildung 43-47). Auch können die hellbraunen Produkte Raman-spektroskopisch als Djurleit und die Oberflächen der hellgrauen Büschel als Mischung aus Antlerit und einer disulfidhaltigen Kupferverbindung identifiziert werden (Abbildung 48). Die Röntgenbeugungsanalyse an der Korrosion nach 30 Wochen Exposition weist Cuprit, Tenorit und Djurleit nach (Abbildung 49), was ebenfalls mit der Korrosion an reinem Kupfer übereinstimmt. Der Anteil an Raman-spektroskopisch nachgewiesenem Antlerit liegt unterhalb der Nachweisgrenze mittels XRPD. Im Gegensatz zur Korrosion an reinem Kupfer wachsen die büschelförmigen Ausblühungen auf der Bronzeoberfläche insbesondere in den Randbereichen vermehrt auf der Fläche des Coupons. Vereinzelt sind auf der Fläche zudem sehr feine, durchbrochene Plättchenformen zu erkennen, welche nicht näher identifiziert werden können.

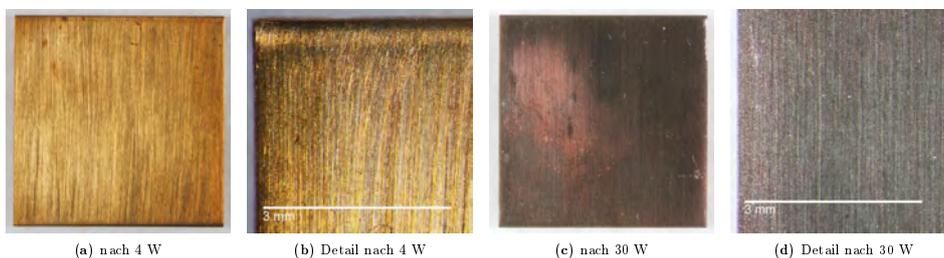
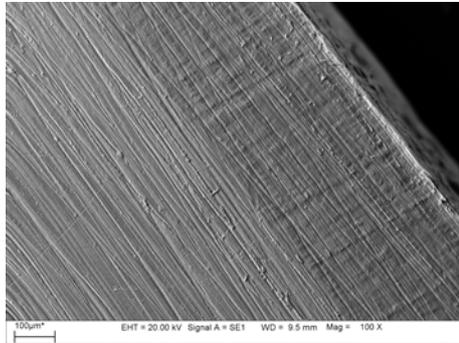
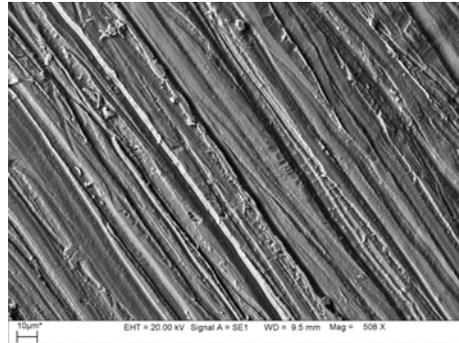


Abbildung 30: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 9 % rF



(a) REM-Aufnahme 1



(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 31: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 9 % rF

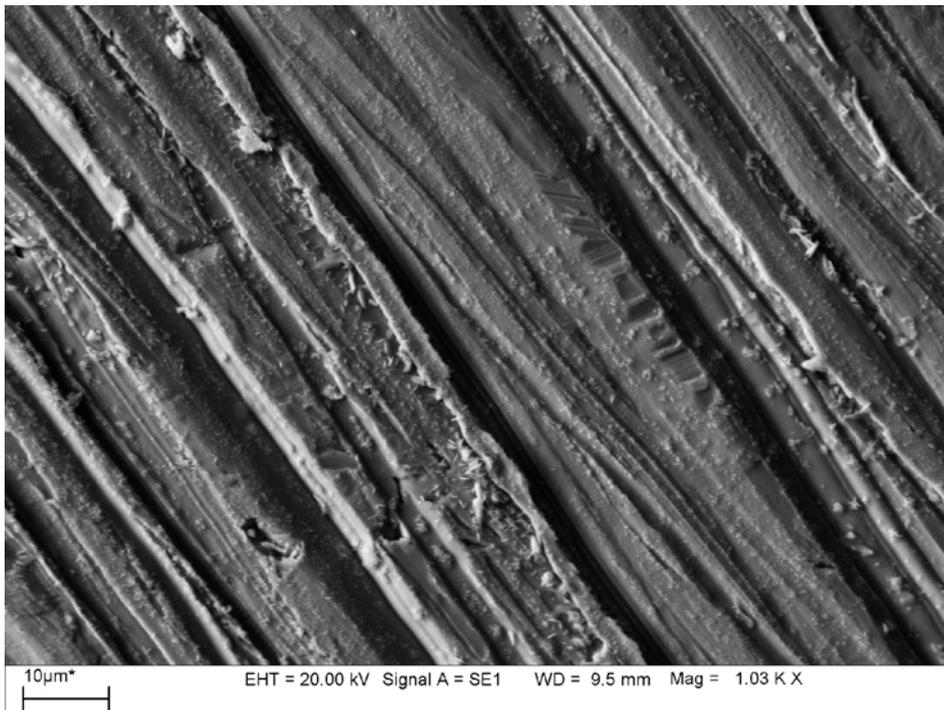
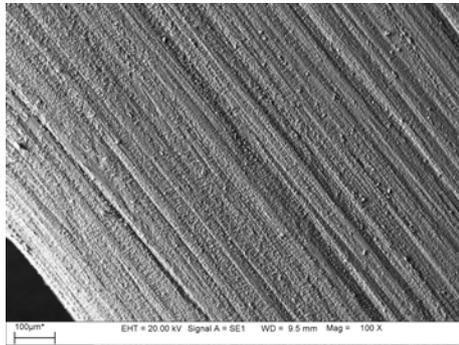
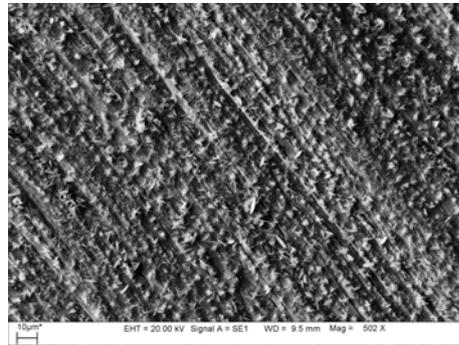


Abbildung 32: REM-Aufnahme von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 9 % rF



(a) REM-Aufnahme 1

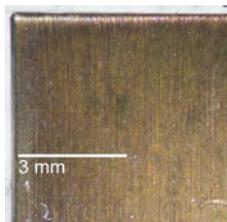


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 33: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 9 % rF



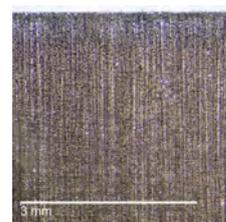
(a) nach 4 W



(b) Detail nach 4 W

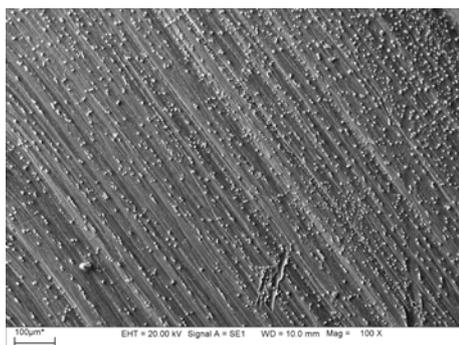


(c) nach 30 W

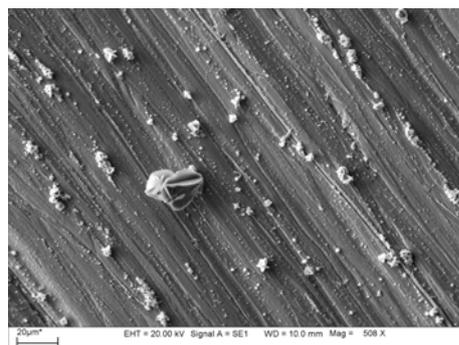


(d) Detail nach 30 W

Abbildung 34: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 33 % rF

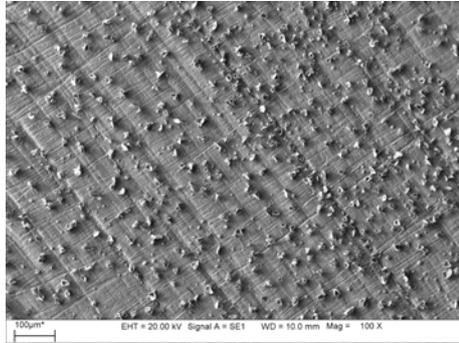


(a) REM-Aufnahme 1

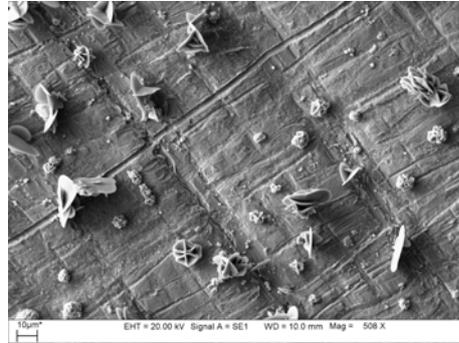


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 35: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 33 % rF



(a) REM-Aufnahme 1



(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 36: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 33 % rF



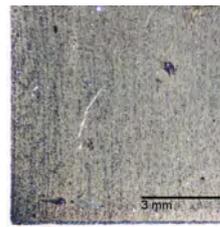
(a) nach 4 W



(b) Detail nach 4 W

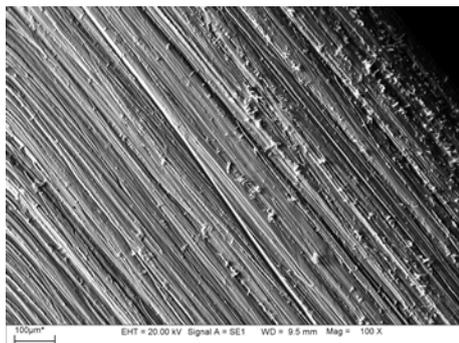


(c) nach 30 W

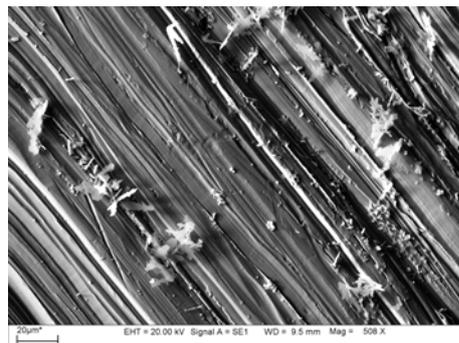


(d) Detail nach 30 W

Abbildung 37: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 54 % rF



(a) REM-Aufnahme 1



(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 38: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 54 % rF

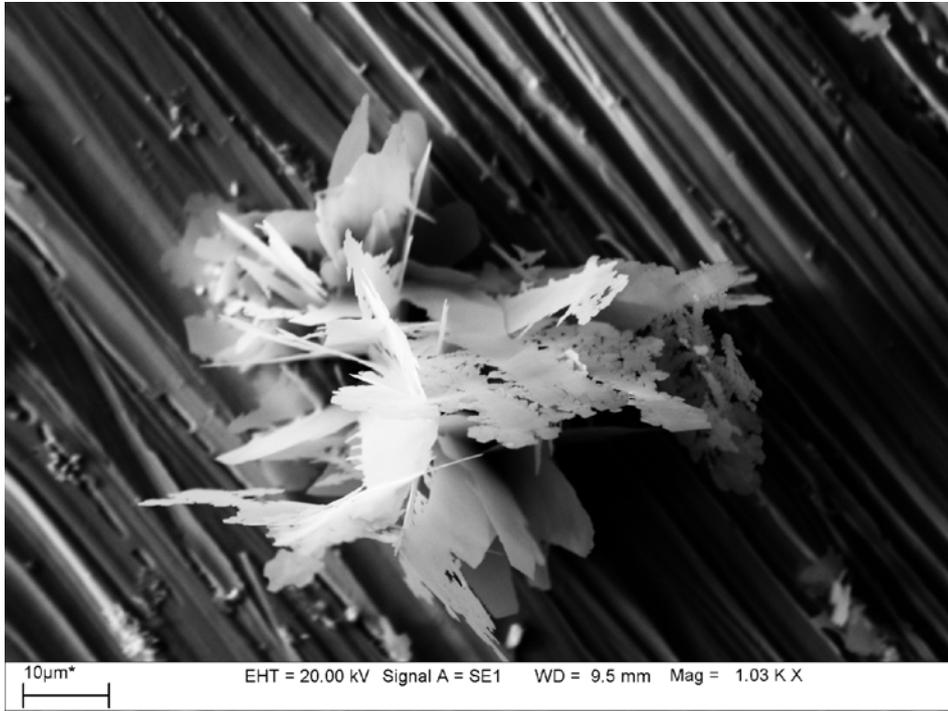
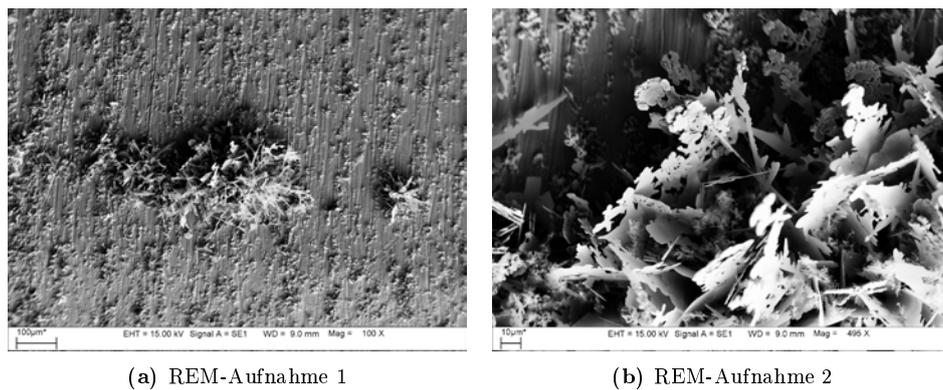


Abbildung 39: REM-Aufnahme von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 54 % rF



(a) REM-Aufnahme 1

(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 40: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 54 % rF

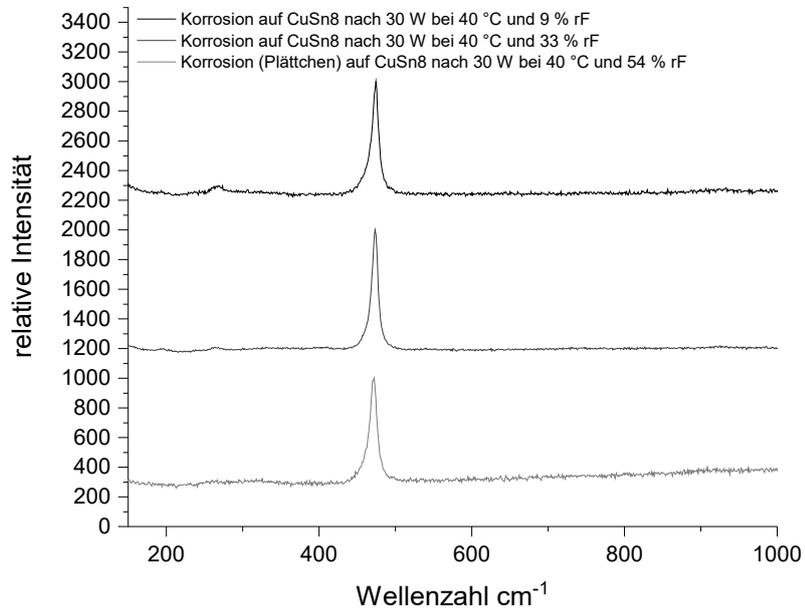


Abbildung 41: Raman-Spektren der Korrosion auf CuSn8 mit Banden bei 470 cm^{-1}

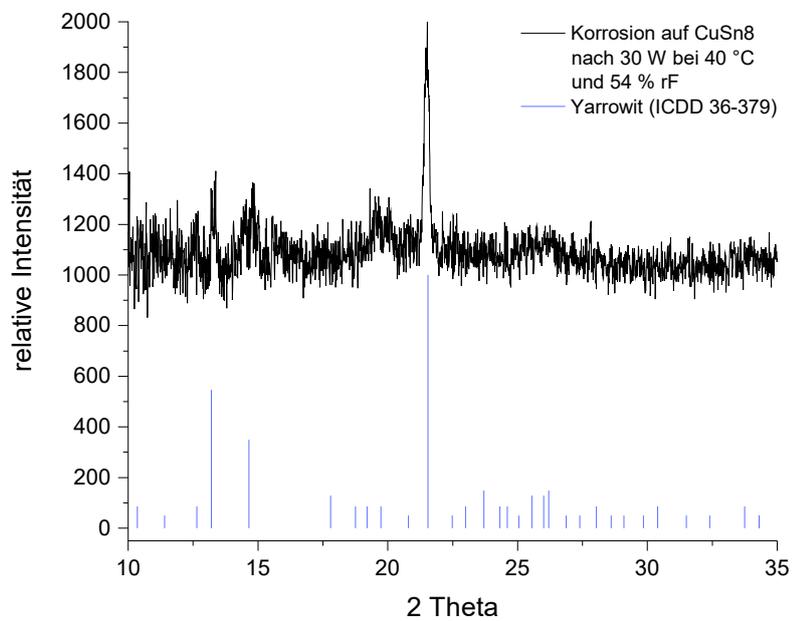


Abbildung 42: XRPD der Korrosion auf CuSn8 nach 30 W bei 40 °C, 54 % rF

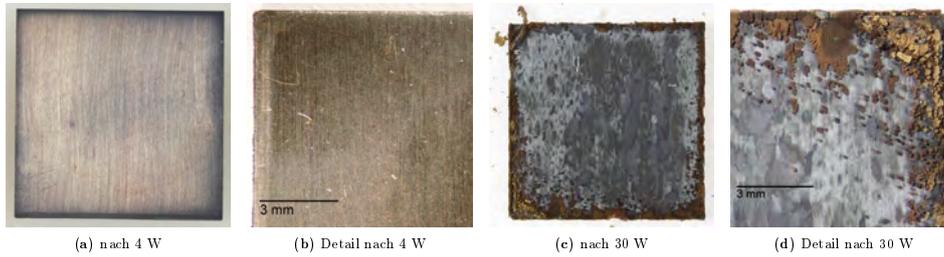


Abbildung 43: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 95 % rF

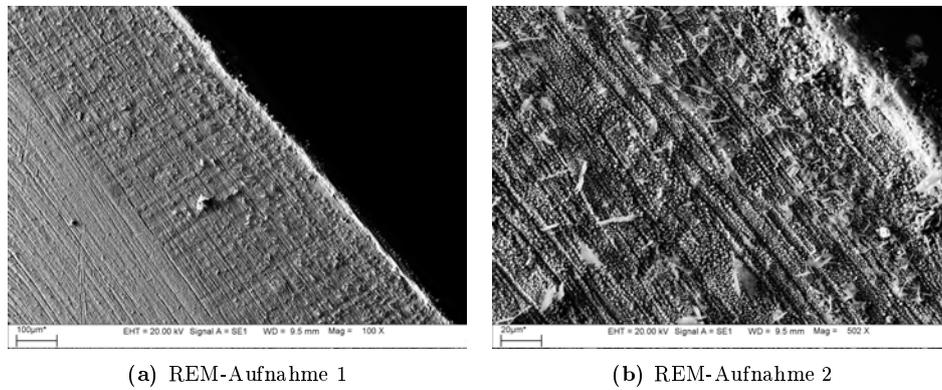


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 4 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 95 % rF

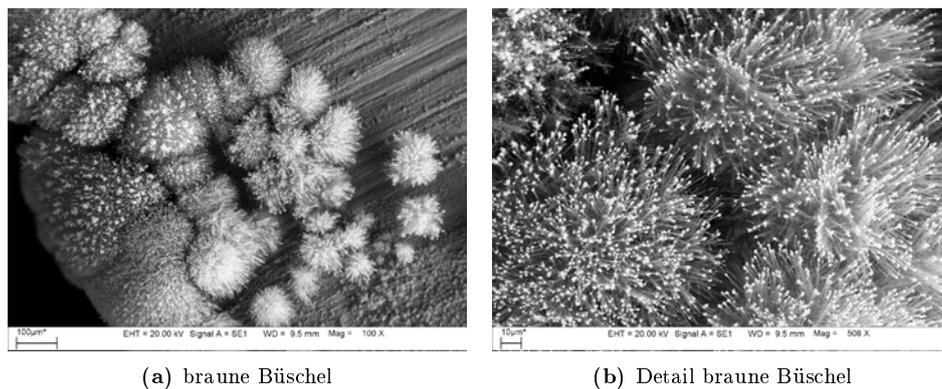
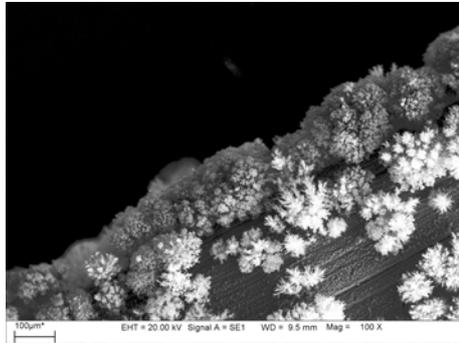
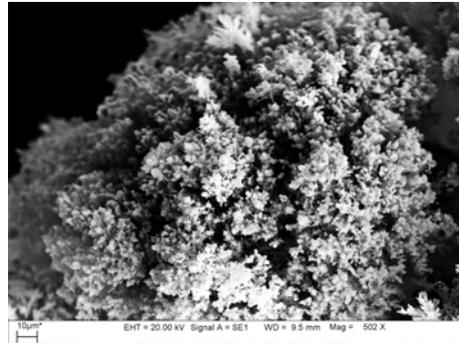


Abbildung 45: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 95 % rF



(a) graue Büschel



(b) Detail graue Büschel

Abbildung 46: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 95 % rF

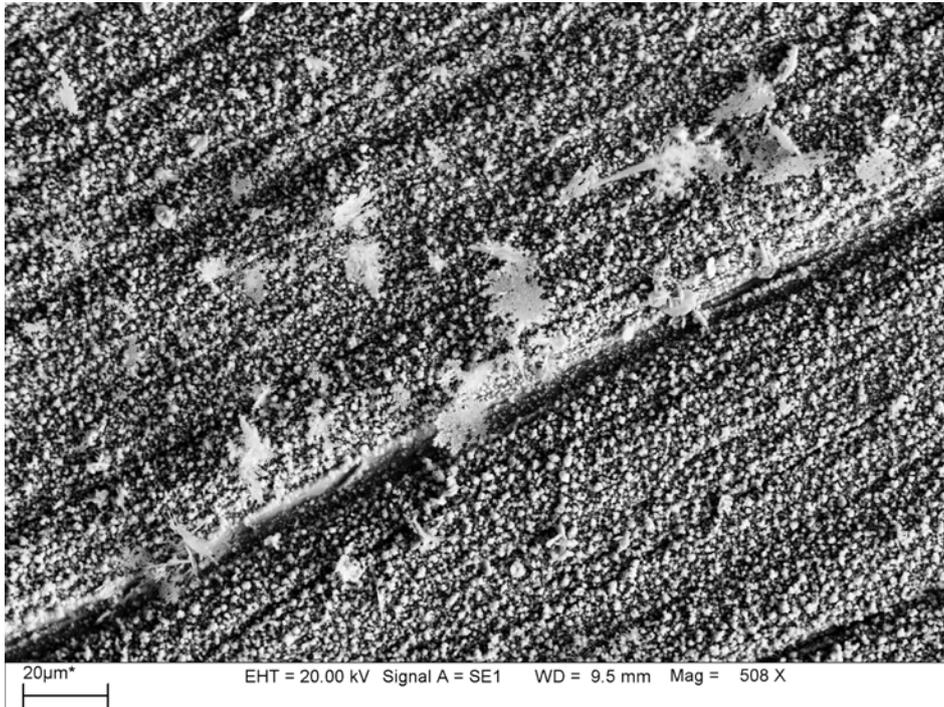


Abbildung 47: REM-Aufnahme von plättchenförmigen Ausblühungen auf CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C, 95 % rF

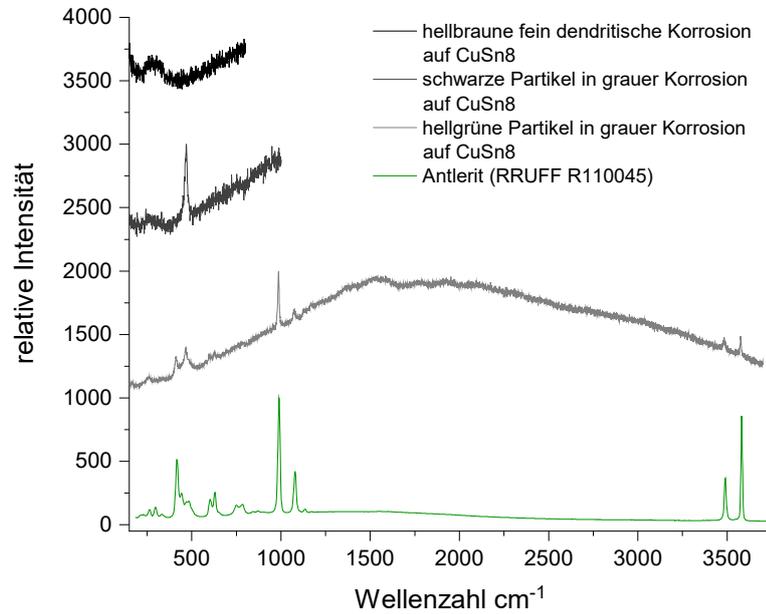


Abbildung 48: Raman-Spektren der Korrosion auf CuSn8, 30 W bei 40 °C, 95 % rF

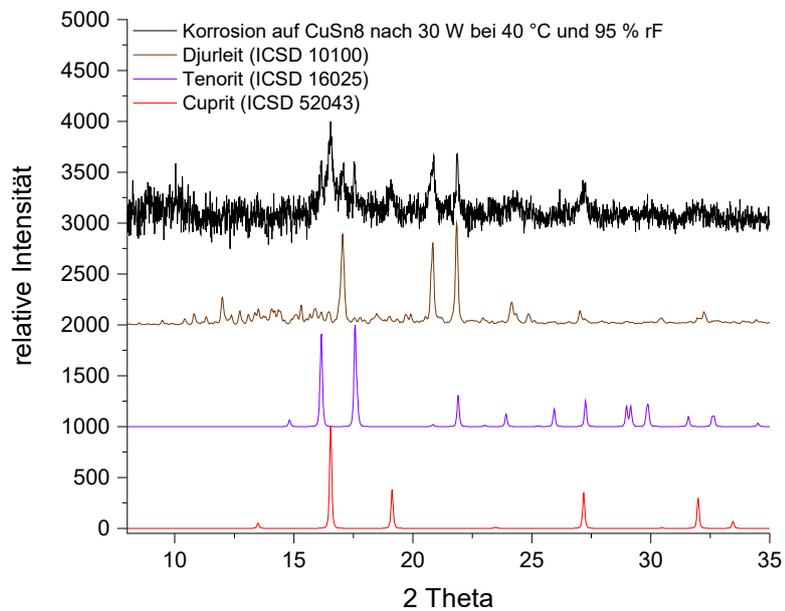


Abbildung 49: XRPD der Korrosion auf CuSn8 nach 30 W bei 40 °C, 95 % rF

Bei 20 °C zeigen sich grundsätzlich die gleichen Effekte. Auf einer Bronzeoberfläche entstehen im Vergleich mit einer Kupferoberfläche bevorzugt plättchenförmige, kupferärmere Sulfide in eher unregelmäßiger Verteilung.

Bei 54 % rF und 20 °C bilden sich innerhalb von 30 Wochen neben grob vernetzten und verzweigten Strukturen auch einzelne plättchenförmige Kristalle, welche oft kleine Agglomerate bilden und an welchen Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung messbar ist. Innerhalb von 60 Wochen Exposition nimmt die Korrosion bei gleichbleibender Form weiterhin zu (Abbildung 50, 52).

Bei 95 % rF und 20 °C bilden sich auf der Bronzeoberfläche flach korrodierte Bereiche, an welchen sich nach 30 Wochen Exposition Cuprit und Djurleit Raman-spektroskopisch nachweisen lassen. Zudem bilden sich auf der Fläche und insbesondere entlang der Kanten büschelförmige Ausblühungen mit zunächst brauner Farbe, welche im REM als sehr feine dendritische Strukturen mit Verdickungen an den Spitzen bzw. Oberflächen der Büschel erscheinen. Raman-spektroskopisch lässt sich an diesen Ausblühungen ebenfalls Djurleit nachweisen. Während einer längeren Exposition von bis zu 60 Wochen erscheinen die Ausblühungen zunehmend dunkel, im REM ist zu erkennen, dass die Verdickungen an den Oberflächen der Büschel zunehmen. Nach 60 Wochen lässt sich in diesen Bereichen Raman-spektroskopisch Tenorit nachweisen (Abbildung 50-51, 53-56).

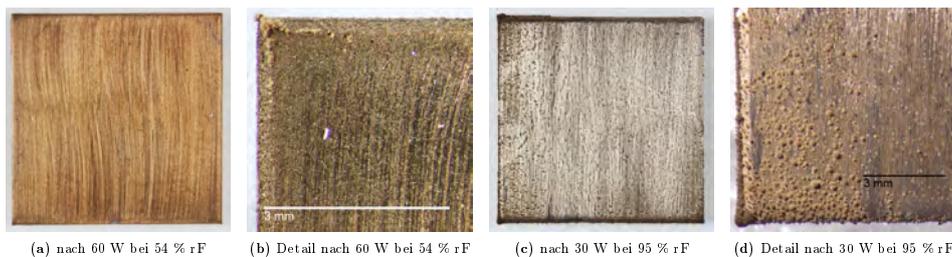


Abbildung 50: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C

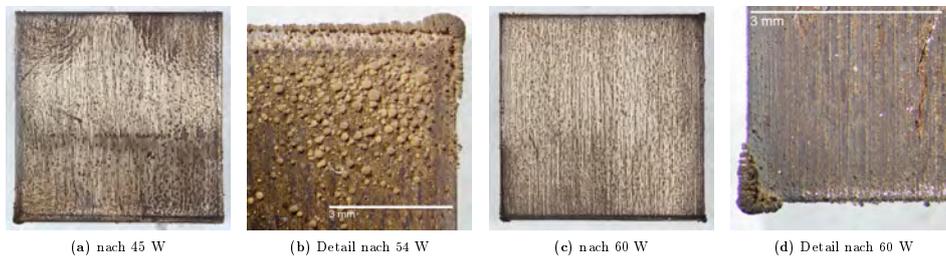
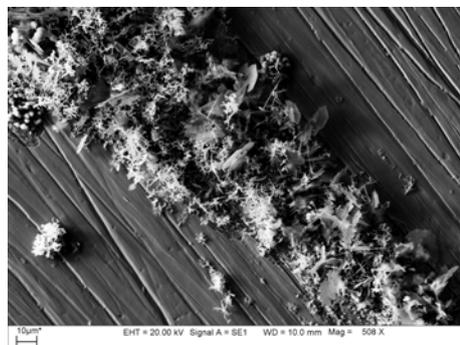
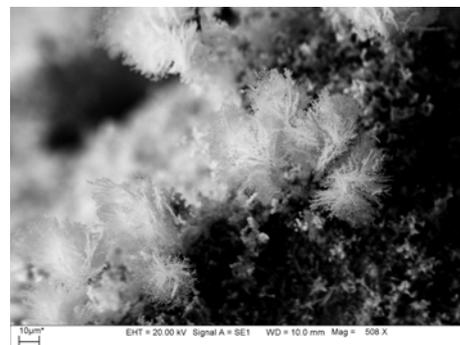


Abbildung 51: CuSn8 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF

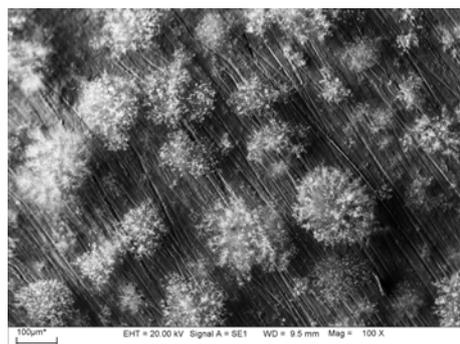


(a) verzweigte Strukturen und plättchenförmige Kristalle

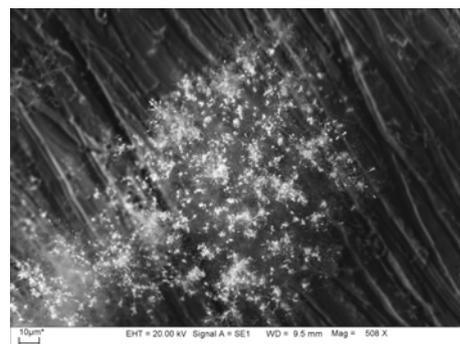


(b) verzweigte Strukturen

Abbildung 52: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 60 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 54 % rF

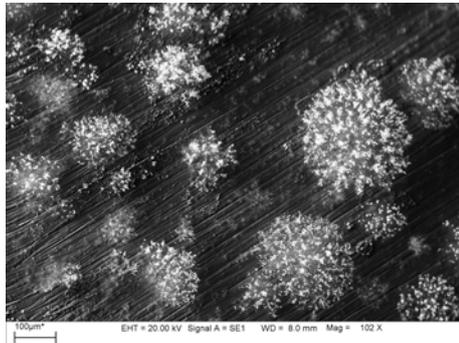


(a) büschelförmige Ausblühungen

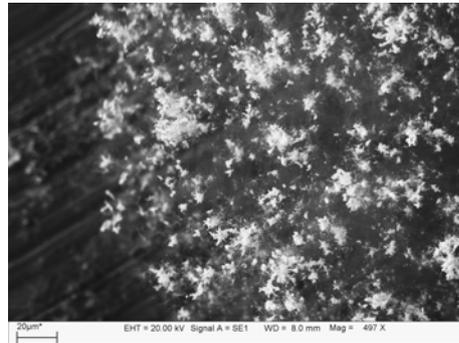


(b) Detail Büschel

Abbildung 53: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF



(a) büschelförmige Ausblühungen

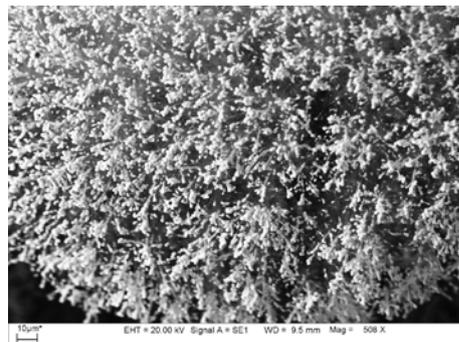


(b) Detail Büschel

Abbildung 54: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 45 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF



(a) büschelförmige Ausblühungen



(b) Detail Büschel

Abbildung 55: REM-Aufnahmen von CuSn8 nach 60 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF

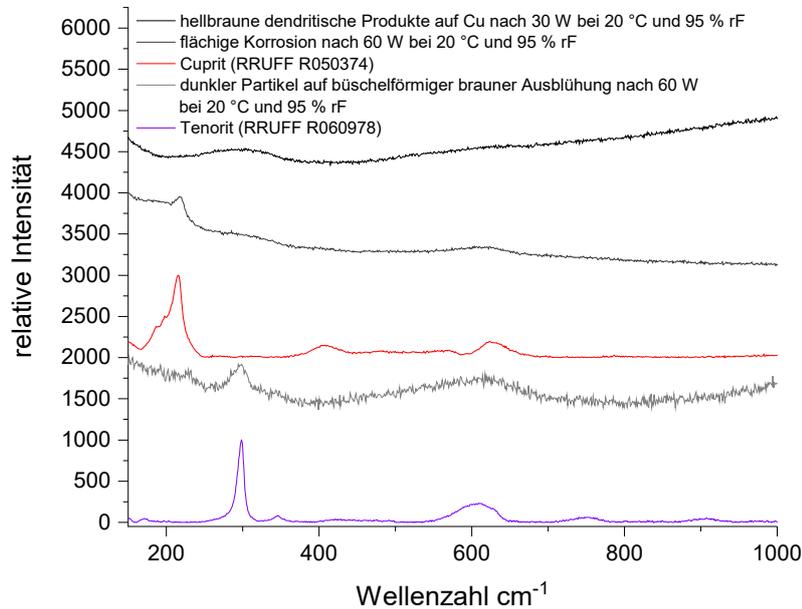


Abbildung 56: Raman-Spektren der Korrosion auf CuSn8 nach Exposition bei 20 °C und 95 % rF

Die Korrosion der Messingoberflächen zeigt etwas deutlichere Unterschiede zur Korrosion an reinem Kupfer.

Bei 40 °C und 9 bzw. 33 % rF bilden sich auch auf der Messingoberfläche innerhalb von 30 Wochen in Gegenwart von elementarem Schwefel schwarze bis blauschwarze, plättchenförmige Kristalle, an welchen sich Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung nachweisen lässt. Die Kristalle sind insbesondere bei 9 % rF extrem klein. Insgesamt bildet sich weniger Korrosion als auf einer reinen Kupferoberfläche, jedoch sind die Produkte hier ebenfalls sehr gleichmäßig verteilt und erscheinen bei geringer Vergrößerung als dunkle gleichmäßige Korrosionsschicht. Lediglich nach 30 Wochen bei 33 % rF sind einzelne punktuelle Konzentrationen der Ausblühungen zu erkennen (Abbildung 57-63, 67).

Bei 54 % rF bilden sich ebenfalls bereits nach 4 Wochen schwarze plättchenförmige Kristalle neben grob vernetzten Strukturen als partielle Ansammlungen auf der Oberfläche. An den plättchenförmigen Kristallen lässt sich auch hier Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung messen. Das Ausmaß der Korrosion bleibt innerhalb von 30 Wochen sehr gering im Ver-

gleich zur Korrosion an Kupfer und Bronze (Abbildung 64-66, 67).

Bei 40 °C und 95 % rF bildet sich bereits innerhalb von 4 Wochen eine fast durchgehende unregelmäßig braune Korrosionsschicht. Zudem bilden sich zunächst auf der Fläche und insbesondere an den Kanten der Coupons hellbraune und dunkelbraune büschelförmige Ausblühungen, welche in ihrer Morphologie den Ausblühungen auf Kupferoberflächen entsprechen. Innerhalb von 30 Wochen bildet sich eine durchgehende dunkelgraue Korrosionsschicht, auf welcher sich relativ flächig verteilt kleine hellbraune nadelförmige Kristalle befinden. Punktuell sind zudem hellgrüne Ausblühungen zu erkennen, um welche vermehrt auch kleine hell- und dunkelbraune büschelige Ausblühungen auftreten. Im Randbereich des Coupons sind hauptsächlich dunkelbraune und hellgraue kleinere büschelige Ausblühungen zu erkennen, welche morphologisch den Ausblühungen auf Kupfer gleichen (Abbildung 68-70). Raman-spektroskopisch lässt sich an den hellbraunen nadelförmig bis fein dendritischen Ausblühungen Djurleit, an den Oberflächen der dunkelbraunen Ausblühungen eine Disulfidschwingung und an den hellgrauen Ausblühungen Antlerit nachweisen (Abbildung 71). Durch eine Röntgenbeugungsanalyse an der Korrosion nach 30 Wochen Exposition kann unter Vorbehalt Brochantit, Cuprit und Anilit nachgewiesen werden (Abbildung 72). Das Diffraktogramm ist jedoch aufgrund einer relativ schwachen Intensität der Reflexe nicht eindeutig zu interpretieren.

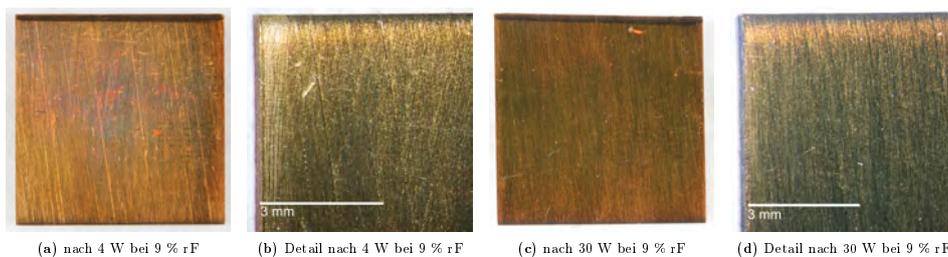
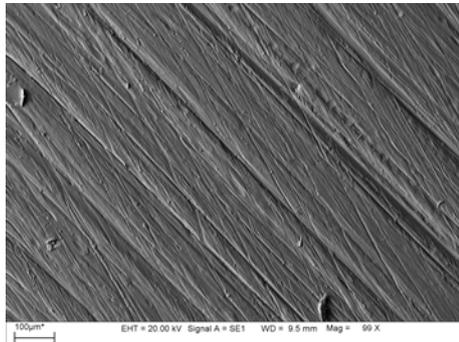
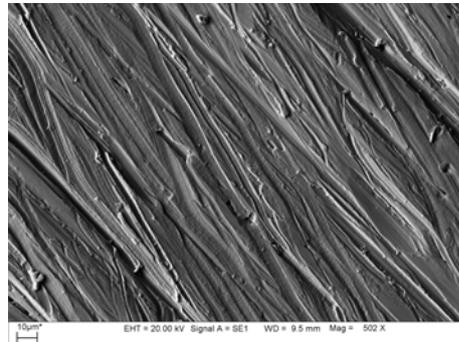


Abbildung 57: CuZn10 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 9 % rF

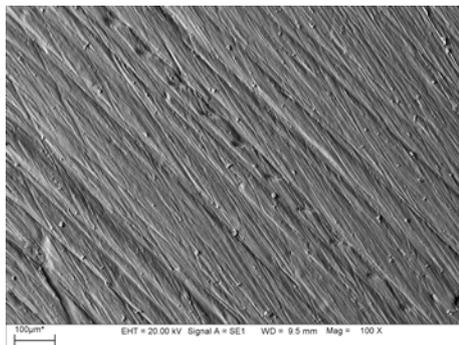


(a) REM-Aufnahme 1

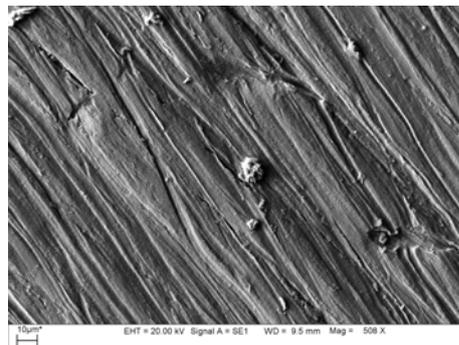


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 58: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 4 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 9 % rF

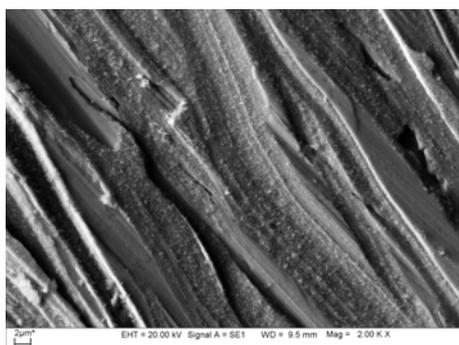


(a) REM-Aufnahme 1

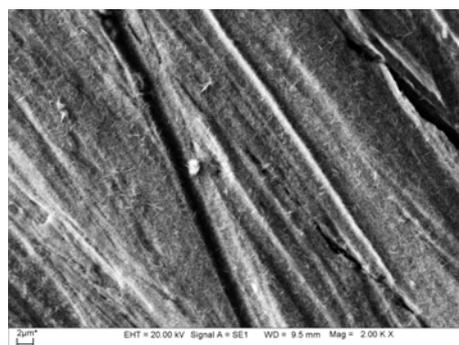


(b) REM-Aufnahme 2

Abbildung 59: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 9 % rF



(a) nach 4 Wochen



(b) nach 30 Wochen

Abbildung 60: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 4 bzw. 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 9 % rF

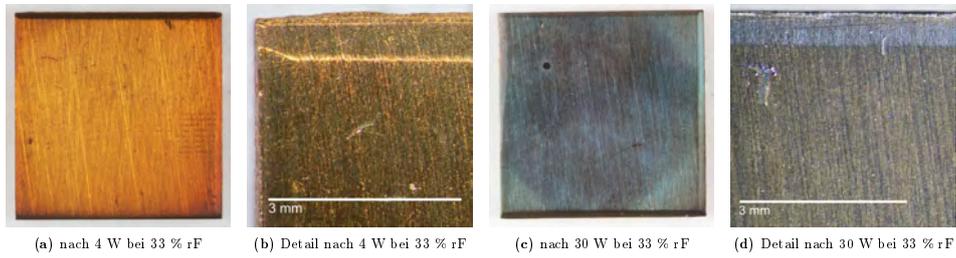


Abbildung 61: CuZn10 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 33 % rF

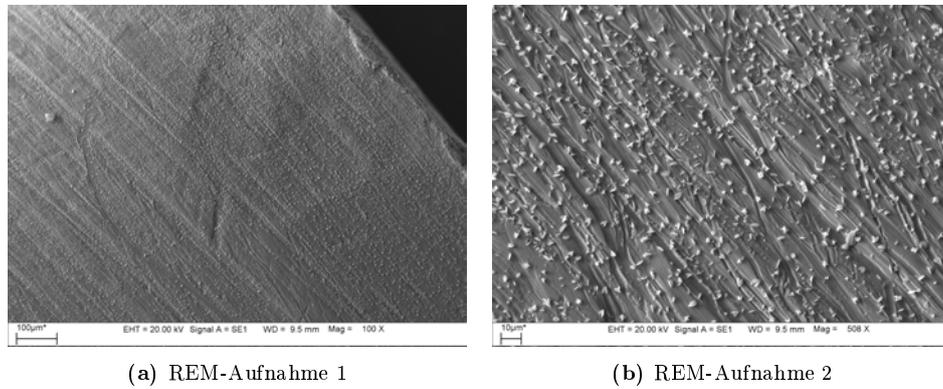


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 4 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 33 % rF

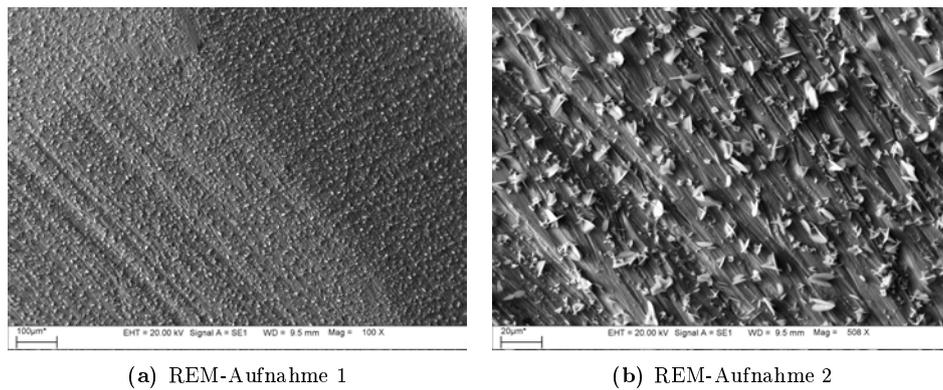


Abbildung 63: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 33 % rF

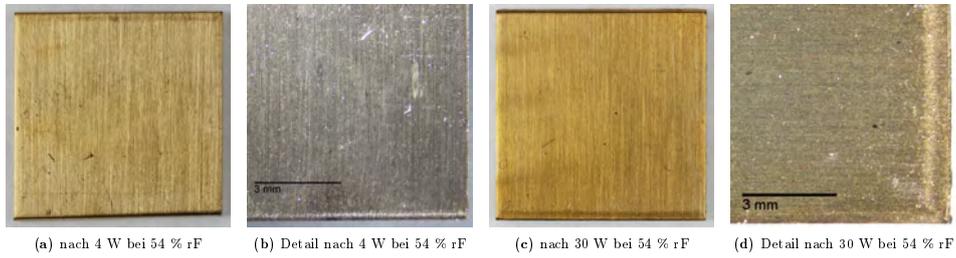


Abbildung 64: CuZn10 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

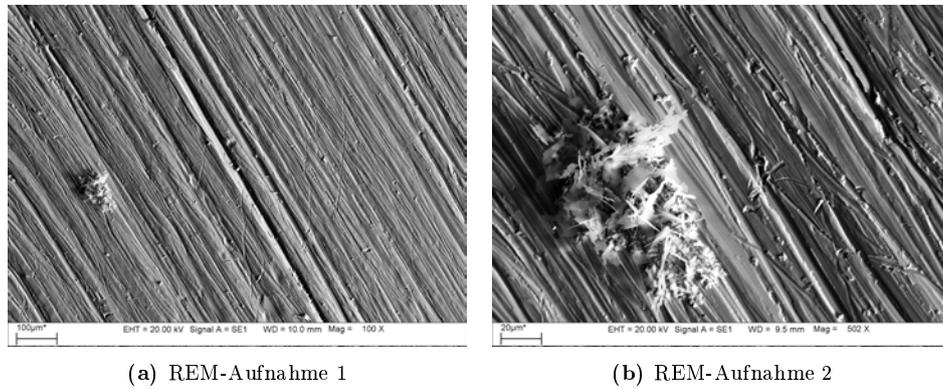


Abbildung 65: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 4 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

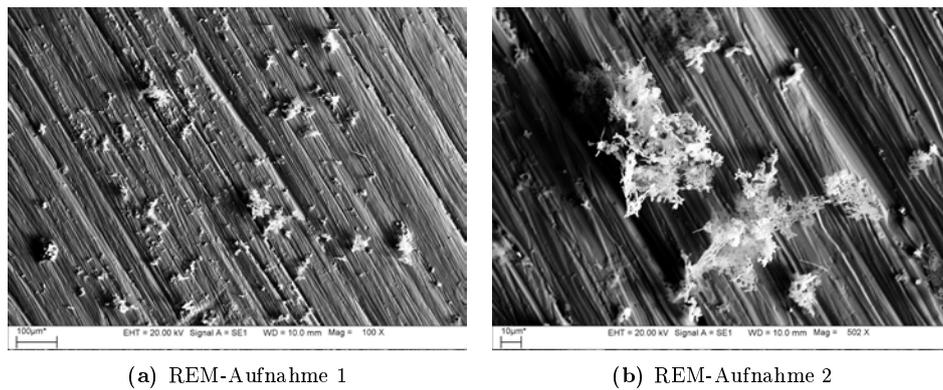


Abbildung 66: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

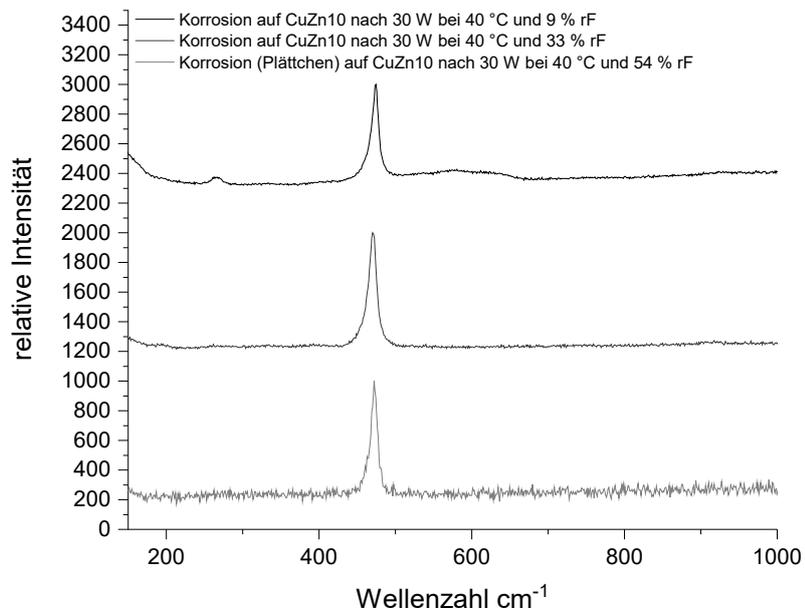


Abbildung 67: Raman-Spektren der Korrosion auf CuZn10 nach Exposition bei 40 °C und 9-54 % rF

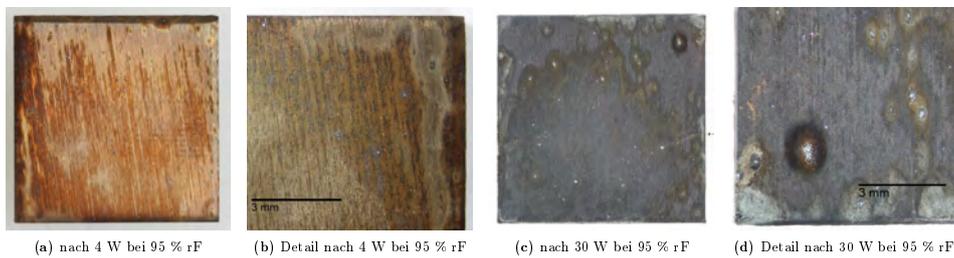
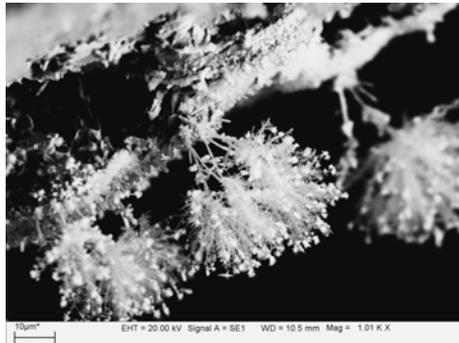


Abbildung 68: CuZn10 nach Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 95 % rF



(a) braune Büschel nach 4 W

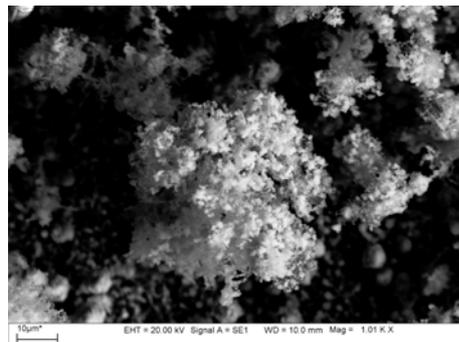


(b) hellbraune Büschel nach 30 W

Abbildung 69: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 4 bzw. 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 95 % rF



(a) Detail dunkelbraune Büschel



(b) Detail graue Büschel

Abbildung 70: REM-Aufnahmen von CuZn10 nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 95 % rF

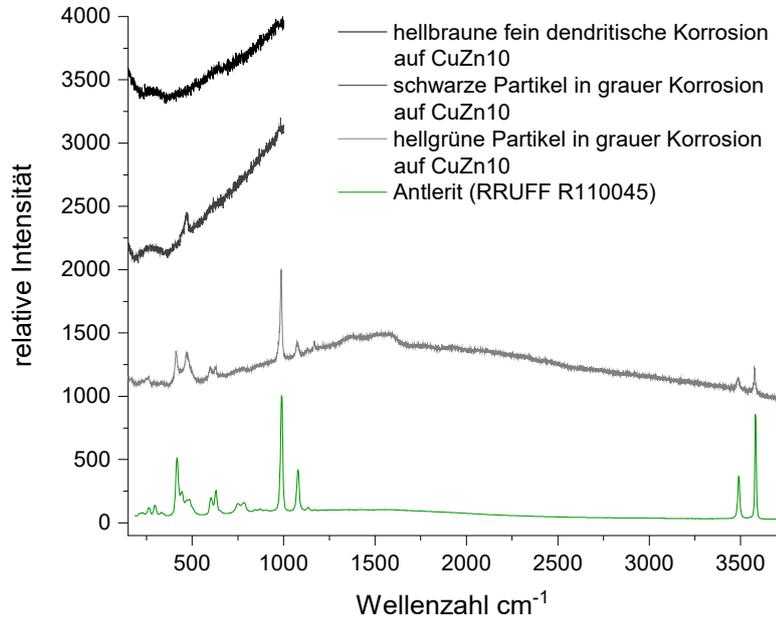


Abbildung 71: Raman-Spektren von Korrosion nach 30 W, 40 °C, 95 % rF

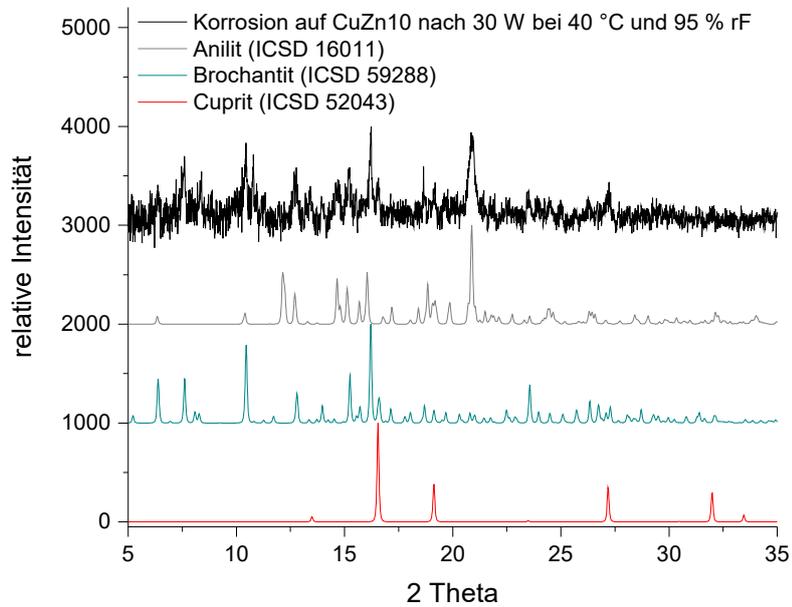


Abbildung 72: XRPD nach Exposition von CuZn10 in Gegenwart von Schwefel

Bei 20 °C bildet sich auf der Messingoberfläche ebenfalls insgesamt weniger Korrosion als auf Kupfer. Auch hier ist die im Vergleich zur Korrosion an Kupfer bevorzugte Bildung plättchenförmiger, kupferärmerer Sulfide zu beobachten. Die Bildung von Sulfaten ist allerdings auch bei Raumtemperatur innerhalb von 60 Wochen nicht nachweisbar. Auffällig ist eine gleichmäßigere Verteilung der Korrosion auf der gesamten Oberfläche der Coupons, wohingegen sich die Korrosion an reinem Kupfer insbesondere bei 95 % rF auf die Kanten der Coupons konzentriert.

Nach 30 Wochen bei 54 % rF und 20 °C erscheint die Oberfläche weitestgehend metallisch glänzend. Nur bei mikroskopischer Betrachtung sind vereinzelte Ansammlungen dunkel glitzernder Ausblühungen aus netzartigen Strukturen und plättchenförmigen Kristallen zu erkennen, an welchen Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung messbar ist. Innerhalb von 60 Wochen nimmt die Korrosion in gleicher Form weiter zu, es bilden sich auf der Oberfläche verteilt einzelne Flecken aus vernetzten Strukturen und plättchenförmigen Kristallen.

Bei 95 % rF und 20 °C bildet sich wie auch auf reinem Kupfer partiell eine dünne Cupritschicht. Auf dieser, und insbesondere an den Rändern der oxidierten Bereiche, wachsen feine hellbraune nadelförmige bis dendritische Produkte, welche büschelige Ausblühungen formen und im Raman-Spektrum die für Djurleit typische breite Bande zeigen. Vereinzelt sind zudem plättchenförmige Kristalle zu erkennen, an welchen sich Raman-spektroskopisch eine Disulfidbande messen lässt. Innerhalb von 60 Wochen nimmt die Korrosion weiter zu, im REM sind an den büscheligen Ausblühungen die typischen fein dendritischen Strukturen, teilweise mit Verdickungen oder größeren Verzweigungen an den Spitzen zu erkennen (Abbildung 73).

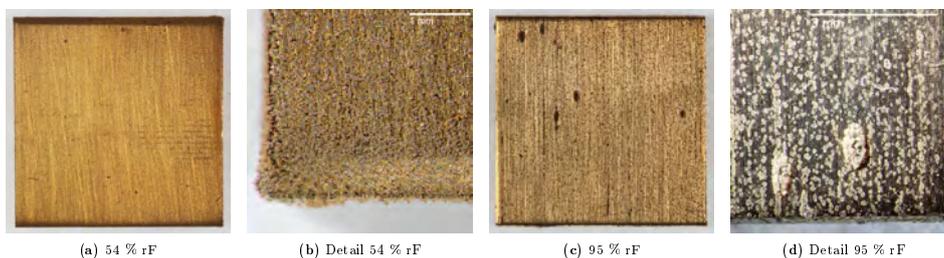


Abbildung 73: CuZn10 nach 60 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C

An allen Blindproben treten abgesehen von einem minimalen Anlaufen

der Metalloberfläche keine Korrosionserscheinungen auf.

4.2.4 Einfluss von Malachit, Cuprit und Tenorit auf der Metalloberfläche

Die Impfung der Kupfercoupons mit Malachit-, Cuprit- und Tenoritpulver zeigt bei allen getesteten relativen Luftfeuchten und Temperaturen (20 und 40 °C bei jeweils 95 und 54 % rF) in Gegenwart von elementarem Schwefel nach 30 Wochen keinen Einfluss auf die Morphologie der auftretenden Korrosion. Das Ausmaß der Korrosion zeigt bis auf eine Ausnahme ebenfalls keine Abweichungen von nicht geimpften Coupons (Abbildung 74-77). Lediglich bei 20 °C und 95 % rF kann auf der Metalloberfläche direkt neben dem aufgestreuten Malachit eine verstärkte Ausblühung hellbrauner dendritischer Korrosionsprodukte beobachtet werden (Abbildung 78).

Insbesondere bei 40 °C und 54 % rF wachsen die Korrosionsprodukte durch das aufliegende Malachit-, Cuprit- oder Tenoritpulver hindurch (Abbildung 78). Der gleiche Effekt ist bei 20 °C und 54 % rF sehr viel schwächer zu beobachten. Veränderungen an den Pulvern können bei 54 % rF nicht beobachtet werden.

An Tenorit und Malachit treten bei 20 °C und 95 % rF ebenfalls keine Veränderungen auf. Auf der Oberfläche des aufgestreuten Cupritpulvers sind sehr vereinzelt dunkelbraune Verfärbungen und kleinere Ausblühungen zu beobachten, an welchen Raman-spektroskopisch eine leichte Disulfidbande messbar ist.

Gleiche Verfärbungen und vereinzelt braune dendritische Ausblühungen treten auf dem Cupritpulver in etwas stärkerem Ausmaß bei 40 °C und 95 % rF auf (Abbildung 78). An diesen ist Raman-spektroskopisch Tenorit und eine Disulfidbande nachweisbar (Abbildung 79). Bei diesen Bedingungen sind auch auf dem Malachitpulver sehr vereinzelt kleine braune büschelige Ausblühungen in der Form zu erkennen, wie sie auch auf der Metalloberfläche wachsen. Das Tenoritpulver bleibt auch bei 40 °C und 95 % rF unverändert.

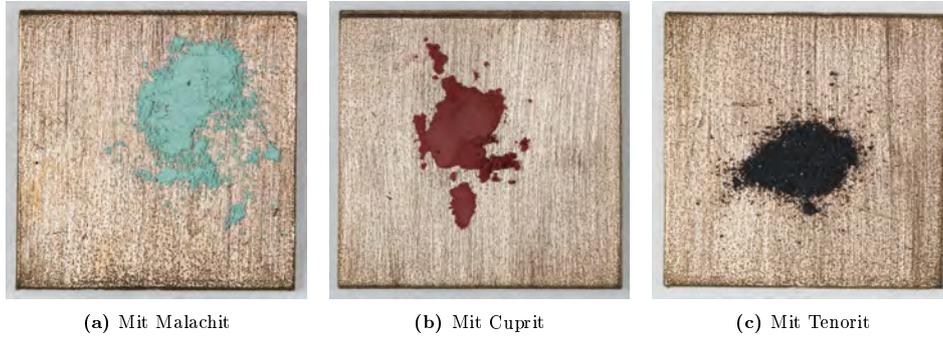


Abbildung 74: Geimpfte Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 54 % rF

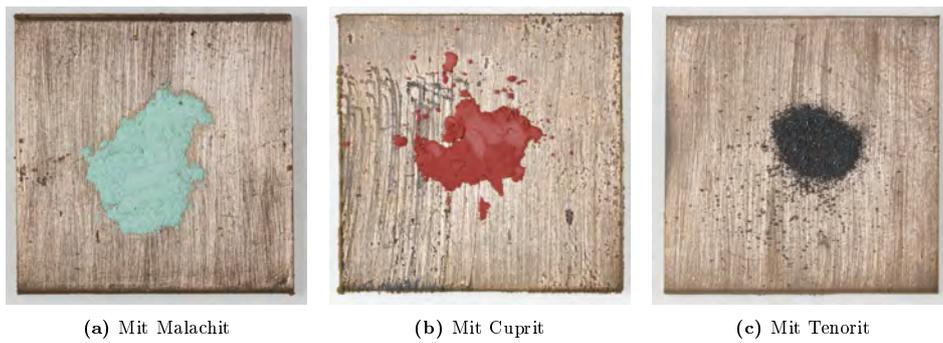


Abbildung 75: Geimpfte Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20 °C und 95 % rF

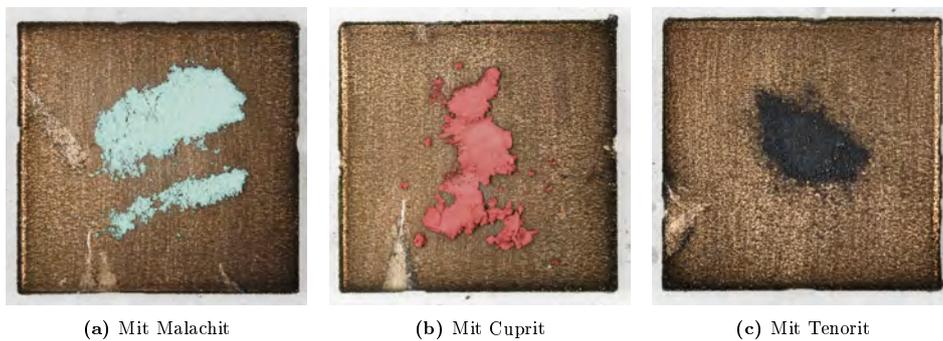


Abbildung 76: Geimpfte Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

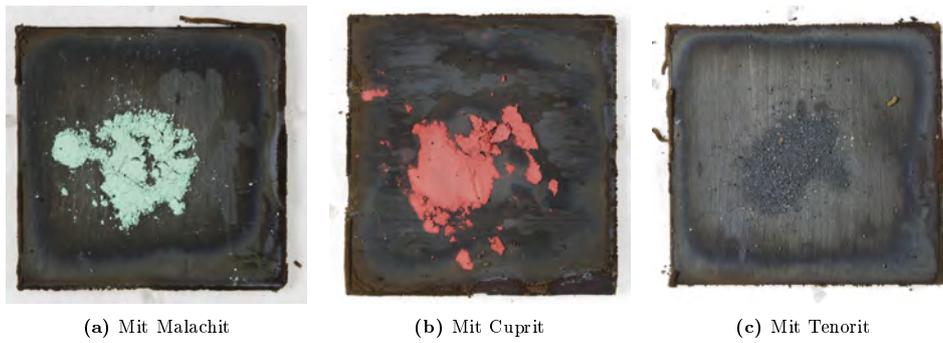


Abbildung 77: Geimpfte Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 95 % rF

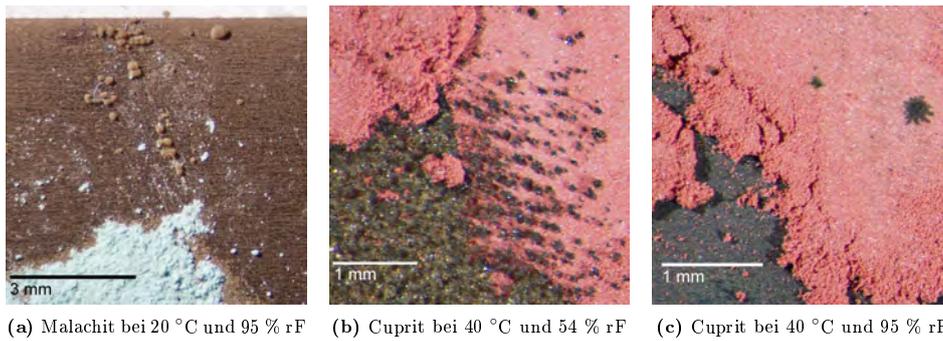


Abbildung 78: Details an geimpften Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel

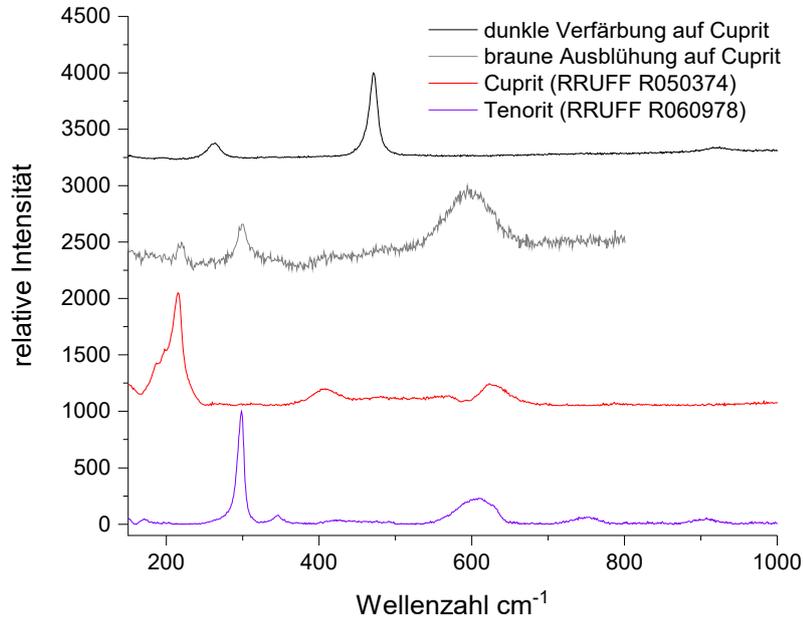


Abbildung 79: Raman-Spektren von verfärbten Bereichen und Ausblühungen an Cupritpulver auf Kupfercoupon nach 30 W Exposition 40 °C und 95 % rF mit Nachweis von Kupferoxiden und Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1}

An allen Blindproben treten abgesehen von einem minimalen Anlaufen der Metalloberfläche keine Korrosionserscheinungen oder Umwandlungen an Pulvern auf.

4.2.5 Einfluss von Covellin und Chalkosin auf der Metalloberfläche

Auf Coupons, welche mit Chalkosin geimpft wurden, zeigt sich bei 40 °C und 54 % rF in Abwesenheit von Schwefel nach 4 Wochen eine minimale gleichmäßige Anlaufschicht auf der Kupferoberfläche, welche sich nach 30 Wochen leicht verstärkt, aber unterhalb des Pulvers weniger stark ausgeprägt ist. Das Chalkosinpulver erscheint nach 30 Wochen leicht matt und dunkler. Im Raman-Spektrum zeigt sich die für Djurleit typische breite Bande (Abbildung 83). Bei 95 % rF treten am Chalkosinpulver die gleichen Veränderungen in etwas stärkerem Ausmaß auf. Die Oberfläche der Kupfercoupons entwickelt ebenfalls eine leichte gleichmäßige Anlaufschicht, welche

nach 30 Wochen unterhalb des Pulvers weniger stark ausgeprägt ist (Abbildung 80).

Auf Coupons, welche mit Covellin geimpft wurden, zeigt sich nach 4 Wochen bei 40 °C und 54 % rF in Abwesenheit von Schwefel eine leichte Anlaufschicht auf der Metalloberfläche im Bereich um das Pulver, welche sich innerhalb von 30 Wochen auf dem gesamten Coupon einheitlich bildet. Das Pulver selbst bleibt hierbei unverändert (Abbildung 81). Bei 40 °C und 95 % rF ist nach 4 Wochen im Bereich unter und neben dem Pulver eine deutlich stärkere Anlaufschicht zu erkennen, innerhalb des Pulvers sind vereinzelt farblose nadelförmige Kristalle und hellgrüne Partikel erkennbar. Nach 30 Wochen hat sich die Anlaufschicht unter und neben dem Pulver weiter verstärkt, innerhalb des Pulvers treten vermehrt farblose nadelförmige Kristalle und hellgrüne Produkte auf. Insbesondere im Kontaktbereich zwischen Covellin und Kupfer hat sich das Covellinpulver fast vollständig umgewandelt (Abbildung 82). Raman-spektroskopisch kann die Anlaufschicht als Cuprit, das hellgrüne Produkt als Antlerit und die farblosen nadelförmigen Kristalle als Chalcantit identifiziert werden¹⁹ (Abbildung 84).

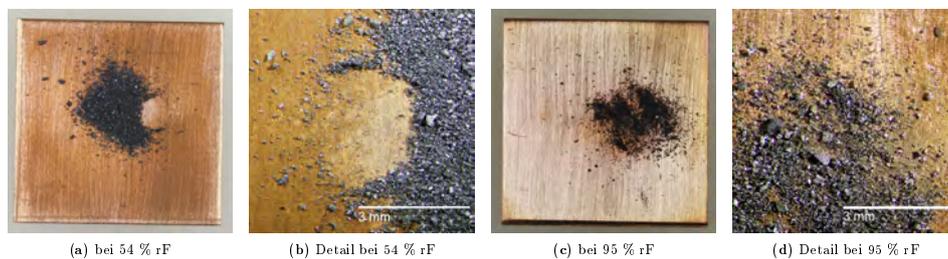


Abbildung 80: Kupfercoupons mit Chalkosinpulver nach 30 W Exposition bei 40 °C

¹⁹Die für Chalcantit typische blaue Farbe tritt im Fall der sehr feinen Partikel nicht in Erscheinung.

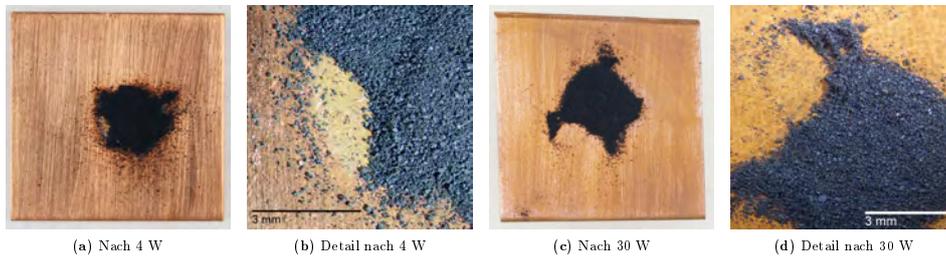


Abbildung 81: Kupfercoupons mit Covellinpulver nach Exposition bei 40 °C und 54 % rF

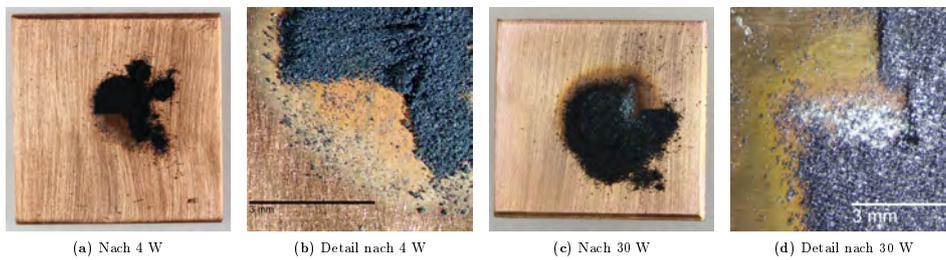


Abbildung 82: Kupfercoupons mit Covellinpulver nach Exposition bei 40 °C und 95 % rF

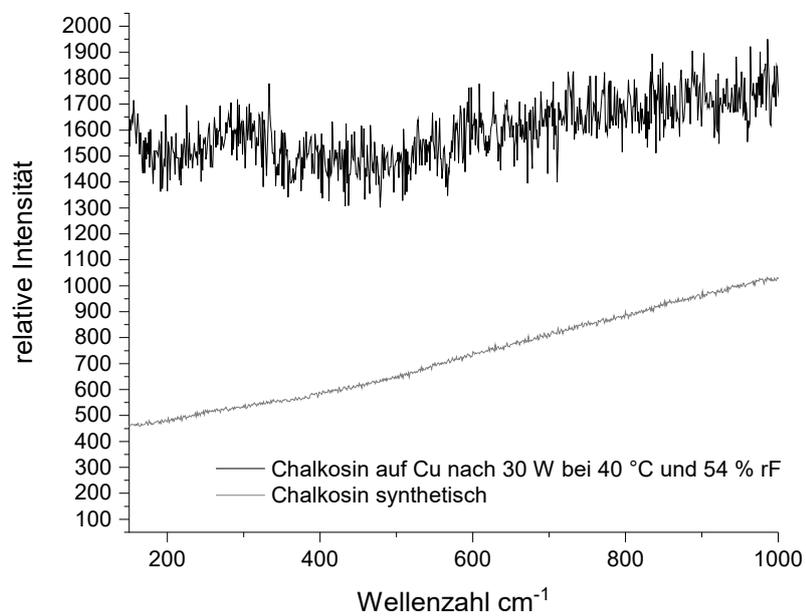


Abbildung 83: Raman-Spektrum von dunkler Verfärbung an Chalkosinpulver

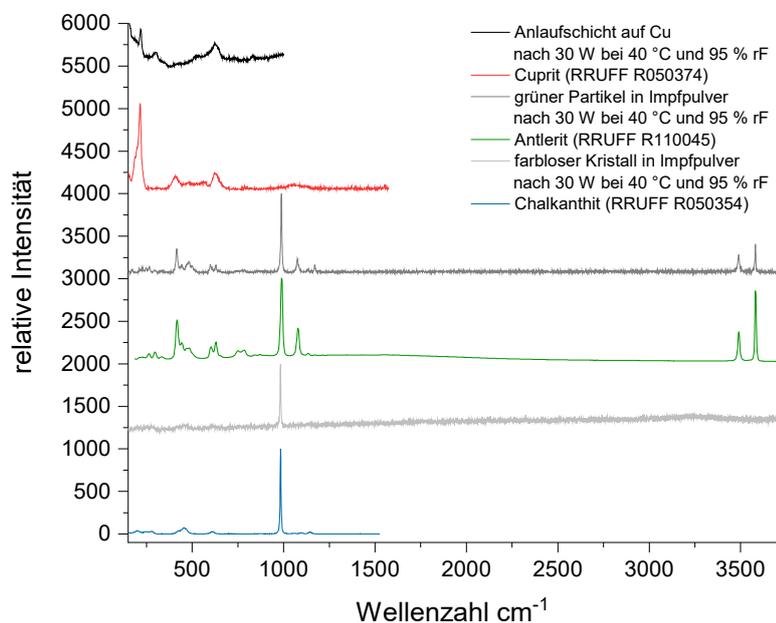


Abbildung 84: Raman-Spektren von Umwandlungsprodukten in Covellinpulver und Anlaufschicht auf Kupfercoupon

4.2.6 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls

Eine Politur der Kupferoberfläche hat im Vergleich zur mit Glasfaserpinsel gereinigten Oberfläche bei einer Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel über 30 Wochen bei 20 °C wie auch bei 40 °C und jeweils 54 und 95 % rF keinen Einfluss auf das Ausmaß, die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte. Es lässt sich lediglich erkennen, dass die Verteilung der Korrosionsprodukte etwas gleichmäßiger und die einzelnen Ausblühungen etwas feiner ausfallen (Abbildung 85-86).

Coupons mit einer gleichmäßigen Oxidschicht aus Tenorit und Cuprit zeigen insbesondere in Bezug auf die Verteilung der Korrosionsprodukte ein deutlich anderes Korrosionsverhalten als blanke Kupferoberflächen.

Bei 20 °C wie auch bei 40 °C und jeweils 54 % rF bleibt die Oxidschicht nach 30 Wochen weitgehend intakt. Ausblühungen treten im Gegensatz zu der flächigen Korrosion der blanken Kupferoberflächen nur sehr vereinzelt punktuell auf der Fläche auf. Verstärkte Ausblühungen sind entlang der Kanten zu beobachten sowie dort, wo durch das Halten mit der Zange währ-

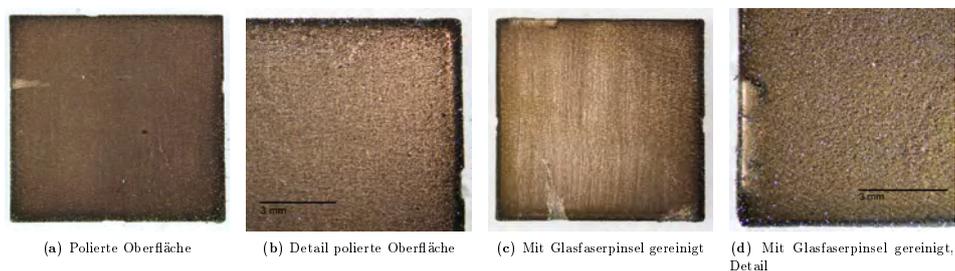


Abbildung 85: Kupfercoupons mit polierter bzw. mit Glasfaserpinsel gebürsteter Oberfläche nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

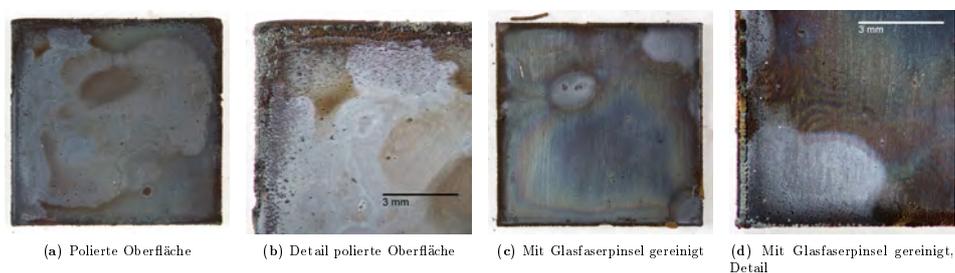


Abbildung 86: Kupfercoupons mit polierter bzw. mit Glasfaserpinsel gebürsteter Oberfläche nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 40 °C und 95 % rF

rend der Oxidation Defekte in der Oxidschicht entstanden. Die Ausblühungen bei 40 °C bestehen aus schwarzen, sehr dünnen und spitz zulaufenden plättchenförmigen Kristallen (Abbildung 87-88). Diese zeigen, wie auch die plättchenförmigen Korrosionsausblühungen auf blanken Kupferoberflächen, im Raman-Spektrum eine Disulfidbande (Abbildung 89). Die Korrosion bei 20 °C besteht aus braunen bis silbrig glitzernden, grob verzweigten bis netzartigen Strukturen und ist der Korrosion auf blanken Oberflächen morphologisch sehr ähnlich.

Bei 95 % rF ähnelt das Korrosionsbild der Coupons mit Oxidschicht der Korrosion auf blanken Kupferoberflächen. Bei 20 °C wie auch bei 40 °C ist zu erkennen, dass das Korrosionswachstum als flache dunkle Flecken auf der Oxidschicht beginnt und sich im weiteren Verlauf die typischen Büschelformen ausbilden, welche auch auf blanken Kupferoberflächen bei 95 % rF entstehen. Auch diese Büschel zeigen im Raman-Spektrum die für Djurleit typische breite Bande bei 300 cm^{-1} . Im Vergleich mit der Korrosion auf blanken Kupferoberflächen erscheint die Verteilung der Korrosionsprodukte auf der oxidierten Kupferoberfläche unregelmäßiger und die einzelnen Büschel-

formen etwas kleiner. Einzelne Bereiche der Oxidschicht bleiben auch nach 30 Wochen Exposition intakt (Abbildung 90).

An allen Blindproben treten abgesehen von einem leichten Anlaufen der blanken Kupferoberflächen keine Veränderungen auf.

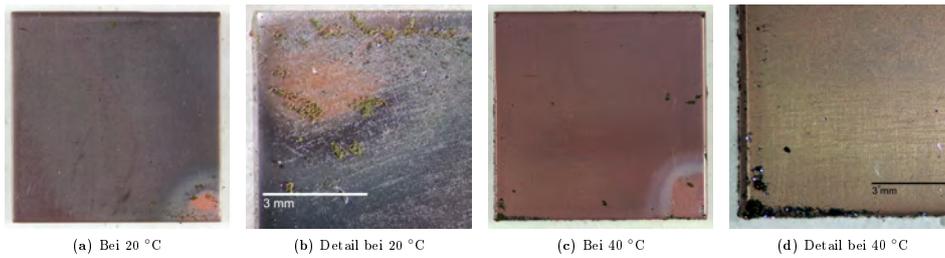


Abbildung 87: Kupfercoupons mit oxidiertem Oberfläche nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 54 % rF

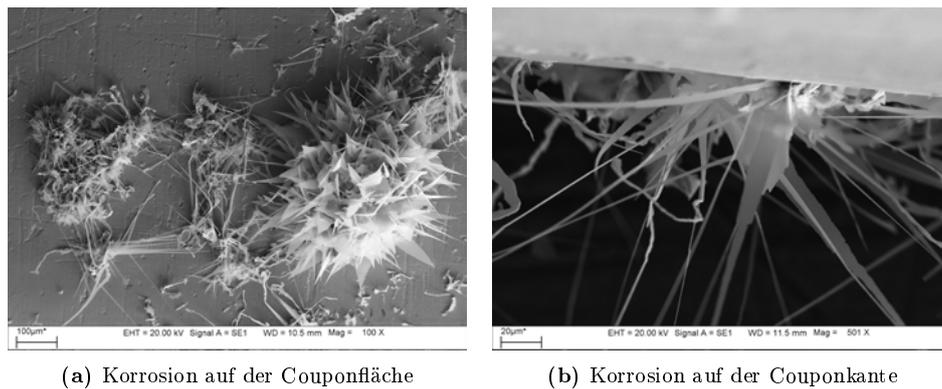


Abbildung 88: REM-Aufnahmen von Cu mit oxidiertem Oberfläche nach 30 W Exposition in Gegenwart von Schwefel bei 40 °C und 54 % rF

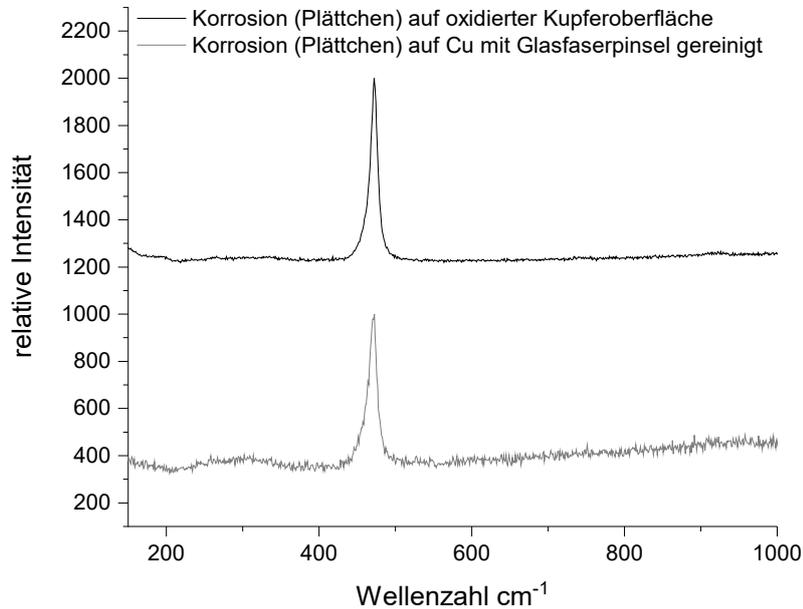


Abbildung 89: Raman-Spektren mit Disulfidbande bei 470 cm^{-1} von plättchenförmigen Korrosionsprodukten auf Kupfercoupons nach 30 W bei 40 °C und 54 % rF

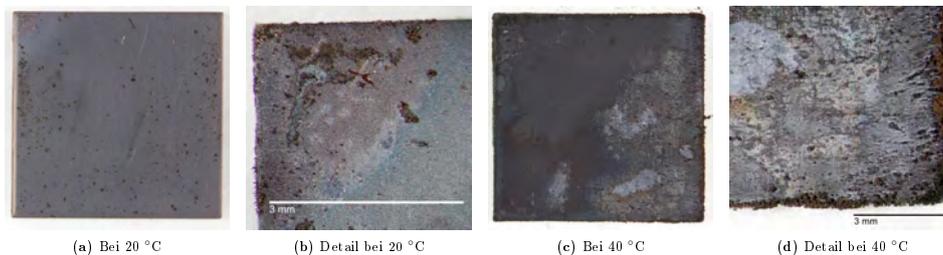


Abbildung 90: Kupfercoupons nach 30 W Exposition in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 95 % rF

4.3 Zusammenfassung

Die beschriebenen Experimente zeigen, dass die Parameter rF, Temperatur, Legierungspartner Zinn und Zink, die Anwesenheit der Korrosionsprodukte Malachit, Cuprit und Tenorit sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Metallcoupons unterschiedliche systematische Auswirkungen auf die Korrosion von Kupfer in Gegenwart von elementarem Schwefel in der Gasphase haben. Zudem konnte ein korrosiver Einfluss des Kupfersulfides Covellin auf

Kupfer auch ohne die Einwirkung von elementarem Schwefel demonstriert werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Farbe, Morphologie und chemischer Zusammensetzung der Produkte lässt sich ebenfalls nachweisen.

Die rF zeigt einen starken Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und hiermit auch auf die Morphologie der Korrosionsprodukte und deren Verteilung auf der Metalloberfläche. Allgemein ist zu beobachten, dass sich mit steigender rF zwischen 9 und 95 % zunehmend kupferreiche Sulfide bilden. Bei 9 % rF ist auf Kupfercoupons die Entstehung von Spionkopit nachweisbar, bei 33 % rF entsteht Yarrowit, wobei ein Anteil an Covellin nicht ausgeschlossen werden kann. Bei 54 % rF entsteht ein Gemisch aus Anilit und Yarrowit. Bei den genannten Bedingungen bildet die Korrosion auf der Metalloberfläche jeweils einen relativ homogenen Belag, wobei sie an den Couponrändern zunehmend schnell verläuft. Zudem ist zu beobachten, dass auch mit steigender rF im Bereich von 9 bis 54 % die absolute Menge der gebildeten Korrosionsprodukte leicht zunimmt. Bei 95 % rF entsteht durch sekundäre Reaktionen eine größere Vielfalt an Korrosionsprodukten und ein hierdurch weniger homogenes Korrosionsbild. Zu Beginn der Korrosion lassen sich die Produkte Cuprit und Djurleit nachweisen. Cuprit bildet sich als relativ homogene Schicht auf der gesamten Metalloberfläche. Hierauf bildet sich oberflächlich in relativ geringem Umfang Djurleit. Die Bildung einzelner stärkerer Ausblühungen von Djurleit ist insbesondere an Schwachstellen in der Cupritschicht an den Kanten der Coupons zu beobachten. An den partiell stark ausgeprägten büschelförmigen Ausblühungen ist eine sekundäre Reaktion von Djurleit zu Tenorit und einer disulfidhaltigen Kupferverbindung nachweisbar. Im weiteren Verlauf der Korrosion tritt in diesen Bereichen zudem eine Reaktion zum basischen Kupfersulfat Antlerit auf.

Morphologisch bestehen alle nachgewiesenen Kupfersulfide mit Disulfideinheiten – Covellin, Yarrowit und Spionkopit – aus plättchenförmigen Kristallen mit schwarzer bis blauschwarzer Farbe. Die Kristalle sind häufig miteinander verwachsen. Mit abnehmender rF bilden sich kleinere Kristalle in größerer Zahl, wodurch die Korrosionsprodukte zunehmend als deckende Schicht auf der Metalloberfläche erscheinen. Während bei 9 und 33 % rF keine einheitlichen Umrisse der plättchenförmigen Kristalle zu erkennen sind, zeigen die bei 54 % rF gewachsenen Plättchen eine hexagonale Form. Anilit, welches bei 54 % rF entsteht, bildet netzartig verzweigte Strukturen, welche bei geringer Vergrößerung als braune bis graue Ausblühungen erscheinen.

Bei 95 % rF entstandenes Djurleit bildet sehr feine hellbraune büschelförmige Ausblühungen, deren nadelförmige bis dendritische Einheiten im REM zu erkennen sind. Es ist hierbei eindeutig, dass die Farbe der Produkte umso heller erscheint, umso feiner die dendritischen Einheiten sind. Durch eine sekundäre Reaktion von Djurleit zu Tenorit und disulfidhaltigen Kupferverbindungen entstehen schwarze Partikel auf den Oberflächen der braunen Büschel und lassen diese dunkler braun bis schwarz erscheinen. Bei der weiteren Reaktion der schwefelreichen Kupfersulfide zu Kupfersulfaten entstehen zudem hellgrüne bis farblose Partikel, welche die Büschel bei geringer Vergrößerung einheitlich grau erscheinen lassen.

Mit einer Temperatursteigerung von 20 auf 40 °C ist eine deutliche Steigerung der Korrosionsrate nachzuweisen, wobei sich in Abhängigkeit von anderen Faktoren Produkte mit vergleichbarer Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Verteilung auf der Metalloberfläche bilden.

Die Faktoren rF und Temperatur zeigen bei der Korrosion von Bronze und Messing tendenziell vergleichbare Auswirkungen wie auf die Korrosion an reinem Kupfer. Allgemein zeigen die Legierungen bei gleicher rF eine leichte Tendenz schwefelreichere Sulfide zu bilden. Bei einer rF von 9 und 33 % bilden sich jeweils ebenfalls schwarze plättchenförmige Kristalle von Kupfersulfiden mit Disulfideinheiten. Die Kristalle auf den Legierungen sind im Durchschnitt kleiner als solche auf reinem Kupfer, zeigen stärkere Verwachsungen und eine etwas weniger homogene Verteilung auf der Metalloberfläche. Bei 54 % rF bilden sich auf den Legierungen im Vergleich zu reinem Kupfer bevorzugt disulfidhaltige, plättchenförmige schwarze Produkte, während kupferreichere Produkte mit dendritischen Einheiten nur vereinzelt auftreten. Auf Bronze und insbesondere Messing bildet sich bei den genannten rF insgesamt deutlich weniger Korrosion als auf reinem Kupfer. Bei 95 % rF sind auf der Bronze- und Messingoberfläche Korrosionsprodukte mit sehr ähnlicher Morphologie, Farbe und gleicher chemischer Zusammensetzung wie auf reinem Kupfer zu beobachten. Die Oxidschicht erscheint im Vergleich zu der auf reinem Kupfer etwas inhomogener. Zudem finden sich auf den Oberflächen der Legierungen vereinzelt plättchenförmige kleine Kristalle. Zusätzlich zu den Korrosionsformen, welche auch an reinem Kupfer auftreten, finden sich auf der Messingoberfläche verstärkt punktuelle grüne Ausblühungen von Brochantit. Auch scheinen die sekundären Reaktionen zu Sulfaten innerhalb der büschelförmigen Ausblühungen an Messing schneller

zu verlaufen, die büschelförmigen Ausblühungen erscheinen hier überwiegend grau.

Die Korrosionsprodukte Malachit, Cuprit und Tenorit als aufgestreutes Pulver zeigen keinen wesentlichen Einfluss auf die Korrosion der Kupferoberfläche. Die Produkte selbst sind in Gegenwart von elementarem Schwefel relativ stabil, lediglich an Cuprit und Malachit können bei einer rF von 95 % Reaktionen zu Kupfersulfiden in geringem Umfang beobachtet werden.

Die Impfung einer Kupferoberfläche mit den Kupfersulfiden Chalkosin und Covellin und die anschließende Exposition in Abwesenheit von elementarem Schwefel liefert mit den im Folgenden beschriebenen Versuchen an Pulverproben übereinstimmende Ergebnisse. Chalkosin zeigt hierbei keine korrosive Wirkung auf metallisches Kupfer, an Chalkosin selbst kann eine Umwandlung zu Djurleit nachgewiesen werden. Covellin hingegen verursacht auf der Kupferoberfläche die Bildung einer flächigen Korrosionsschicht aus Cuprit. Bei einer hohen rF von 95 % kann zudem die Bildung von Chalkanthit und Antlerit innerhalb des Covellinpulvers beobachtet werden, wobei sich insbesondere Antlerit bevorzugt im Kontaktbereich zur Metalloberfläche beobachten lässt.

Eine fein polierte Kupferoberfläche zeigt im Vergleich zur Korrosion auf einer mit groben Glasfaserpinseln gereinigten Kupferoberfläche kein signifikant abweichendes Korrosionsverhalten. Die einzelnen Korrosionsausblühungen wirken lediglich morphologisch etwas feiner und regelmäßiger verteilt. Eine deckende Oxidschicht hat hingegen großen Einfluss auf die Verteilung der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche. Bei einer mäßigen rF von 54 % oder weniger bietet diese Schicht einen Schutz der Metalloberfläche vor Korrosion. Es treten lediglich an Defekten in der Schicht Ausblühungen auf. Bei 95 % rF hingegen treten Korrosionserscheinungen auf, welche mit denen an blanken Kupferoberflächen vergleichbar sind.

5 Experimente und Beobachtungen zur Stabilität von Kupfersulfiden

5.1 Motivation

Die Literaturrecherche zur vorliegenden Arbeit macht deutlich, dass noch keine ausreichenden Informationen zur Stabilität der Kupfersulfide vorliegen, welche in Form „Schwarzer Flecken“ als Korrosionsprodukte auf Kulturgütern auftreten.

Laboruntersuchungen zeigen zwar, dass bei hoher Luftfeuchte und erhöhter Temperatur von 52 °C und 68 % an Chalkosin eine oberflächliche Oxidation zu Tenorit und Covellin stattfindet (Steger, Desjardin 1980), allerdings ist für die restauratorische Praxis die Stabilität der Produkte bei Zimmertemperatur von Bedeutung. Nach Pietsch (1958) wird Cu_2S bei Zimmertemperatur an Luft und auch beim Trocknen an Luft bei 100 °C nicht oxidiert. Verschiedene Reaktionen bei denen sich CuO , Cu_2O , CuSO_4 , Cu , SO_2 , SO_3 , H_2S , H_2 oder S bilden, werden für höhere Temperaturbereiche beschrieben. Für CuS wird eine sehr langsame Oxidation zu Sulfat und Thiosulfat an Luft beschrieben, wobei die Oxidationsgeschwindigkeit proportional zum Partialdruck von O_2 in der Gasphase ist. In sekundärer Reaktion bildet sich hierbei basisches Kupfersulfat. Verschiedene Reaktionen werden für höhere Temperaturen beschrieben und führen zur Bildung von CuSO_4 , SO_2 , Cu_2S , CuO , Cu_2O und basischem Kupfersulfat.

Nach Chakrabarti und Laughlin (1983) finden Umwandlungen nur zwischen solchen Kupfersulfiden mit gleicher Anordnung der Schwefelatome innerhalb der Struktur leicht und schnell statt. Beobachtungen und Untersuchungen aus dem Bereich der Mineralogie und Korrosionsforschung liefern allerdings vereinzelte Veröffentlichungen, welche die Umwandlung von Chalkosin und Digenit zu Covellin in Sammlungen beschreiben (Ramdohr 1980, Rösler 1979, Klockmann 1922). Eggert und Sobottka-Braun (1999), Weichert (2002) und Eggert et al (2004) beschreiben Ausblühungen auf den Mineralien Chalkosin und Covellin. Blum (1863) beschreibt zudem die oberflächliche Umwandlung von einem Chalkosinmineral zu Malachit in einer Sammlung. Informationen zu den genauen Lagerungsbedingungen und Zeiträumen, welche zur Umwandlung an den Sulfiden geführt haben, sind jedoch unbekannt.

Zu Beginn der Arbeit wurden die an der Staatlichen Akademie der Bil-

denden Künste Stuttgart archivierten Laborproben aus der Diplomarbeit von Maja Weichert (2002) erneut untersucht, um Informationen über die Stabilität der damals im Labor erzeugten Korrosionsprodukte zu gewinnen. Zur Zeit der Untersuchung lagerten die Proben bereits 12 Jahre in einem Büroraum. Die Untersuchung zeigte, dass sich auf den damaligen Blindproben auch nach 12 Jahren Lagerung keine typischen „Schwarzen Flecken“ gebildet haben. Die weitere Korrosion der Proben durch eine Einwirkung von schwefelhaltigen Schadstoffen während der Lagerung nach dem ursprünglichen Experiment kann daher ausgeschlossen werden.

An mehreren Metallen, welche im Rahmen der Arbeit von Weichert (2002) in Gegenwart von Schwefel oder Schwefelwasserstoff korrodiert worden waren, zeigten sich Korrosionserscheinungen mit dem für „Schwarze Flecken“ typischen Erscheinungsbild, welche unmittelbar nach dem Korrosionsexperiment noch nicht vorhanden waren. Das Phänomen der Bildung „Schwarzer Flecken“ während der Lagerung nach dem ursprünglichen Experiment lässt sich nicht eindeutig auf eine bestimmte Gruppe von Legierungen oder bestimmte Bedingungen während des ursprünglichen Korrosionsexperiments einschränken. Die am stärksten weiter korrodierten Metalle waren während der 12-jährigen Lagerung in dicht schließenden PE-Tüten verpackt, was bei der weiteren Korrosion der Metalle eine wesentliche Rolle gespielt haben kann. Andere Proben waren in einem geschlossenen Archivkarton verpackt worden. Eine abschließende Beurteilung, welche Faktoren bei der weiteren Korrosion der Metalle ausschlaggebend waren, ist aufgrund fehlender Informationen nicht möglich.

Besonders auffällig ist die Korrosion an 3 verschiedenen Zinnlegierungen mit einem Kupfergehalt zwischen 1 und 10 %. Diese Proben wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Es handelt sich um eine Legierung mit 3 % Kupfergehalt (Sn97Cu3)²⁰ und eine Legierung mit 1 % Kupfergehalt (Sn95Sb4Cu1) nach ursprünglicher Exposition über 20 Wochen bei 20 °C und 100 % rF in Gegenwart von 8 ppm H₂S sowie eine Legierung mit 10 % Kupfergehalt (Sn90Cu10) nach einer ursprünglichen Exposition über 12 Wochen bei 50 °C und 100 % rF in Gegenwart von elementarem Schwefel und einer anschließenden Exposition über 8 Wochen bei 20 °C und 100 % rF in Gegenwart von 8 ppm H₂S. Nach Weichert (2002) waren an diesen

²⁰Bei der im Folgenden verwendeten Schreibweise für Legierungen (z.B. Sn97Cu3) entspricht die Zahl dem Massenanteil des vorstehenden Elementes in der Legierung.

Metallen nach den Korrosionsexperimenten keine „Schwarzen Flecken“ in typischer Form vorhanden. Auf Abbildungen, welche die Legierungen Sn97Cu3 und Sn95Sb4Cu1 nach dem Korrosionsexperiment 2002 zeigen, sind einzelne flach dunkel korrodierte Bereiche zu erkennen. Weichert (2002) beschreibt die Korrosion auf diesen Proben als feste schwarze Schicht mit bläulichen und weißen Bestandteilen, in welcher mittels Röntgenbeugungsanalysen Covellin und mindestens ein weiteres, nicht identifiziertes Produkt nachgewiesen wurden. Nach 12 Jahren erscheinen alle drei genannten Metallproben stark korrodiert und unterscheiden sich deutlich von den Abbildungen von Weichert (2002). Die Korrosion konzentriert sich insbesondere auf solche Bereiche, an welchen schon auf den früheren Abbildungen flach aufliegende dunkle Korrosion zu erkennen ist. Ein besonders ausgeprägtes Wachstum war dort möglich, wo das Verpackungsmaterial nicht direkt auf dem Metall auflag.

Auf der Legierung mit 10 % Kupfergehalt sind einzelne Bereiche mit unterschiedlich braunen, teils glitzernden Ausblühungen zu erkennen. Im REM zeigt sich, dass es sich bei den dunkelbraunen bis glitzernden Produkten um relativ flach auf der Oberfläche wachsende Ausblühungen mit grob dendritischen bis flach verzweigten Strukturen handelt. Die hellbraunen Produkte wachsen stark in die Höhe und zeigen im REM extrem feine dendritische Strukturen (Abbildung 91).



Abbildung 91: Korrodierte Metallprobe (Sn90Cu10) aus der Arbeit von Weichert (2002)

Auf der Legierung mit 3 % Kupfergehalt sind auf größeren Flächen ebenfalls hellbraune büschelförmige Ausblühungen mit sehr feinen dendritischen Strukturen zu erkennen. Diese Ausblühungen sind in solchen Bereichen besonders stark ausgeprägt, welche nach dem ursprünglichen Experiment bereits mit einer relativ kompakten dunklen Korrosionsschicht bedeckt waren. Diese dunkleren Korrosionsprodukte sind unterhalb der neu entstandenen Korrosion noch sichtbar (Abbildung 92).

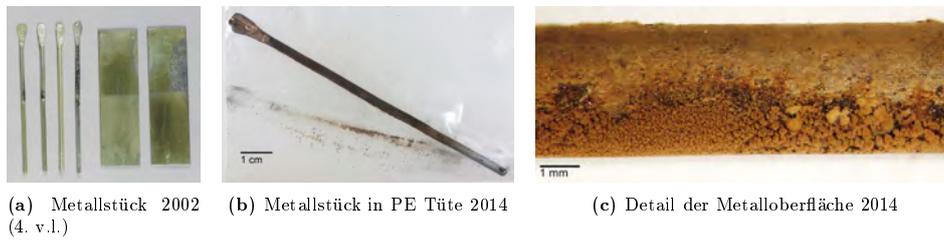


Abbildung 92: Korrodierte Metallprobe (Sn97Cu3) aus der Arbeit von Weichert (2002)

Auf der Legierung mit 1 % Kupfergehalt finden sich insbesondere entlang der Blechkanten ebenfalls die typischen hellbraunen Büschelformen. Stellenweise ist auch eine eher rußartige, schwarze Korrosion zu erkennen. Diese zeigt im REM im Gegensatz zu den hellbraunen Ausblühungen grob dendritische Strukturen und plättchenförmige Kristalle. Die Seitenansicht im REM auf die hellbraunen Ausblühungen zeigt zudem, dass diese aus kompakteren Korrosionsausblühungen auf der Metalloberfläche wachsen, welche im Lichtmikroskop dunkelbraun bis schwarz erscheinen (Abbildung 93-94).

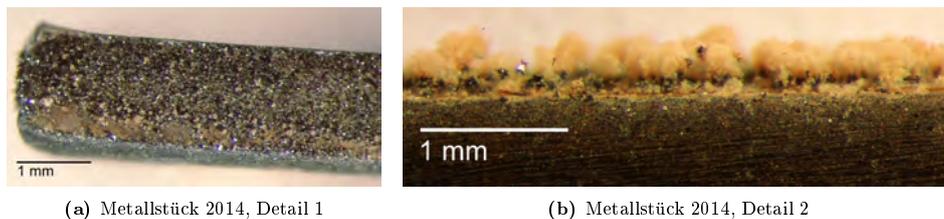


Abbildung 93: Oxidierte Metallprobe (Sn95Sb4Cu1) aus der Arbeit von Weichert (2002)

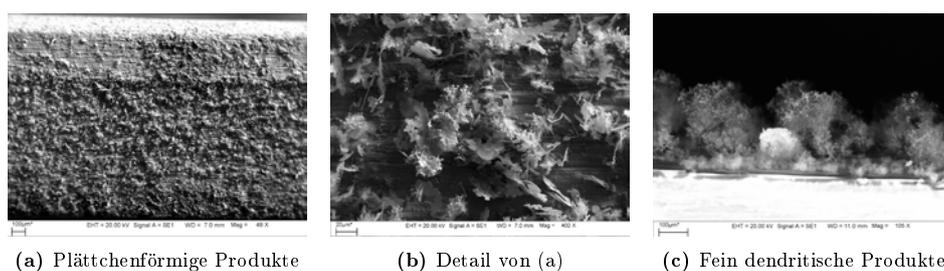


Abbildung 94: REM-Aufnahmen der Metallprobe Sn95Sb4Cu1 aus der Arbeit von Weichert (2002)

Bei der Raman-spektroskopischen Untersuchung der neu gebildeten Korrosion konnte an den hellbraunen Ausblühungen eine relativ breite, schwache Bande bei ca. 290 cm^{-1} gemessen werden. Eine Röntgenbeugungsanalyse an der neu gebildeten hellbraunen Korrosion auf der Legierung Sn97Cu3 liefert

wenige schwache Reflexe, welche mit der Referenz für Chalkosin übereinstimmen. An den dunkelbraunen bis schwarz korrodierten Bereichen konnte teilweise eine leichte Disulfidschwingung, teilweise für Cuprit und Tenorit typische Banden gemessen werden.

Die Bildung von Korrosion in der für „Schwarze Flecken“ typischen Ausprägung ohne die weitere Einwirkung schwefelhaltiger Schadstoffe auf die Metalle gibt einen eindeutigen Hinweis, dass die Ursache hierfür in den bereits vorhandenen Korrosionsprodukten liegt, welche im Rahmen des ursprünglichen Experimentes erzeugt wurden. Diese waren im Rahmen der 12-jährigen Lagerung bei Zimmertemperatur ohne Überwachung der relativen Luftfeuchte nicht stabil und verursachten die Entstehung „Schwarzer Flecken“ und eine hiermit verbundene starke Veränderung des Erscheinungsbildes der Metalloberfläche.

5.2 Ziel und Durchführung der Experimente

Informationen zur Stabilität „Schwarzer Flecken“ sind eine wichtige Grundlage für den Umgang mit betroffenen Sammlungen. Bisher sind keine fundierten Aussagen möglich, ob eine Abnahme der Korrosionsprodukte aus konservatorischer Sicht notwendig ist, oder ob die Eliminierung der ursprünglichen Schadstoffquelle ausreicht, um weitere Korrosionsvorgänge an betroffenen Objekten oder Objekten in unmittelbarer Nähe zu verhindern. Folgende Fragen sollten daher mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Versuchsreihe beantwortet werden:

1. Finden chemische Reaktionen an Covellin und/oder Chalkosin bei Zimmertemperatur an Luft statt?
2. Welchen Einfluss hat die relative Luftfeuchte auf eventuelle Reaktionen?
3. Welche Produkte entstehen hierbei?
4. Haben eventuelle Reaktionen an den Sulfiden einen korrosiven Einfluss auf elementares Kupfer in direktem Kontakt?
5. Werden bei eventuellen Reaktionen an den Sulfiden gasförmige Schwefelverbindungen frei, welche eine korrosive Wirkung auf Kupfer in nicht

direktem Kontakt ausüben?

Die Stabilität der Kupfersulfide Chalkosin und Covellin²¹ wurde bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 33, 54, 75 und 95 % im Rahmen einer Versuchsreihe über 32 Wochen getestet. 20 °C wird hierbei als repräsentativer Wert für eine übliche Zimmertemperatur gewählt.

Die relative Luftfeuchte wurde über eine gesättigte Lösung mit Bodensatz von Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Natriumchlorid und Kaliumnitrat (Greenspan 1977) in dicht schließenden Gefäßen aus Polypropylen eingestellt (vgl. 4.1). Wie schon bei den Laborversuchen zur Korrosion an Metalloberflächen dienen die Werte von 33 bzw. 54 % relativer Luftfeuchte als Beispiele für speziell zur Metallkonservierung klimatisierte Räume bzw. ein normales Raumklima. Die Werte von 75 und 95 % stellen eine jeweilige Steigerung der relativen Luftfeuchte von ca. 20 % dar und geben somit einen Anhaltspunkt, in welchem Bereich eventuelle Reaktionen besonders stark zunehmen bzw. ob es eine Schwelle gibt, ab welcher Reaktionen erst möglich werden.

Folgende Pulverproben wurden in offenen Schnappdeckelgläsern bei genannten Bedingungen gelagert:

1. Covellin²²
2. Chalkosin²³
3. Kupfer
4. Mischung von Kupfer und Covellin (1:1)
5. Mischung von Kupfer und Chalkosin (1:1)
6. Kupfer und Covellin in separaten Gläsern in einem Gefäß

²¹„Schwarze Flecken“ auf Objekten wurden mehrfach als Chalkosin oder Covellin identifiziert. Die Produkte bilden die Endpunkte der Reihe von Kupfersulfiden unterschiedlicher Stöchiometrie, welche an Korrosionsproben identifiziert wurden und dienen daher als repräsentative Beispiele.

²²Bezug: Sigma Aldrich, 99,9 %. Die Zusammensetzung des Produktes wurde mittels XRPD-Analyse bestätigt.

²³Chalkosin wurde in Anlehnung an die Experimente von Blachnik und Müller (2000) synthetisiert, indem stöchiometrische Mengen von Schwefel und Kupfer in Pulverform in evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen, 5 Tage bei 450 °C im Ofen gelagert und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden. Die Zusammensetzung des Produktes wurde mittels XRPD-Analyse bestätigt.

7. Kupfer und Chalkosin in separaten Gläsern in einem Gefäß

Die Sulfide wurden vor dem Versuch im Achatmörser fein verrieben um eine möglichst große Oberfläche zu erzeugen. Von jedem Pulver wurden jeweils 6 Proben in separaten Gläsern angesetzt, welche nach Expositionsdauern von 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Wochen aus den Gefäßen entnommen und vor der weiteren Analyse an Luft getrocknet wurden.

5.3 Ergebnisse

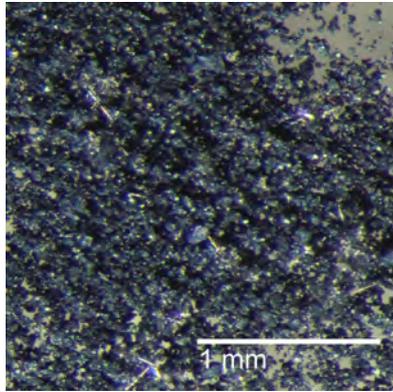
Eine tabellarische Aufstellung der Versuche mit Beschreibung der einzelnen Proben und Analysenergebnissen findet sich im Anhang der Arbeit. Im Folgenden werden die Beobachtungen und Analysen an Pulverproben beschrieben.

An reinem Kupferpulver waren während 32 Wochen Exposition bei einer relativen Luftfeuchte von bis zu 95 % keine Veränderungen nachweisbar.

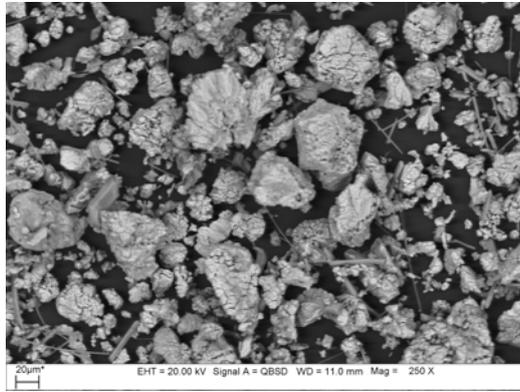
Bei einer Lagerung in Gegenwart von Covellin oder Chalkosin ohne direkten Kontakt konnten ebenfalls keine Veränderungen an Kupferpulver nachgewiesen werden, auch mikroskopisch waren keine Veränderungen sichtbar. EDX Analysen zeigten keine messbaren Schwefelgehalte und keine erhöhten Sauerstoffgehalte auf der Oberfläche der Kupferpartikel.

An Covellin konnte ausschließlich bei einer relativen Luftfeuchte von 95 % rF eine Bildung der Sulfate Chalcantit und Antlerit Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 96). Die Bildung meist nadelförmiger, farbloser Kristalle (Chalcantit) und farbloser bis hellgrüner Partikel (Antlerit) war ab einer Expositionsdauer von 4 Wochen in zunehmenden Ausmaß im Mikroskop zu erkennen (Abbildung 95). Allerdings bleibt der Anteil der gebildeten Sulfate auch nach 32 Wochen so gering, dass im Röntgendiffraktogramm ausschließlich Covellin nachweisbar ist.

An Chalkosin waren bei 33 und 54 % relativer Luftfeuchte während 32 Wochen Expositionsdauer minimale Veränderungen mikroskopisch sichtbar. Ab 8 Wochen erschienen die Partikeloberflächen zunehmend matt und teilweise leicht irisierend. Bei 75 und insbesondere bei 95 % relativer Luftfeuchte wurden erste Veränderungen schon nach 1 bis 2 Wochen Exposition im Mikroskop sichtbar. Die Partikel entwickelten zunächst bunt schillernde Oberflächen, welche sich mit der Zeit in eine zunehmend starke, matt



(a) Mikroskopaufnahme



(b) REM-Aufnahme

Abbildung 95: Covellin nach 16 W bei 95 % rF mit grünen Partikeln und farblosen Kristallen

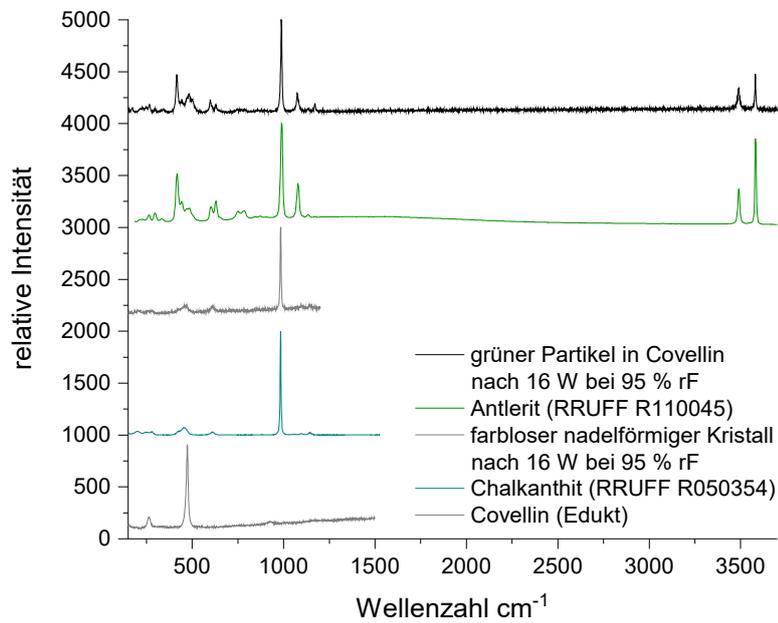


Abbildung 96: Raman-Spektren von Umwandlungsprodukten in Covellinpulver

schwarze Schicht umwandelten. Matte Partikel zeigten im elektronenmikroskopischen Bild eine stark aufgeraute zerklüftete Oberfläche (Abbildung 97-98). EDX-Analysen zeigten einen tendenziellen Anstieg der Sauerstoffgehalte mit zunehmender Rauigkeit der Oberflächen. An matt schwarzen Partikeln konnte nach 16 und 32 Wochen Exposition bei 95 % relativer Luftfeuchte Raman-spektroskopisch Tenorit nachgewiesen werden (Abbildung 99). Durch XRPD-Messungen konnte zudem eine Abnahme von Chalkosin und eine gleichzeitige Zunahme von Djurleit in den Proben nachgewiesen werden (Abbildung 100). Diese Umwandlung zeigte sich in geringem Ausmaß nach 32 Wochen bei 54 % relativer Luftfeuchte. Bei 75 % relativer Luftfeuchte war die Umwandlung ab 4 Wochen, und bei 95 % relativer Luftfeuchte ab 2 Wochen im Diffraktogramm zu erkennen. Da sich die Diffraktogramme von Chalkosin und Djurleit nur in wenigen Reflexen unterscheiden, ist eine quantitative Auswertung der Umwandlung nicht möglich.

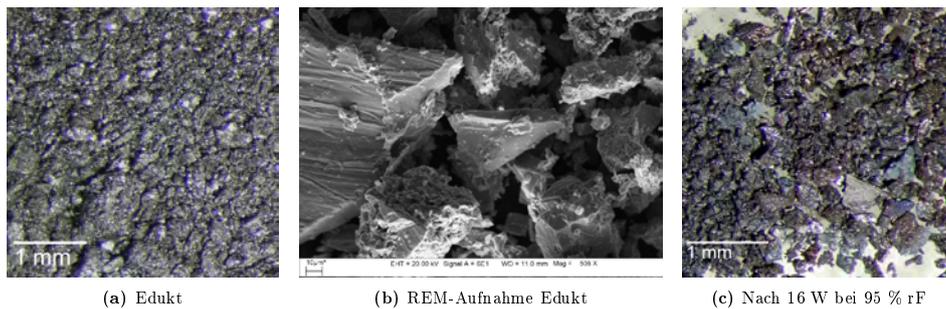


Abbildung 97: Chalkosinpulver

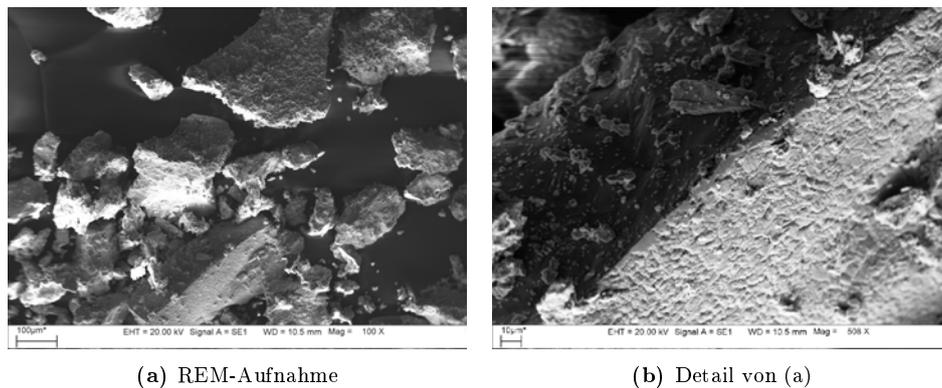


Abbildung 98: REM-Aufnahmen von Chalkosin nach 16 W bei 95 % rF

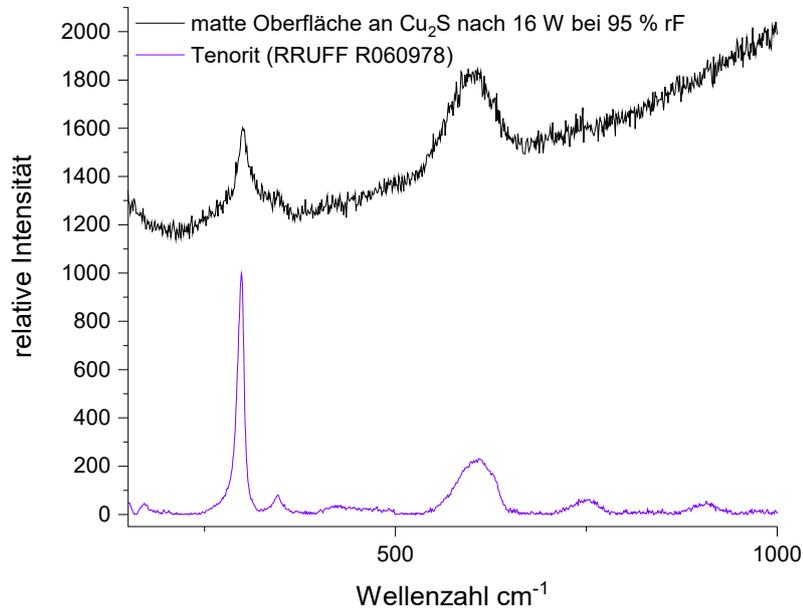


Abbildung 99: Raman-Spektrum matt dunkler Oberfläche von Chalkosinpulver

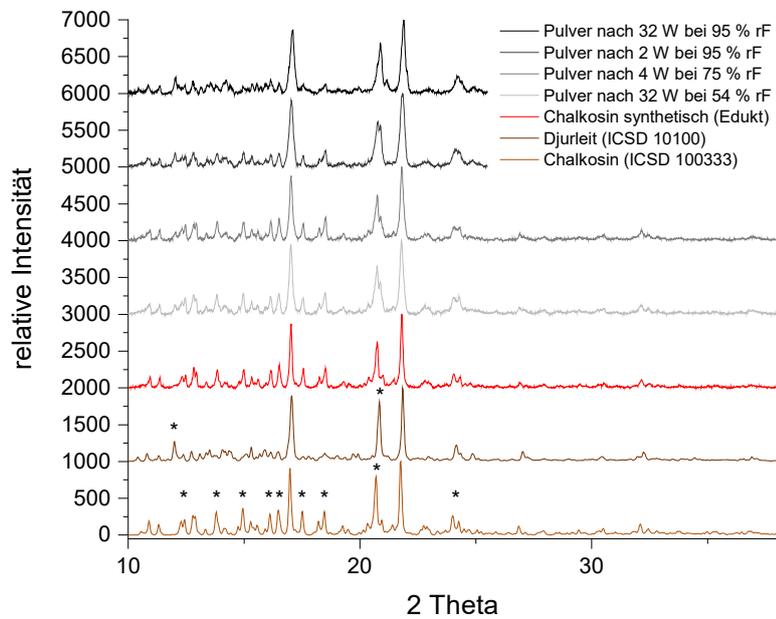


Abbildung 100: XRPD mit erkennbarer Umwandlung von Chalkosin zu Djurleit

Chalkosin in einer Mischung mit Kupfer zeigte die gleichen Veränderungen wie die reine Chalkosinprobe. An Kupferpartikeln in der Mischung konnten mikroskopisch keine Veränderungen festgestellt werden. EDX-Analysen zeigten ebenfalls keine Veränderungen an der Oberfläche der Kupferpartikel.

Mischungen von Covellin mit Kupfer wurden mit steigender Expositionsdauer zunehmend dunkler (Abbildung 101). Diese Umwandlung ist bei 95 % relativer Luftfeuchte deutlich schneller als bei 54 %. EDX-Analysen an Kupferpartikeln in der stark gedunkelten Probe nach 16 Wochen bei 95 % relativer Luftfeuchte ergaben stark schwankende Schwefel- und Sauerstoffgehalte zwischen und 0,00 und 8,27 % für Schwefel und 0,80 und 38,80 % für Sauerstoff. Bei 95 % relativer Luftfeuchte ist schon ab einer Expositionsdauer von 4 Wochen ein steigender Gehalt von Cuprit im Röntgendiffraktogramm nachweisbar, nach 32 Wochen Expositionsdauer sind einzelne rote Partikel in den Proben mikroskopisch sichtbar, welche auch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie als Cuprit identifiziert werden konnten. Zudem sind nach 32 Wochen bei 95 % relativer Luftfeuchte leichte grüne Verfärbungen auf Covellinpartikeln sichtbar, welche Raman-spektroskopisch als Brochantit identifiziert wurden. Bei einer relativen Luftfeuchte von 54 % ist die Umwandlung des Covellinpulvers analytisch auch nach 32 Wochen nicht nachweisbar, sondern lediglich an einer leicht dunklen Verfärbung zu erkennen (Abbildung 102-103).

Die Sulfate Chalkanthit und Antlerit können in diesen Proben im Gegensatz zu reinen Proben von Covellin nicht nachgewiesen werden.

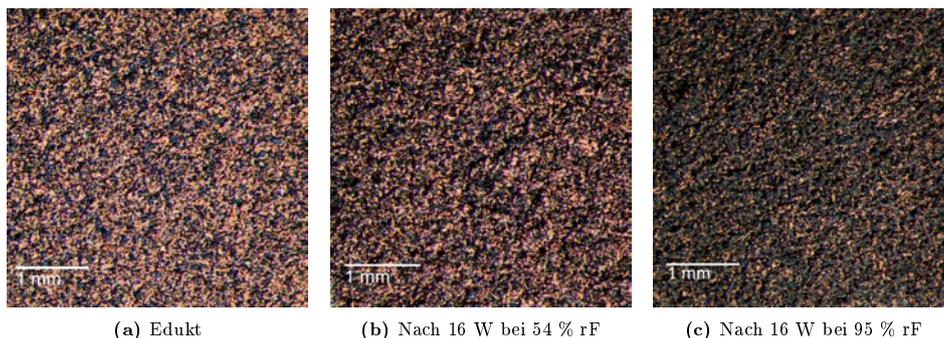


Abbildung 101: Pulverproben einer Mischung von Covellin und Kupfer

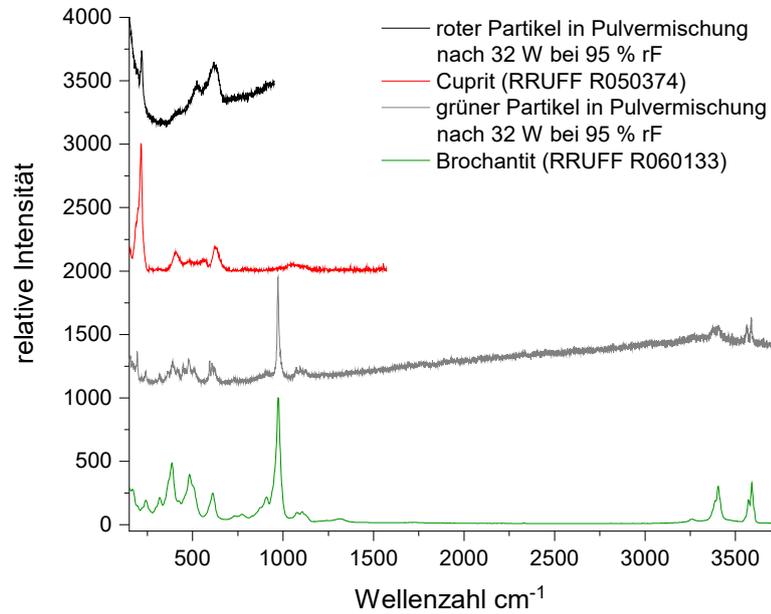


Abbildung 102: Raman-Spektren von Produkten in Mischung von Covellin und Kupfer

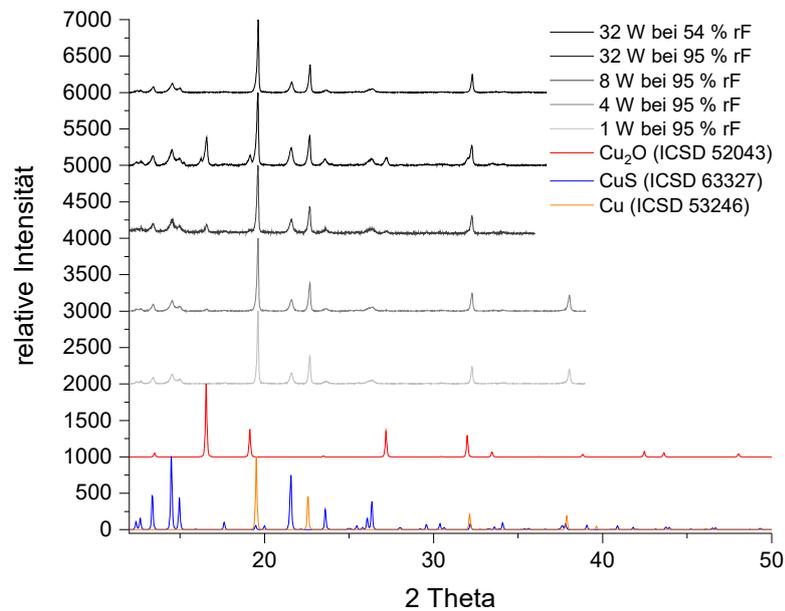


Abbildung 103: XRPD an Pulvermischungen von Covellin und Kupfer

5.4 Zusammenfassung

Die beschriebenen Experimente zeigen eindeutig, dass die Stabilität der Kupfersulfide Covellin und Chalkosin, welche als Korrosionsprodukte in Form „Schwarzer Flecken“ auftreten, bei Raumtemperatur signifikant von der rF abhängig ist.

Reines Covellin ist bei einer rF von 75 % und weniger über einen Zeitraum von 32 Wochen stabil. Bei einer rF von 95 % hingegen ist eine Oxidation zu den Sulfaten Chalkanthit und Antlerit nachweisbar, aber auch diese Umwandlung ist relativ langsam, so dass nach 32 Wochen der Anteil der gebildeten Sulfate unterhalb der Nachweisgrenze mittels XRPD liegt. An reinem Chalkosin findet bei einer rF zwischen 33 und 95 % eine Reaktion zu Tenorit und Djurleit statt, wobei die Reaktionsrate mit steigender rF stark ansteigt.

Eine korrosive Wirkung der Sulfide auf metallisches Kupfer in nicht direktem Kontakt konnte im Rahmen des Experimentes nicht nachgewiesen werden. Chalkosin zeigt auch bei direktem Kontakt mit Kupfer keine korrosive Wirkung auf das Metall. Covellin hingegen zeigt mit steigender rF eine zunehmend korrosive Wirkung auf Kupfer in direktem Kontakt. In Pulverproben aus Kupfer und Covellin ist eine Reaktion zu Cuprit und Brochantit nachweisbar.

Die Versuche wurden mit Kupfersulfiden durchgeführt, welche morphologisch nicht mit den Kupfersulfiden in Form „Schwarzer Flecken“ übereinstimmen. Die Partikel der verwendeten Kupfersulfide sind deutlich größer und kompakter als die feinen dendritischen oder plättchenförmigen Einheiten der Korrosionsprodukte und bieten somit weniger Angriffsfläche für Reaktionen. Es ist daher möglich, dass sekundäre Reaktionen an Korrosionsprodukten auf Objekten schneller stattfinden als an den getesteten Pulverproben.²⁴

²⁴In Analogie hierzu konnte Howie (1978) den Einfluss der Morphologie von Pyrit auf dessen Stabilität bei unterschiedlichen rF eindeutig nachweisen. Auch Pietsch (1958: 464) weist darauf hin, dass die von ihm beschriebenen Reaktionen an Cu_2S mit zunehmender Partikelgröße bei höherer Temperatur einsetzen.

6 Vergleichende Untersuchungen an Kulturgütern

6.1 Ziel und Durchführung der Untersuchungen

336 historische Objekte unterschiedlicher Datierung und Herkunft konnten durch die Zusammenarbeit mit 11 betroffenen Sammlungen systematisch dokumentiert und analysiert werden. Hierfür wurde ein Fragenkatalog erarbeitet, in welchem Informationen zu Datierung, Herkunft, Materialzusammensetzung, Restaurierungsgeschichte sowie Verteilung, Ausmaß und Erscheinungsbild (Morphologie und Farbe) der „Schwarzen Flecken“ sowie der umliegenden Korrosion aufgenommen wurden, um systematische Vergleiche einzelner Faktoren zu ermöglichen und eventuelle Zusammenhänge einzelner Faktoren zu erkennen. Insbesondere folgende Fragestellungen sollten ergänzend zu den Laborexperimenten berücksichtigt werden:

1. Können Hinweise auf eine bevorzugte Korrosion an speziellen Oberflächen (Legierungen, Korrosionsprodukte, Herstellungs- oder Gebrauchsspuren, Konservierungsmittel) gefunden werden?
2. Finden sich Hinweise auf Faktoren, welche das Erscheinungsbild (Morphologie und Farbe) oder die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte beeinflussen?
3. Lassen sich in den betroffenen Sammlungen weitere Schadstoffquellen identifizieren?

Zudem soll die Untersuchung natürlich gewachsener Korrosion an betroffenen Objekten zum Vergleich mit den im Labor erzeugten Korrosionsprodukten dienen, um Übereinstimmungen und eventuelle Abweichungen der künstlich erzeugten Korrosion zu erkennen. Die Beschreibung und Einteilung der Korrosionsformen auf Objekten erfolgte hierfür zunächst rein visuell. Analysen mittels REM, EDX, Raman-Spektroskopie oder XRPD wurden an ausgewählten Korrosionsproben ergänzend durchgeführt.²⁵

²⁵Die nähere Charakterisierung der Korrosionsprodukte war nicht an allen untersuchten Objekten möglich, da keine ausreichende Materialmenge für eine Probennahme und anschließende Analyse vorhanden war bzw. die Ausmaße des Objektes eine Untersuchung in situ oft nicht zuließen.

6.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die untersuchten Objekte bzw. Korrosionsproben im Kontext der jeweiligen Sammlung beschrieben. In den anschließenden Unterkapiteln werden mögliche Schadstoffquellen in den Sammlungen diskutiert und die Ergebnisse der Untersuchungen an korrodierten Objekten im Gesamtbild reflektiert. Exemplarische Abbildungen von verschiedenen Korrosionsbildern und Analysen finden sich in der Zusammenfassung des Kapitels.

6.2.1 Archäologisches Institut der Georg-August-Universität Göttingen

In der Sammlung des Archäologischen Instituts der Georg-August-Universität Göttingen befinden sich auf einer Vielzahl der Objekte aus Kupferlegierungen „Schwarze Flecken“. Bei den Objekten handelt es sich um kleinere römische und etruskische Objekte wie Statuetten und antike Bronzemünzen. Die Objekte lagern offen, gemeinsam mit anderen Materialien wie vorrangig Keramik und Gips, in Schubladen alter Vitrinen aus Holz und Glas auf einer Polsterung aus modernem Schaumstoff. Die Räume befinden sich im Keller und Erdgeschoss eines Altbaus der Universität mit stark schwankenden klimatischen Verhältnissen. Über das gesamte Jahr 2013 wurden in der Studiensammlung im Keller, in welcher ein Großteil der Metallfunde lagert, Temperaturen zwischen 20 und 25 °C mit einer rF zwischen 30 und 92 % gemessen. Ab wann die „Schwarzen Flecken“ auf den Objekten erstmals auftraten ist nicht bekannt. Auch liegen keine Dokumentationen über frühere Restaurierungen vor. Bekannt ist, dass die Objekte in den vergangenen 13 Jahren nicht bearbeitet wurden.

Die Oberfläche der Objekte zeigt die für archäologische Bodenfunde aus Kupferlegierungen typischen rotbraunen und grünen Korrosionsschichten, auf welchen sich teilweise noch Reste von Erd- und Sinterablagerungen befinden. Durch exemplarische Raman-spektroskopische Analysen an einzelnen Objekten konnten diese Korrosionsschichten als Cuprit und Malachit identifiziert werden. An einigen Objekten finden sich partiell hellgrüne, pudrige Ausblühungen, welche durch Raman-spektroskopische Analysen als Clinoatacamit identifiziert werden konnten. Vereinzelt sind rötlich bis messingfarbige metallische Bereiche zu erkennen.

Im Rahmen eines Surveys vor Ort wurden 101 Objekte aus der betroffe-

nen Sammlung mikroskopisch untersucht und dokumentiert. 5 Objekte sowie Korrosionsproben von 5 Objekten wurden in Stuttgart analysiert, um die einzelnen Korrosionsformen genauer zu charakterisieren.

70 der 101 untersuchten Objekte zeigten bei der Untersuchung Korrosionserscheinungen in Form „Schwarzer Flecken“. Die untersuchten Objekte lagerten in 3 verschiedenen Räumen. Ein Einfluss des Lagerungsortes wie auch der in unmittelbarer Nähe gelagerten Objekte aus anderen Materialien konnte nicht festgestellt werden.

Auf 63 Objekten fanden sich Ausblühungen in Form brauner Büschel. In den meisten Fällen erscheinen die einzelnen Büschel sehr dunkel mit einer relativ kompakten bis russig wirkenden Oberfläche. An einzelnen Ausblühungen ist deutlich zu erkennen, dass diese Büschel im Inneren hellere dendritische Strukturen aufweisen. Lediglich auf 8 Objekten finden sich neben dunkelbraunen auch hellbraune Büschel, an welchen sehr feine dendritische Strukturen auch auf der Oberfläche erkennbar sind. Diese wachsen teilweise auf der Oberfläche dunkelbrauner Büschel, teilweise auf anderen Korrosionsschichten. Bei EDX-Analysen an büschelförmigen Korrosionsausblühungen auf 5 Objekten konnten jeweils die Elemente Kupfer, Schwefel und Sauerstoff nachgewiesen werden. Bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen an büschelförmigen Ausblühungen an 8 Objekten konnten teilweise keine Banden gemessen werden, teilweise zeigte sich im Spektrum die für Djurleit typische schwache Bande bei ca. 300 cm^{-1} .

Auf 5 Objekten konnten sehr kompakte schwarze fleckige Ausblühungen mit bläulich schillernder Oberfläche dokumentiert werden. Diese befinden sich in der Regel in Bereichen neben den zuvor beschriebenen dunkelbraunen büschelförmigen Ausblühungen.

Auf 4 Objekten konnten blauschwarz glitzernde Ausblühungen aus miteinander verwachsenen plättchenförmigen Kristallen dokumentiert werden. Raman-spektroskopische Analysen zeigten eine deutliche Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1} .

Auf 4 Silberobjekten konnte Korrosion in Form relativ großer, grauschwarzer Dendriten dokumentiert werden.

23 betroffene Objekte waren auf Sockeln aus Gips, Holz oder Kunststoff mit Halterungen aus Metall montiert. In 9 Fällen waren moderne Messinghalterungen vorhanden, auf welchen im Gegensatz zum Objekt keine Korrosionserscheinungen zu erkennen waren.

In einigen Fällen konnte ein örtlich bevorzugtes Wachstum der Ausblühungen auf der Objektoberfläche beobachtet werden. In 15 Fällen trat die Korrosion bevorzugt in Grenzbereichen zwischen verschiedenen Korrosionsschichten oder an der Grenze zwischen Korrosionsschicht und Metall auf. In 2 Fällen fand sich eine bevorzugte Korrosion im Bereich einer modernen Bohrung und in jeweils einem Fall auf einer alten Bruchkante, an Bereichen mit freiliegendem Metall, an einer Lötstelle, angrenzend an Silbereinlagen²⁶ auf einem Messingobjekt und an der Kontaktstelle der Kupferlegierung zu einem Element aus Blei. In 10 Fällen konzentrierten sich die „Schwarzen Flecken“ auf Bereiche mit hellgrünen Korrosionsprodukten, welche auf eine aktive Korrosion in Zusammenhang mit Chloriden hindeuten. In 3 Fällen trat die Korrosion fast ausschließlich in Bereichen mit Lochfraßkorrosion auf. In 5 Fällen zeigte sich eindeutig eine bevorzugte Korrosion im Bereich dunkler bis rotbrauner Korrosionsschichten gegenüber grünen Korrosionsschichten. Raman-spektroskopische Analysen zeigten, dass die schwarzen Ausblühungen im Bereich der Lochfraßkorrosion bevorzugt auf Cupritschichten auftraten. Daneben liegende Ausblühungen von Clinoatacamit waren weitgehend frei von schwarzen Ausblühungen. In 7 Fällen war eindeutig ein Wachstum der Korrosion entlang von Rissen in einer alten Lackierung²⁷, in 3 Fällen ein bevorzugtes Wachstum entlang von Rissen bzw. Lücken in festen Erd- bzw. Sinterablagerungen zu erkennen. In 2 Fällen fällt eine reihenförmige Anordnung der Ausblühungen entlang eines Henkels bzw. einer Biegung am Objekt auf.

An 62 der untersuchten Objekte hat eindeutig eine Reinigung oder Freilegung der Oberfläche in unterschiedlichem Ausmaß²⁸ stattgefunden. Ein Einfluss der Reinigung bzw. Freilegung auf Form oder Ausmaß der Korrosion konnte nicht festgestellt werden. Auffällig ist lediglich, dass mit nur 2 Ausnahmen alle Objekte ohne „Schwarze Flecken“ freigelegt sind. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich hierbei um jüngere restauratorische Eingriffe handelt, nach welchen keine neue Korrosion mehr aufgetreten ist.

Bei der Freilegung einzelner Objekte im Anschluss an die Untersuchungen

²⁶ Auf den Silbereinlagen selbst befand sich ebenfalls schwarze Korrosion in Form dendritischer Ausblühungen.

²⁷ Auf einigen Objekten sind eindeutig Überzüge von Wachs oder Lack vorhanden, auf anderen Objekten ist dies hingegen nicht eindeutig zu erkennen.

²⁸ Teilweise wurden lediglich Erd- und Sinterablagerungen entfernt, teilweise die originale Oberfläche in unterschiedlichem Ausmaß mechanisch freigelegt. In einzelnen Fällen wurde die Korrosion chemisch vollständig entfernt.

durch Jorun Ruppel wurde festgestellt, dass sich die „Schwarzen Flecken“ teilweise nicht restlos entfernen lassen, da die Korrosion bis unter die originale Oberfläche reicht (Ruppel 2015a). Somit bleibt das fleckige Erscheinungsbild auch nach der Restaurierung bestehen und die Instabilität der Kupfersulfide muss bei der weiteren Lagerung der Objekte berücksichtigt werden.

6.2.2 Archäologisches Museum Frankfurt

In der Sammlung des Archäologischen Museum in Frankfurt wurden auf einer größeren Anzahl von Objekten „Schwarze Flecken“ festgestellt. Die Objekte lagern in Metallregalen in einem Depotraum im Keller des Museums in Archivkartons mit Zellstoff oder Seidenpapier gepolstert. Neben den Funden aus Metallen lagern auch in geringerem Umfang Objekte aus anderen Materialien wie Stein in den Depoträumen.

Besonders stark betroffen ist eine Sammlung römischer Fibeln. Andere mittelalterliche Buntmetallfunde aus dem gleichen Depotraum und antike Buntmetallfunde aus einem angrenzenden Raum zeigen vereinzelt ebenfalls „Schwarze Flecken“, jedoch in geringerem Ausmaß. In dem Raum, in welchem die römischen Fibeln gelagert sind, zeigten Messungen von Juni 2016 bis Mai 2017 eine jahreszeitabhängig schwankende rF und Temperatur mit Werten zwischen 19,10 und 70,40 % sowie 18,9 und 25,40 °C (Schwahn 2018). Ab wann die „Schwarzen Flecken“ auf den Objekten erstmals auftraten, ist nicht bekannt.

34 römische Fibeln aus Buntmetall, teils mit Silber- und Emailverzierungen oder Vergoldung, wurden vor Ort mikroskopisch untersucht und dokumentiert. Hiervon wurden 20 Objekte in Stuttgart Raman-spektroskopisch sowie mit dem REM analysiert. Die Oberfläche der Objekte zeigt die für archäologische Bodenfunde aus Kupferlegierungen typischen rotbraunen und grünen, vereinzelt blauen Korrosionsschichten, auf welchen sich teilweise noch Reste von Erd- und Sinterablagerungen befinden. An einzelnen Objekten sind zudem partiell hellgrüne pudrige Korrosionsausblühungen zu erkennen, welche Raman-spektroskopisch als Clinoatacamit identifiziert werden konnten. Über frühere Lagerungsbedingungen und Restaurierungsmaßnahmen liegen keine Informationen vor und die Art eventueller Eingriffe lässt sich nicht eindeutig erkennen. An mehreren Fibeln sind Schutzlackierungen, Klebungen und Ergänzungen zu erkennen.

33 der untersuchten Objekte zeigten Korrosionsausblühungen in Form

„Schwarzer Flecken“ in unterschiedlichem Ausmaß.

Auf 31 Fibeln waren dunkelbraune bis schwarze büschelförmige Ausblühungen zu erkennen, welche teilweise zu dunklen Flächen zusammengewachsen waren. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigen diese Ausblühungen relativ kompakte, teils russig wirkende, teils bläulich schimmernde bis irisierende Oberflächen. Insbesondere dort wo die Ausblühungen leicht abgerieben sind, lassen sich in tieferen Bereichen dendritische Strukturen mit heller brauner Farbe erkennen. Vereinzelt sind dendritische Strukturen mit Verdickungen an den Spitzen zu erkennen. Raman-spektroskopische Untersuchungen an den braunen büschelförmigen Ausblühungen ergeben die für Djurleit typische schwache breite Bande bei ca. 300 cm^{-1} . An 4 Objekten konnte im Bereich schwarzer bis blauschwarzer büschelförmiger Ausblühungen mit kompakter Oberfläche zudem eine Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} sowie Tenorit und Cuprit nachgewiesen werden.

Auf 6 Objekten sind zudem schwarze bis bläulich schillernde Ausblühungen zu erkennen, welche bei mikroskopischer Betrachtung aus plättchenförmigen, miteinander verwachsenen Kristallen bestehen. An diesen Ausblühungen lässt sich Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1} messen.

Durch EDX-Analysen an den Objekten konnten an den Ausblühungen die Elemente Kupfer, Schwefel und Sauerstoff in variierenden Verhältnissen sowie in einzelnen Fällen sehr geringe Anteile von Zinn nachgewiesen werden. Messungen an den Objektoberflächen neben den Ausblühungen konnten neben Kupfer und Sauerstoff nur in wenigen Fällen geringe Anteile von Schwefel, jedoch an fast allen Objekten Zinn mit bis zu 41,18 % sowie vereinzelt Anteile von Blei mit bis zu 32,41 % nachweisen²⁹.

An einem Objekt konnten auf einem Silberdraht relativ große, dunkelgraue dendritische Ausblühungen dokumentiert werden, an welchen durch EDX-Analysen die Elemente Silber und Schwefel nachweisbar sind.

In einigen Fällen war ein eindeutig bevorzugtes Wachstum der Korrosion an bestimmten Bereichen der Objekte zu erkennen. In 4 Fällen zeigte sich ein bevorzugtes Wachstum auf roten Korrosionsschichten, in 5 Fällen an der Grenze zwischen verschiedenen Korrosionsschichten, in 2 Fällen im Bereich

²⁹Neben den genannten Elementen waren weitere Elemente (Si, Fe, Al, P, Ca, Mg, Na, Cl) nachweisbar, welche auf oberflächliche Verunreinigungen wie Erdreste zurückzuführen sind.

hellgrüner, pudriger Korrosionsausblühungen, in 2 Fällen an tieferen Ausbrüchen innerhalb der Korrosionsschichten und in 4 Fällen im Bereich von Bruchkanten. Auf einem Objekt ist ein verstärktes Wachstum der Korrosion entlang der Ränder von Emailverzierungen zu erkennen.

An 6 Objekten ist eindeutig zu erkennen, dass die Korrosion durch oberflächlich aufgebraute Schutzlackierungen hindurch wächst. An einem Objekt orientiert sich die Korrosion entlang von Rissen in einem alten Schutzlack.

6.2.3 Lund University Historical Museum, Schweden

In der Sammlung bronzezeitlicher Objekte des Lund University Historical Museum hatten sich bis zur jüngsten Erneuerung der Ausstellung im Jahr 2009 auf einer Vielzahl von Objekten aus Kupferlegierungen „Schwarze Flecken“ gebildet. Die Ausstellung wurde 1934 eingerichtet, wobei eigens entworfene Vitrinen aus Holz mit Glasabdeckungen und Gummidichtungen zum Einsatz kamen. Der Innenraum der Vitrinen wurde bis 2009 mehrfach neugestaltet, worüber jedoch keine Dokumentationen oder Materialproben mehr vorliegen. Alle Objekte waren zur Zeit des Umbaus mit einem Schutzlack versehen, dessen Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist.

Im Zuge der jüngsten Umgestaltung der Ausstellung wurde ein großer Teil der Objekte im Jahr 2007 in einer externen Werkstatt restauriert, wobei schwarze und braune Flecken mechanisch entfernt wurden, die Objekte mit Aceton von Schmutz und alten Lackschichten gereinigt, und mit einem neuen Schutzlack aus Paraloid B72, 3 %ig in Aceton und Ethanol gelöst, versehen wurden. Ein Teil der Objekte wurde erneut ausgestellt, einige Objekte lagern seit dem Umbau in Seidenpapier und Archivkartons verpackt auf Metallregalen in den Depoträumen. Eine Trennung aller Objekte nach Materialien ist im Depot nicht möglich, so dass neben den Objekten aus Metall auch unter Anderem Hölzer aus anaeroben Fundumständen untergebracht sind. Aufzeichnungen über die klimatischen Verhältnisse im Depot liegen nicht vor.

Im Rahmen eines Surveys in den Werkstätten wurden 67 Objekte aus der betroffenen Sammlung, welche nun im Depot lagern, mikroskopisch untersucht und dokumentiert. Korrosionsproben von 5 Objekten wurden in Stuttgart Raman-spektroskopisch analysiert. Bei den Objekten handelt es sich um kleinere Werkzeuge und Waffen, die eine für archäologische Bodenfunde typische, vorwiegend dunkel grün korrodierte Oberfläche aufweisen. Vereinzelt

finden sich zudem rötliche, blaue und hellgrüne Korrosionsprodukte. 8 der untersuchten Objekte waren 2007 restauriert worden, die restlichen Objekte weisen den älteren Lacküberzug unbekannter Zusammensetzung auf. 58 der 59 alt restaurierten Objekte zeigten bei der Untersuchung in verschiedenem Ausmaß Korrosion in Form „Schwarzer Flecken“.

Auf 46 dieser Objekte befinden sich sehr dunkel braune Korrosionsflecken, welche meist relativ flach auf der Oberfläche aufliegen und eine kompakte bis russige Oberfläche aufweisen. An 9 Objekten weisen die Flecken oberflächlich irisierende Bereiche auf. An abgeriebenen Bereichen zeigen sich unter der Oberfläche der dunkelbraunen Ausblühungen heller braune Produkte mit feinen dendritischen Strukturen. Auch oberflächlich auf den dunklen Flecken und entlang deren Ränder zeigen sich auf 36 Objekten in unterschiedlichem Ausmaß hellbraune büschelförmige Ausblühungen mit sehr feinen dendritischen Strukturen. Raman-spektroskopisch lässt sich an braunen büschelförmigen Ausblühungen die für Djurleit typische breite Bande bei 300 cm^{-1} messen. An Bereichen mit sehr dunklen irisierenden Oberflächen lässt sich neben dieser Bande auch eine Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1} messen.

43 alt restaurierte Objekte weisen flache graue Korrosionsflecken mit relativ kompakter Oberfläche auf. Aus diesen Flecken wachsen an 20 Objekten silbrig graue bis braune Ausblühungen mit deutlich größeren, dendritischen bis netzartigen Strukturen. Raman-spektroskopisch lassen sich an diesen Ausblühungen keine Banden messen.

Auf 4 alt restaurierten Objekten befinden sich punktuell bläulich schwarze Ausblühungen, an welchen bei mikroskopischer Betrachtung feine plättchenförmige Einheiten zu erkennen sind.

5 der 8 Objekte, welche 2007 erneut restauriert worden waren, zeigen in sehr geringem Ausmaß neue Ausblühungen auf den neuen Lackfilmen. Die Korrosion besteht aus silbrig grauen Flecken, wie sie auch auf vielen alt restaurierten Objekten zu beobachten sind. An einem Objekt sind bei mikroskopischer Betrachtung in der Seitenansicht einzelne verzweigte Einheiten im Bereich der Flecken zu erkennen. Die neuen Ausblühungen befinden sich insbesondere im Bereich von Kanten an den Objekten.

Allgemein ist zu erkennen, dass die Korrosion insbesondere dort in die Höhe wächst, wo dies durch Falten im Verpackungsmaterial möglich ist. In wenigen Fällen war ein örtlich bevorzugtes Wachstum der Korrosion zu erkennen. Auf 2 Objekten treten die Ausblühungen insbesondere im Bereich

hellgrüner Korrosionsschichten auf, auf 3 Objekten auf rötlichen Korrosionsschichten. Auf 2 Objekten befinden sich die Ausblühungen in stärkerem Ausmaß auf dem Klebemittel an einer Bruchstelle und in 7 Fällen orientieren sich die Ausblühungen an Rissen in der Lackschicht.

6.2.4 Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg

Aus der Sammlung der Naturhistorischen Gesellschaft Nürnberg wurden 27 Zier-Zwecken aus einem 1907 geborgenen hallstattzeitlichen Grabinventar untersucht. Die Zwecken bestehen aus einer Kupferlegierung und wurden vor ca. 100 Jahren gemeinsam mit erhaltenen Lederresten rekonstruierend in Wachs auf einer Holzunterlage gebettet. Zur Überarbeitung wurden die Objekte 2007 aus dem Wachsbett entnommen. Die Schauseiten der Zwecken zeigen meist eine relativ glatte, gereinigte Oberfläche, welche teils aus messingfarben glänzendem Metall, teils aus dunkelgrünen Korrosionsprodukten besteht. Partiiell sind Vertiefungen in der Oberfläche mit hellgrüner Korrosion vorhanden. Schwarze Korrosion befindet sich bevorzugt am Rand dieser Löcher als einzelne Flecken. Die schwarze Korrosion ist relativ dicht und hart, liegt teilweise auf der dunkelgrün korrodierten, teilweise direkt auf der metallischen Oberfläche und zeigt hier nicht die typische Morphologie „Schwarzer Flecken“. In den Wölbungen der Zweckenrückseiten, welche nicht gereinigt wurden, sind zwischen grünen Korrosionsablagerungen schwarze Ausblühungen zu erkennen. Diese sind meist ebenfalls relativ kompakt und hart, vereinzelt sind jedoch auch plättchenförmige schwarze Kristalle zu erkennen. An mehreren Zwecken konnte an der schwarzen Korrosion Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} gemessen werden.

6.2.5 Archäologisches Museum Samos, Griechenland

Im älteren Teil des Archäologischen Museums Samos wurden in den Jahren 2005 bis 2006 „Schwarze Flecken“ an einem großen Teil der ausgestellten Kleinfunde aus Kupferlegierungen entdeckt. 12 Korrosionsproben der 5 am stärksten betroffenen Objekte wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht.

An drei der untersuchten Objekte fanden sich in größerem Ausmaß auf der Oberfläche verteilte braune, büschelförmige Ausblühungen. In den Proben sind noch einzelne büschelförmige Gebilde aus sehr feinen dendritischen

Einheiten erkennbar. Im REM sowie im Lichtmikroskop zeigen sich zudem auf der Oberfläche der Büschel vereinzelt größere dunkelbraune Partikel. Die Raman-Spektren dieser Ausblühungen zeigen ausschließlich die für Djurleit typische schwache breite Bande um 300 cm^{-1} . Die XRPD Analyse einer Probe lieferte nur sehr schwache Reflexe, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

An zwei Objekten konnten vereinzelt graubraune, teils glitzernde Ausblühungen beobachtet werden. Im Licht- und Elektronenmikroskop zeigen sich in diesen Proben gröbere dendritische Einheiten neben sehr feinen, teilweise durchbrochenen plättchenförmigen Kristallen. Raman-spektroskopisch lässt sich an einzelnen plättchenförmigen Kristallen eine Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} messen, an anderen Partikeln lassen sich Raman-spektroskopisch keine Banden messen.

6.2.6 Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig

Aus dem Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig wurde eine Korrosionsprobe von einem ethnologischen Klangbecken aus einer hellen Kupferlegierung³⁰ untersucht. Die Korrosion in Form hellbrauner büschelförmiger Ausblühungen zeigt eine feine pulvrige Konsistenz und lässt bei starker Vergrößerung feine dendritische Einheiten erkennen. Vor Ort wurde mittels RFA Schwefel in der Korrosion nachgewiesen (Grunwald 2017). Die Analyse der Probe mittels XRPD liefert ein Diffraktogramm mit nur wenigen, relativ breiten Reflexen, welche Djurleit oder Chalkosin zugeordnet werden können. Eine Differenzierung zwischen den beiden Phasen ist aufgrund der schwachen breiten Signale nicht möglich.

6.2.7 Rautenstrauch-Joest-Museum Köln

Aus dem Rautenstrauch-Joest-Museum in Köln wurden fünf Proben von Korrosionsausblühungen untersucht, welche an verschiedenen Bereichen einer ethnologischen Kanne aus einer Kupferlegierung entnommen wurden. Die schwarzen und braunen Ausblühungen befinden sich vereinzelt auf der Objektoberfläche, welche großflächig von hellgrüner Korrosion bedeckt ist. Alle untersuchten Proben enthalten aufgrund eines positiven Iod-Azid-Tests reduzierten Schwefel.

³⁰Vor Ort wurde mittels RFA Kupfer und Eisen in der Legierung nachgewiesen (Grunwald 2017).

Zwei Proben bestehen aus einem relativ weichen, hell- bis dunkelbraunen, pulvrigen Produkt, welches vereinzelt von hellgrünen Partikeln durchsetzt ist. Bei starker Vergrößerung sind im Bereich der hellbraunen Partikel feine dendritische Strukturen erkennbar. Raman-spektroskopisch lässt sich an den dunkelbraunen Partikeln Cuprit und Tenorit nachweisen, die hellbraunen Partikel zeigen im Raman-Spektrum die für Djurleit typische breite Bande bei ca. 300 cm^{-1} . Die Analyse mittels XRPD belegt die Anwesenheit von Chalkosin neben einer weiteren nicht identifizierten kristallinen Phase in der Probe.

Eine weitere Probe besteht neben einigen grünen Partikeln aus Agglomeraten von schwarzen, glitzernden Partikeln, welche bei starker Vergrößerung teilweise als plättchenförmige Kristalle erscheinen. Raman-spektroskopisch lassen sich die Produkte als Antlerit und eine nicht näher identifizierte disulfidhaltige Verbindung charakterisieren.

Eine weitere Probe besteht aus einem relativ feinen, graubraun bis grauschwarzen Pulver, welches einzelne dunkel schillernde und hellgrüne Partikel enthält. An schillernden Partikeln ist Raman-spektroskopisch eine Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} nachweisbar, während an graubraunen bis schwarzen Partikeln keine Banden im Ramanspektrum auftreten. Durch eine XRPD Messung kann die Probe unter Vorbehalt als Mischung von Spionkopit und Digenit identifiziert werden, wobei die Mischung verschiedener Phasen die genaue Zuordnung der Reflexe erschwert.

Eine weitere Probe besteht aus relativ fest verbackenen dunkelbraunen bis schwarzen und hellgrünen Korrosionspartikeln. An den dunklen Partikeln lässt sich Raman-spektroskopisch Cuprit mit sehr geringen Anteilen von Tenorit nachweisen.

6.2.8 Sammlung Hallwil des Schweizerischen Nationalmuseum Zürich

Aus der Sammlung Hallwil des Schweizerischen Nationalmuseums wurden 82 Objekte aus kupferhaltigen Legierungen mit „Schwarzen Flecken“ im Rahmen einer Studienarbeit von Alexandra Schorpp (2016) untersucht und bearbeitet. Bei den Objekten handelt es sich in erster Linie um Blei-Zinn-Kupfer-Legierungen mit Kupfergehalten zwischen 0,7 und 9,0 %. Vereinzelt finden sich auch Objekte aus Kupfer, Messing sowie Blei und verzinnem Eisen mit jeweils geringem Kupferanteil. Bis auf 2 Ausnahmen weisen alle Objekte

„Schwarze Flecken“ in unterschiedlichem Ausmaß und unterschiedlicher Ausprägung auf. An allen untersuchten Ausblühungen dieser Art konnten mittels RFA als Hauptbestandteile Kupfer und Schwefel nachgewiesen werden. Ein positiver Iod-Azid-Test belegt jeweils die Anwesenheit von reduziertem Schwefel.

Die Ausblühungen wurden anhand ihrer Morphologie in 4 Typen eingeteilt: bläulich schwarze glitzernde Ausblühungen an 69 Objekten, dunkelbraune und hellbraune, matt pudrige Büschelformen an 19 Objekten und braun bis grau glitzernde, ebenfalls büschelförmige Ausblühungen an 14 Objekten.³¹ Die Morphologie und das Ausmaß der Korrosion konnten hierbei keiner speziellen Legierung zugeordnet werden. Die Korrosion war bevorzugt in Rissen eines gealterten Cellulosenitratlacks vorhanden.

Von den Objekten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei Korrosionsproben mittels Raman-Spektroskopie, XRPD und REM untersucht. Die Proben wurden jeweils von mehreren Objekten entnommen, um ausreichend Probenmaterial zu erhalten. Hierbei wurden jeweils nur Korrosionsausblühungen gleicher Farbe und Morphologie miteinander vermischt.

Trotz schwacher Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen konnte die braune, büschelige Korrosionsform als Djurleit identifiziert werden. Innerhalb der Probe waren feine dendritische Formen erkennbar.

Bei der Probe braun bis grau glitzernder Korrosionsformen handelt es sich um eine Mischung verschiedener Kupfersulfide, welche anhand einer XRPD Messung unter Vorbehalt als Spionkopit und Digenit identifiziert werden können. In der Probe sind sehr feine plättchenförmige Kristalle neben netzförmigen bis grob dendritischen Formen im REM wie auch im Lichtmikroskop erkennbar. An plättchenförmigen Kristalle lässt sich Raman-spektroskopisch eine Disulfid-Schwingung bei ca. 470 cm^{-1} messen, an dendritischen Formen lassen sich Raman-spektroskopisch hingegen keine Banden messen.

Die schwarzen Ausblühungen lieferten sehr wenig Probenmaterial, welches im Raman-Spektrum die typische Disulfidbande bei ca. 470 cm^{-1} zeigt. Licht- und elektronenmikroskopisch sind in der Probe bläulich schwarze plättchenförmige Kristalle neben Verunreinigungen der Probe zu erkennen.

³¹Eine weitere pudrige graue Korrosionsform war nur an einem Objekt mit hohem Bleigehalt zu beobachten. Diese wird von Schorpp (2016) ebenfalls den „Schwarzen Flecken“ zugeordnet, konnte aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden. Es könnte sich hierbei auch um ein Korrosionsprodukt von Blei oder Zinn handeln.

6.2.9 Tropenmuseum Amsterdam, Niederlande

Aus dem Tropenmuseum in Amsterdam wurden Korrosionsproben von 3 ethnologischen Fingerringen aus vergoldetem Silber untersucht. Die genaue Zusammensetzung der Legierung ist nicht bekannt. Die schwarze Korrosion auf der gesamten Oberfläche der Objekte zeigt ein für „Schwarze Flecken“ typisches russartiges Erscheinungsbild. Die nähere Untersuchung zeigte, dass es sich um dendritische Einheiten handelt, welche in einem Fall Raman-spektroskopisch als Stromeyerit, AgCuS , identifiziert werden konnten. Andere Partikel zeigten im Raman-Spektrum keine messbaren Banden. An diesen Partikeln konnte durch eine EDX-Analyse Silber und Schwefel im Verhältnis von ca. 2:1 nachgewiesen werden. Die als Stromeyerit identifizierten Partikel zeigten im EDX-Spektrum die Elemente Silber, Kupfer und Schwefel, wobei das Verhältnis Metall:Schwefel ebenfalls bei ca. 2:1 lag.

6.2.10 Strandingsmuseum St. George Thorsminde, Dänemark

Das Strandingsmuseum St. George stellt marine Fundstücke, insbesondere Objekte von dem 1811 gesunkenen englischen Linienschiff St. George, aus, welche in den 1980er und 1990er Jahren im Rahmen von Tauchkampagnen geborgen wurden. Die Objekte wurden im Anschluss an die Bergung in Leitungswasser, gefolgt von demineralisiertem Wasser, gelagert und anschließend mit unterschiedlichen Methoden restauriert und konserviert.³² Das Museum befindet sich nur wenige Hundert Meter von der Küste entfernt und verfügt über nicht klimatisierte Ausstellungs- und Depoträume. Die Ausstellung ist mit hölzernen Vitrinen mit Glasfronten bzw. Abdeckungen ausgestattet. Zudem wurde eine graue Dichtungsmasse aus Schaumstoff und lackierte MDF-Platten verarbeitet. Im Depot lagern die Objekte in offenen Metallregalen. Die Sammlung umfasst eine große Materialvielfalt, darunter organische Materialien wie Holz und Textil sowie verschiedene Metalle, welche nach Themengebieten geordnet gemeinsam in nicht luftdicht schlie-

³²Eine lückenlose Dokumentation der Eingriffe an allen Objekten liegt nicht vor. Metallobjekte wurden zur Trocknung in Alkohol gebadet und mit unterschiedlichen Verfahren freigelegt. Teilweise weisen die Objekte noch starke Korrosionsschichten und Verkrustungen auf, teilweise wurde die Korrosion vollständig bis auf den Metallkern entfernt. Einzelne Restaurierungsdokumentationen beschreiben eine anschließende Lackierung mit Paraloid B72 oder Incralac. Gelegentlich wurden die Metallobjekte wiederholt vom Museumspersonal mit unbekanntem Reinigungsmitteln oberflächlich gereinigt, wenn sich schwarze Korrosionsflecken gebildet hatten (Nebrich 2015a, Sigh 2015).

ßenden Vitrinen präsentiert werden. Auch findet sich eine Vielzahl von Kompositobjekten wie beispielsweise Waffen, an welchen organisches Material in direktem Kontakt zu Kupferlegierungen steht. Auf fast allen Objekten aus Kupferlegierungen finden sich in unterschiedlichem Ausmaß „Schwarze Flecken“. Auffällig ist, dass die Ausblühungen in Vitrinen mit einer größeren Menge an Holzobjekten besonders stark ausgeprägt sind. Aber auch Vitrinen, in welchen ausschließlich Metallobjekte lagern, sind betroffen. In Dänemark durchgeführte Analysen der braunen bis grauschwarzen Korrosion an einem Messingobjekt mittels XRPD konnten diese als Djurleit und Antlerit identifizieren (Nebrich 2015b).

Im Rahmen eines Surveys vor Ort wurden die ausgestellten Funde sowie Funde im Depot gesichtet und 13 betroffene Objekte im zuständigen Konservierungslabor Konserveringscenter Vest in Ølgod näher untersucht.

Alle 13 Objekte zeigten dunkelbraune Ausblühungen, welche teils in Form von Büscheln, teils zu einer durchgehenden, rüßig wirkenden Schicht zusammengewachsen auftreten. Teilweise sind mikroskopisch dendritische Strukturen zu erkennen. Auf einem Objekt finden sich zudem hellbraune, büschelförmige Ausblühungen mit sehr feinen dendritischen Strukturen. An 2 Objekten sind die dunkelbraunen Ausblühungen oberflächlich partiell leicht bläulich bis grau verfärbt. Auf 2 Objekten finden sich partiell zudem bläulich schwarze Ausblühungen aus plättchenförmigen Einheiten.

Ein bevorzugtes Wachstum der Korrosion findet sich in 4 Fällen entlang der Ränder von oberflächlichen Verkrustungen sowie entlang von Rissen in Verkrustungen. Bei einem Objekt handelt es sich um eine Schusswaffe, bei welcher Messing in direktem Kontakt zu Holz steht. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Ausblühungen an der Kontaktstelle der Materialien bevorzugt auftreten und sich sowohl auf dem Metall wie auch auf dem Holz ausbreiten. Bei 2 Objekten, welche bis auf die Metalloberfläche gereinigt wurden orientiert sich die Korrosion entlang von Kratzern in der Lackierung. An einem Siegel wächst die Korrosion von der Metallfassung ausgehend auf den Stein, in welchen das Siegel eingraviert ist.

6.2.11 Australian Maritime Museum Fremantle, Australien

Im Australian Maritime Museum in Fremantle treten wiederholt braune bis schwarze, pudrige Korrosionsausblühungen auf Kupferlegierungen auf, welche von den Objekten regelmäßig entfernt werden. Zur Analyse wurde eine

Korrosionsprobe von einem Messingbolzen aus marinen Fundumständen zur Verfügung gestellt.

Bei der Probe handelt es sich um ein sehr feines Pulver, welches bei mikroskopischer Betrachtung aus unterschiedlich hellen braunen Partikeln und einer geringeren Menge hellgrüner Partikel besteht. Die braunen Partikel weisen unterschiedlich feine dendritische Formen auf und konnten mittels Raman-Spektroskopie, EDX-Analyse und XRPD als Djerleit identifiziert werden. Unter Vorbehalt können aus der Analyse mittels XRPD als Nebenphasen mindestens ein basisches Kupfersulfat, eine weitere Kupfersulfidphase und Chalkonatronit identifiziert werden (Bette 2019).

6.3 Identifikation von Schadstoffquellen

Die Identifikation der verantwortlichen Schadstoffquelle(n) ist, wie schon in der Literaturübersicht beschrieben, in der Regel eine besondere Herausforderung. Auch im Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sammlungen bzw. Objekte lagen häufig keine gesicherten Informationen darüber vor, wann die Korrosion erstmals aufgetreten ist und an welchem Standort und unter welchen Bedingungen die Objekte zu diesem Zeitpunkt aufbewahrt wurden. Auch die Restaurierungsgeschichte der Objekte ist in den meisten Fällen nicht (vollständig) dokumentiert, so dass der Einfluss von Restaurierungsmaterialien und Eingriffen am Objekt nicht abzuschätzen ist. Allerdings wurden in mehreren Sammlungen verdächtige Materialien in der Umgebung der betroffenen Objekte gefunden, welche im Rahmen der Arbeit mit Hilfe von Oddy-Tests und Iod-Azid-Tests auf die mögliche Emission von schwefelhaltigen Schadstoffen untersucht wurden. Die in den meisten Fällen unauffälligen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Sammlung	Material	Tests / Ergebnis
Göttingen	grauer Schaumstoff	Oddy-Test / unauffällig
Frankfurt	brauner Schaumstoff	Oddy-Test / unauffällig
Nürnberg	Wachsbett	Oddy-Test / unauffällig
Thorsminde	blaue Knetmasse	Oddy-Test / unauffällig
Thorsminde	graue Dichtungsmasse	Oddy-Test / unauffällig
Fremantle	schwarze Dichtungsmasse (0,6192 g Probe)	Oddy-Test / schwarzes Anlaufen von Ag und Cu (Raman-spektroskopisch Nachweis von Djurleit auf Cu, Nachweis von S und Ag in Korrosion auf Ag durch EDX)
-	Gips	Oddy-Test / unauffällig

In der Studiensammlung der Universität Göttingen lagern in einem separaten Schrank im gleichen Raum mit den betroffenen Objekten Abgüsse von Münzen, welche aus Schwefel und Graphit hergestellt wurden (Abbildung 104). Um die Schadstoffbelastung in verschiedenen Bereichen der Sammlungsräume zu untersuchen, wurden polierte Kupfercoupons ausgelegt. Nach 4 Monaten zeigten sich auf einem Kupferplättchen, welches direkt neben einem Karton mit Schwefelabgüssen in einem offenen Regal platziert worden war, dunkle Korrosionsausblühungen. Diese nahmen in den folgenden Monaten zu und zeigten nach 28 Monaten typische braune und blauschwarz glitzernde Formen (Abbildung 105). Zum Zeitpunkt des erstmaligen Auftretens der Ausblühungen wurde zudem ein Anstieg der rF auf 65 % verzeichnet (Ruppel 2015b). Bei mikroskopischer Untersuchung sind an den Ausblühungen plättchenförmige und dendritische Formen erkennbar. Raman-

spektroskopisch lässt sich an den plättchenförmigen Einheiten eine Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1} nachweisen.



Abbildung 104: Münzabgüsse aus Schwefel und Graphit in der Sammlung der Universität Göttingen

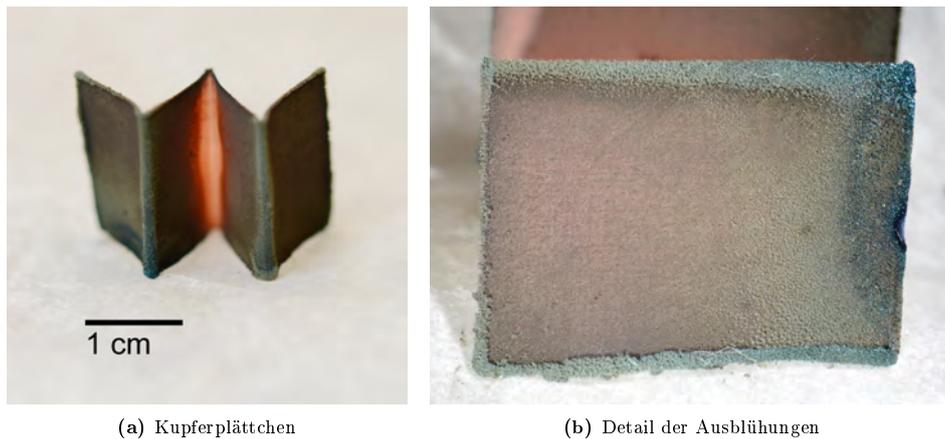


Abbildung 105: Kupferplättchen nach 28 Monaten neben den Münzabgüssen in den Kellerräumen der Universität Göttingen

Auf 2 Coupons, welche in verschlossenen Schubladen mit den betroffenen Buntmetallobjekten gelagert wurden, zeigten sich nach 6 Monaten hingegen keine Korrosionserscheinungen. Ein Oddy-Test an dem Schaumstoff, auf welchem die Objekte lagern, war unauffällig. Die Ursache der „Schwarzen Flecken“ ist in diesem Fall sehr wahrscheinlich die Sammlung von Münzabgüssen aus Schwefel, welcher in die Gasphase gelangt. Die zeitweise relativ hohe Temperatur und rF in den Räumlichkeiten können ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Korrosion ausüben.

In der Sammlung des Archäologischen Museum Frankfurt lagerten in den Depoträumen Reste eines braunen Schaumstoffes, welcher in der Ver-

gangenheit zur Polsterung von Objekten verwendet wurde und im Verdacht stand, Schadstoffe freizusetzen. Ein Oddy-Test mit dem Schaumstoff zeigte jedoch ein unauffälliges Ergebnis. Um eine Quelle schwefelhaltiger Schadstoffe einzugrenzen wurden in 3 verschiedenen Regalen in Depoträumen und in 2 Werkstatträumen polierte Silbercoupons ausgelegt und nach 2, 4 und 11 Wochen kontrolliert. Nach 2 Wochen zeigten die Coupons in den Depoträumen lediglich ein leichtes Anlaufen in den Randbereichen. In Archivkartons mit Objekten verpackt zeigten die Coupons ein deutlich geringeres Anlaufen als offen im Regal liegende Coupons, was darauf hindeutet, dass die Schadstoffe nicht aus Verpackungsmaterial oder den Objekten selbst austreten. In den Arbeitsräumen waren nach 2 Wochen kaum Veränderungen an Coupons sichtbar, welche offen auf Arbeitsflächen platziert wurden. In einem Raum wurde ein Coupon in einem Schrank mit offenem Gully unter dem Waschbecken platziert. Dieser Coupon zeigte schon nach 2 Wochen eine sehr starke Anlaufschicht. Nach 11 Wochen zeigten alle Coupons eine deutliche dunkle Anlaufschicht, besonders stark betroffen war der unter dem Waschbecken platzierte Coupon (Martins 2016). Das Ergebnis zeigt, dass im gesamten Depot- und Werkstattbereich Schwefel oder reduzierte Schwefelverbindungen in der Atmosphäre sind. Eine mögliche Quelle hierfür ist ein offener Gully im Werkstattbereich, aus welchem H_2S -haltiges Faulgas austreten kann. Die Anwesenheit weiterer Quellen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Im Australian Maritime Museum in Fremantle wurde eine schwarze Gummidichtung an den Metallschränken des Depots als Quelle reduzierter gasförmiger Schwefelverbindungen identifiziert. Im Oddy-Test verursacht das Material die Bildung von Djurleit auf dem Kupfercoupon und die Bildung von Silbersulfid auf dem Silbercoupon. Die Anwesenheit weiterer Schadstoffquellen, insbesondere Schwefelablagerungen in porösen Objekten aus maritimen Fundumständen, kann nicht ausgeschlossen werden.

Im Lund University Historical Museum wurden die Objekte bis zur Erneuerung der Ausstellung in Vitrinen mit schwarzen Gummidichtungen gelagert. Im Fall des Australian Maritime Museum wurde eine schwarze Gummidichtung als Schadstoffquelle identifiziert. Da hier jedoch keine Materialproben von früheren Ausstattungen der Vitrinen mehr vorliegen, ist ein sicherer Nachweis dieser Schadstoffquelle sowie eine Einschätzung anderer Schadstoffquellen nicht möglich. Die Tatsache, dass auch auf 2007 restaurierten

Objekten, welche anschließend im Depot gelagert wurden, erneut „Schwarze Flecken“ auftreten zeigt, dass auch hier eine Schadstoffquelle vorhanden sein muss, welche jedoch nicht näher untersucht werden konnte.

Im Fall der Objekte aus der Sammlung der Naturhistorischen Gesellschaft Nürnberg wurde das Wachs, in welches die betroffenen Objekte eingebettet waren, als Schadstoffquelle verdächtigt. Grüne Korrosionsprodukte, welche in das Wachs hinter den Zwecken eingewandert waren, zeigten eindeutig dessen korrosive Wirkung. Im Oddy-Test zeigte das Wachsbett allerdings ein unauffälliges Ergebnis. Die Freisetzung schwefelhaltiger Schadstoffe in die Gasphase kann somit ausgeschlossen werden und muss auf eine andere Schadstoffquelle zurückzuführen sein.

Im Museum für Völkerkunde zu Leipzig traten die „Schwarzen Flecken“ nach einer Erneuerung der Vitrinen 2005 auf. Auffällig ist, dass nur die zur Rückwand der Vitrine gerichtete Seite des untersuchten Objektes betroffen ist. Dies kann ein klarer Hinweis darauf sein, dass ein hier verarbeitetes Material die Schadstoffquelle darstellt. Die Tatsache, dass die neuen Vitrinen besonders dicht schließen, kann hierbei eine Konzentration der Schadstoffe auf engem Raum begünstigen.³³

Im Fall der Sammlung Hallwil aus dem Schweizerischen Nationalmuseums handelte es sich um Bodenfunde aus dem 13. – 19. Jahrhundert, welche aus einem verschlammten Burggraben geborgen worden waren. Die Objekte waren gemeinsam mit verschiedenen Objekten wie Keramik und organischen Materialien aus gleichen Fundumständen über ca. 100 Jahre ausgestellt. Es wird daher vermutet, dass die Schadstoffquelle in porösen Materialien anderer Objekte oder den Korrosionsschichten der Objekte selbst zu finden ist, in welchen sich während der anaeroben Bodenlagerung Schwefelablagerungen durch die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien gebildet haben. Der Nachweis von Sulfiden in einer Keramikprobe war allerdings negativ. Zudem wird beschrieben, dass auf den Objekten teilweise Reste einer roten Malschicht aus Zinnober erhalten sind. (Schorpp 2016) Auch diese kommt prinzipiell als Schadstoffquelle in Frage.

Im Strandingsmuseum Thorsminde zeigt die bevorzugte Korrosion von Objekten, welche mit Holzobjekten in einer Vitrine ausgestellt sind, dass diese eine Schadstoffquelle darstellen. Das mehrfach beobachtete bevorzug-

³³Im Museum sind weitere Untersuchungen zur Emission von Schadstoffen aus den Vitrinenmaterialien geplant, da auch andere Objekte Korrosionserscheinungen zeigen.

te Auftreten der Korrosion im Bereich von marinen Verkrustungen auf den Metallobjekten zeigt, dass auch diese als Schadstoffquelle in Frage kommen. Eine in der Ausstellung zur Fixierung von Objekten verwendete Knetmasse wie auch die Dichtungsmasse der Vitrinen zeigten im Oddy-Test ein unauffälliges Ergebnis.

Gips wird als mögliche Schadstoffquelle diskutiert ohne einen möglichen Reaktionsweg zur Freisetzung von reduzierten Schwefelverbindungen oder Schwefel zu nennen (Moraitou 2002). Auch in der betroffenen Sammlung in Göttingen lagern sehr viele Gipsabgüsse sowie Objekte mit Gipsergänzungen. Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde ein Oddy-Test mit Gips durchgeführt, welcher ein unauffälliges Ergebnis lieferte. Ein Einfluss von Gips auf die Entstehung „Schwarzer Flecken“ konnte somit nicht nachgewiesen werden.

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchung von betroffenen Objekten und Korrosionsproben konnten „Schwarze Flecken“ dokumentiert werden, welche sich anhand ihrer visuellen Merkmale in 4 Gruppen einteilen lassen. Chemische Analysen zeigen innerhalb der einzelnen Gruppen weitgehend übereinstimmende Ergebnisse. Abbildung 106 zeigt die Häufigkeit der 4 Korrosionsformen in den untersuchten Sammlungen.

An insgesamt 205 Objekten konnten braune, büschelförmige Ausblühungen dokumentiert werden (Abbildung 114-126). Häufig sind einzelne Büschel zu größeren Flächen zusammengewachsen. In der Mehrzahl der Fälle weisen die Ausblühungen eine dunkel braune Farbe auf und wirken oberflächlich relativ kompakt bis russig. In seltenen Fällen konnten oberflächlich schwarz bis bläuliche oder irisierende Bereiche beobachtet werden (Abbildung 114-115). Hellbraune Büschel finden sich in den untersuchten Sammlungen in unterschiedlichem Ausmaß im Bereich der braunen Ausblühungen. Bei einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung setzen sich hellbraune Büschel aus einer Vielzahl sehr feiner dendritischer Einheiten zusammen (Abbildung 117-119). Dunkler braune Büschel bestehen ebenfalls aus dendritischen Einheiten, wobei sich an den Spitzen der Dendriten gröbere Partikel erkennen lassen (Abbildung 114, 116). An sehr dunkelbraunen bis schwarzen oder irisierenden Büscheln sind diese oberflächlichen Partikel zu einer durchgehenden Schicht zusammengewachsen (Abbildung 115). An Bereichen

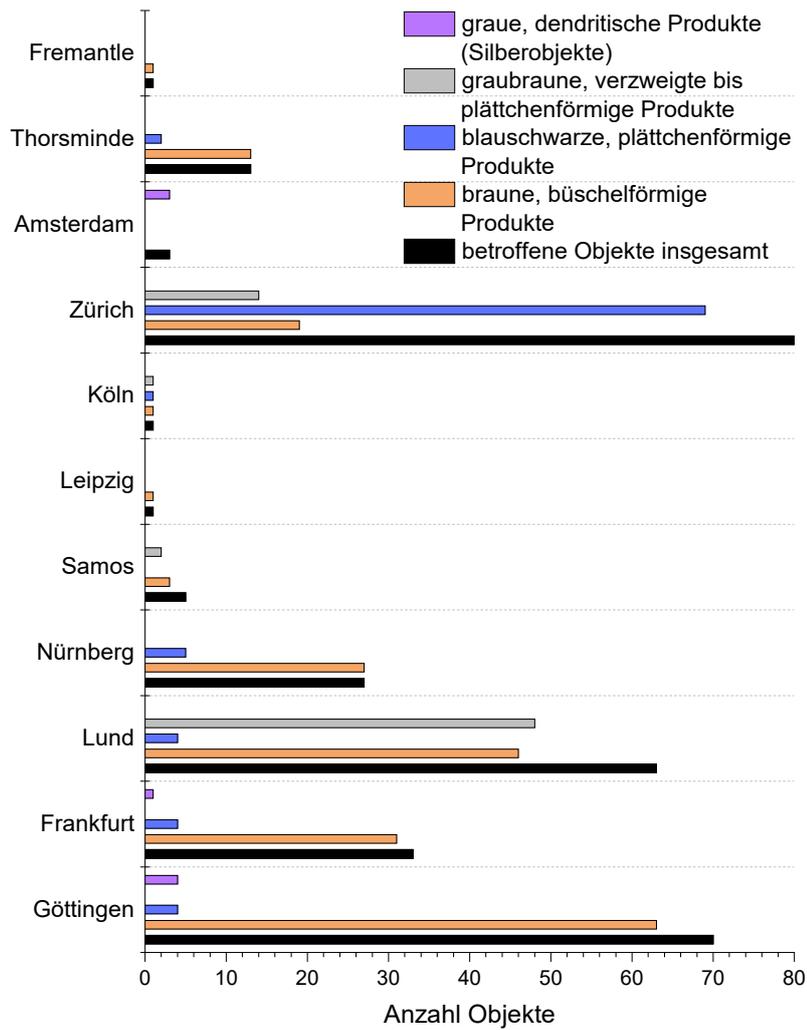


Abbildung 106: Darstellung der Verteilung verschiedener Korrosionstypen innerhalb der untersuchten Sammlungen

solcher Ausblühungen, an welchen die Korrosion oberflächlich abgerieben ist, werden in tieferen Bereichen der Büschel heller braune Produkte mit dendritischen Strukturen sichtbar (Abbildung 122(b)). Mit Hilfe von stichprobenartigen Analysen mittels Raman-Spektroskopie, XRPD und EDX an Objekten aus den untersuchten Sammlungen konnten die hellbraunen Produkte als Djurleit oder Chalkosin identifiziert werden (Abbildung 107-109). Die Diffraktogramme zeigten hierbei durchgehend schwache, breite Reflexe. An oberflächlich dunkelbraun bis schwarz oder irisierend erscheinenden Bereichen konnte Raman-spektroskopisch Tenorit und die für schwefelreiche Kupfersulfide charakteristische Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} nachgewiesen werden. In einer Probe aus dem Strandingsmuseum St. George in Thorsminde wurde mittels XRPD neben Djurleit das basische Kupfersulfat Antlerit nachgewiesen (Nebrich 2015b). In einer Probe aus dem Australian Maritime Museum in Fremantle war als Nebenprodukt ebenfalls ein nicht eindeutig zu bestimmendes basisches Kupfersulfat enthalten. Die beschriebene Korrosionsform stimmt chemisch wie auch morphologisch weitgehend mit der Korrosion aus Laborexperimenten bei 95 % rF überein. Auch hier bildet sich auf einer dünnen Cupritschicht zunächst Djurleit³⁴ in Form von einzelnen hellbraunen Büscheln aus feinen dendritischen Einheiten, welche oberflächlich zu Tenorit und schwefelreichen Kupfersulfiden reagieren. Die weitere Reaktion zu Kupfersulfaten im Bereich der büschelförmigen Ausblühungen, welche im Rahmen von Laborexperimenten bei 40 °C und 95 % rF nachgewiesen wurde, konnte in der Praxis in nur zwei Fällen nachgewiesen werden. Während in der Sammlung des Lund University Historical Museum sehr viele hellbraune Büschelformen dokumentiert wurden, finden sich beispielsweise in der Sammlung des Archäologischen Museum in Frankfurt vorrangig Büschelformen mit sehr dunklen, kompakten bis russigen Oberflächen. Fehlende hellbraune Ausblühungen könnten ein Hinweis darauf sein, dass es sich um ein älteres Korrosionsproblem handelt und die primär gebildeten hellbraunen Ausblühungen bereits über einen längeren Zeitraum weiter reagieren konnten.

An insgesamt 89 Objekten konnten bläulich schwarze Ausblühungen aus

³⁴An der im Labor auf Metallcoupons erzeugten Korrosion konnte im Gegensatz zur Korrosion auf Objekten kein Chalkosin nachgewiesen werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Chalkosin unter den Versuchsbedingungen mit 95 % rF zu Djurleit reagiert. Chalkosin ist zudem Raman-spektroskopisch nicht nachweisbar und im Röntgen-diffraktogramm nur schwer von Djurleit zu differenzieren.

plättchenförmigen Einheiten dokumentiert werden (Abbildung 126-127). In mehreren Fällen konnte an diesen Produkten mit Hilfe von Raman-spektroskopischen Untersuchungen eine Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} nachgewiesen werden (Abbildung 110). EDX-Analysen weisen in den Produkten die Elemente Kupfer und Schwefel nach. Es handelt sich hierbei folglich um schwefelreiche Kupfersulfide. In einer Korrosionsprobe aus dem Rautenstrauch-Joest-Museum in Köln konnte Raman-spektroskopisch neben schwefelreichen Kupfersulfiden das basische Kupfersulfat Antlerit nachgewiesen werden (Abbildung 110). Die Korrosionsform stimmt mit der Korrosion überein, welche im Laborexperiment bei niedriger rF zwischen 9 und 33 % auf Metalloberflächen auftrat. Der Nachweis von Antlerit in einer Probe zeigt, dass primär gebildete Ausblühungen von schwefelreichen Kupfersulfiden, entsprechend den Laborexperimenten an Pulverproben, zu Kupfersulfaten weiter reagieren können.

An insgesamt 65 Objekten konnten braun bis graue, partiell silbrig glitzernde Ausblühungen beobachtet werden (Abbildung 128-130). Die Produkte zeigen bei mikroskopischer Untersuchung relativ grobe dendritische bis netzartige Strukturen und enthalten teilweise sehr feine plättchenförmige Einheiten (Abbildung 131). Durch Raman-spektroskopische Analysen lässt sich an den enthaltenen plättchenförmigen Kristallen die für schwefelreiche Kupfersulfide charakteristische Disulfidschwingung bei ca. 470 cm^{-1} messen (Abbildung 111). An grob verzweigten bis netzförmigen Strukturen sind keine Schwingungen messbar. Die Analyse mittels XRPD an Korrosionsproben aus dem Schweizerischen Nationalmuseum in Zürich und dem Rautenstrauch-Joest-Museum in Köln liefert Diffraktogramme mit relativ schwachen Reflexen, welche unter Vorbehalt den Kupfersulfiden Spionkopit und Digenit zugeordnet werden können (Abbildung 112). Diese Korrosionsform entspricht weitgehend der Korrosion, welche sich im Laborexperiment bei 54 % rF auf Metalloberflächen darstellen lässt. Auch hier konnte die Bildung von Kupfersulfiden mit mittlerer Stöchiometrie (Anilit und Spionkopit) in Form von gröber verzweigten bis netzförmigen Einheiten und plättchenförmigen Kristallen beobachtet werden.

An 8 Objekten aus Silber bzw. Silberelementen auf Objekten aus Buntmetall konnten dunkelgraue bis schwarze Ausblühungen dokumentiert werden. Diese zeigen ebenfalls das für „Schwarze Flecken“ typische dreidimensionale Erscheinungsbild und haften nur sehr schwach auf der Objektüber-

fläche. Bei mikroskopischer Untersuchung sind dendritische Formen zu erkennen, wobei die einzelnen Dendriten deutlich größer ausfallen als in der beschriebenen Korrosion auf Buntmetallen (Abbildung 132-133). Mit Hilfe Raman-spektroskopischer Untersuchungen und EDX-Analysen konnte diese Korrosionsform als Silbersulfid (Ag_2S) und Silber-Kupfersulfid (AgCuS) identifiziert werden (Abbildung 113) und stellt somit eine Analogie zu den „Schwarzen Flecken“ auf Kupferwerkstoffen dar.

Abbildung 106 macht deutlich, dass der Anteil der verschiedenen Korrosionsformen in den untersuchten Sammlungen variiert. So finden sich in der Sammlung des Schweizerischen Nationalmuseum auffallend viele Objekte mit blauschwarzen plättchenförmigen Ausblühungen aus schwefelreichen Kupfersulfiden, wohingegen in den übrigen Sammlungen die braunen büschelförmigen Ausblühungen aus kupferreichen Sulfiden überwiegen. Eine Ursache hierfür können unterschiedliche klimatische Verhältnisse sein. Messungen der rF in den Sammlungen aus Frankfurt und Göttingen ergaben sehr hohe Werte, welche im Laborexperiment zur primären Bildung von kupferreichen Sulfiden führen, wie sie auch in diesen Sammlungen bevorzugt auftreten. In vielen Fällen lassen sich auf einem Objekt unterschiedliche Korrosionsformen nebeneinander beobachten, was ein Hinweis auf schwankende klimatische Verhältnisse sein kann.

Die Untersuchung von Objekten aus verschiedenen Kupferlegierungen aus dem Bereich der Archäologie und Ethnologie sowie marinen Funden aus dem 19. Jahrhundert mit unterschiedlicher Konservierungsgeschichte lieferte immer wiederkehrende Korrosionsformen, welche sich den oben beschriebenen Gruppen zuordnen ließen. Dies zeigt, dass die Faktoren Konservierungsgeschichte, Objektherkunft und Legierungszusammensetzung keinen maßgeblichen Einfluss auf die Form der Ausblühungen aus Kupfersulfiden haben.

Einen Einfluss auf die Ausprägung der Korrosion zeigten hingegen vorhandene Lackschichten sowie anliegendes Verpackungsmaterial, was zu einem eher flachen, flächigen Wachstum der Ausblühungen führte.

Verschiedene Faktoren, welche zu einem bevorzugten Auftreten der Ausblühungen führen, konnten in den untersuchten Sammlungen wiederholt beobachtet werden. Häufig konnten die Ausblühungen an Grenzbereichen zwischen verschiedenen Korrosionsschichten (Abbildung 123), zwischen Korrosion und Metall oder an der Grenze zu Emailleinlagen oder anderen Metallen wie Silbereinlagen oder Lötstellen beobachtet werden (Abbildung 121, 115).

Auch das bevorzugte Wachstum in Rissen von Lackierungen, Korrosionsschichten oder Erd- und Sinterauflagen konnte häufig dokumentiert werden (Abbildung 122, 124, 126-127). Auch auf Objekten, welche erst 8 Jahre vor der Untersuchung mit Paraloid B72 lackiert worden waren, zeigten sich typische Ausblühungen. Diese traten insbesondere an Kanten der Objekte auf, wo der Lackfilm tendenziell dünner ausfällt. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass auch nach modernen Maßstäben durchgeführte Schutzlackierungen keinen Schutz vor „Schwarzen Flecken“ bieten. Ein bevorzugtes Wachstum auf Clinoatacamit und Cuprit gegenüber Malachitschichten konnte ebenfalls mehrfach beobachtet werden (Abbildung 120, 125). Vereinzelt konnte eine reihenförmige Anordnung der Ausblühungen im Bereich von Biegungen der Objekte beobachtet werden. Hier könnte ein Einfluss von Spannungen im Metallgefüge durch die Bearbeitung vorliegen. Im Strandingsmuseum Thorsminde war häufig ein bevorzugtes Wachstum im Kontaktbereich zu Holzelementen und marinen Verkrustungen auf den Objekten zu beobachten (Abbildung 126). Dies belegt eindeutig, dass diese Materialien eine Schadstoffquelle darstellen.

Beobachtungen bei der Restaurierung der Objekte im Anschluss an die Untersuchung in der Archäologischen Sammlung der Universität Göttingen haben gezeigt, dass die dunklen Ausblühungen bis unterhalb der originalen Oberfläche reichen können. Dies stellt bei der Restaurierung betroffener Objekte eine besondere Herausforderung dar, da abgewogen werden muss, ob Korrosion unterhalb der originalen Oberfläche entfernt werden darf oder korrosiv wirkende Kupfersulfide am Objekt belassen werden sollen.

Als Schadstoffquellen konnten im Rahmen der Arbeit Abgüsse von Münzen aus Schwefel und Graphit, Faulgase aus einem Gully sowie eine Gummidichtung an einer Vitrine identifiziert werden. In mehreren Fällen besteht der starke Verdacht, dass die Ursache für die Korrosion die Ablagerung von Schwefel und Schwefelverbindungen in Objekten aus anaeroben Fundumständen ist. In zwei Sammlungen wurden Messungen der Temperatur und rF in den betroffenen Räumen durchgeführt. In beiden Fällen herrschen mit Höchstwerten von 25 °C und 70 bzw. 92 % rF Bedingungen, welche für die Lagerung von Metallobjekten generell kritisch zu bewerten sind. Der vermutete Einfluss von Gips auf den Korrosionsprozess konnte widerlegt werden.

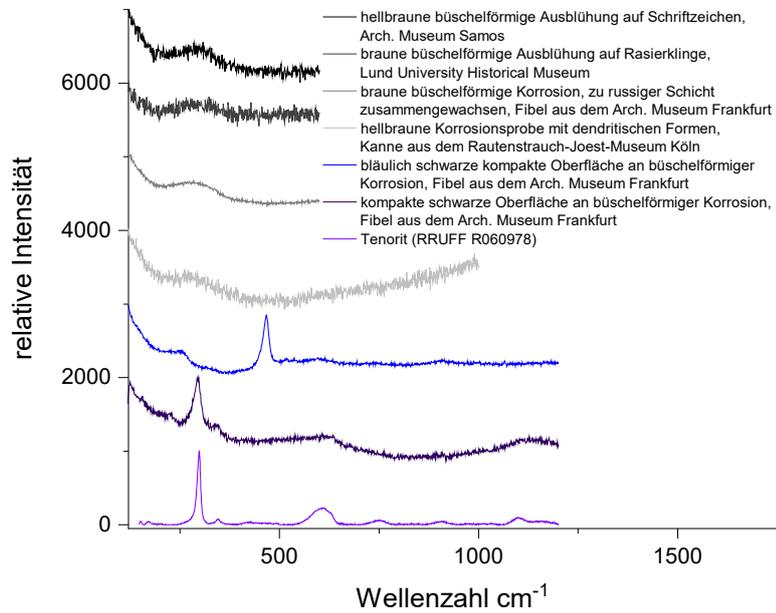


Abbildung 107: Raman-Spektren mit Bande bei 300 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , Nachweis Tenorit

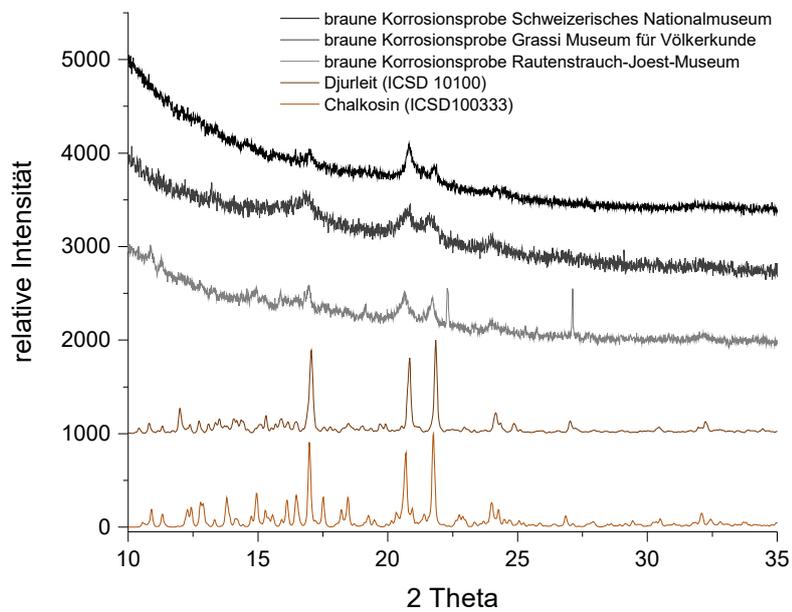


Abbildung 108: XRPD an büschelförmigen braunen Ausblühungen

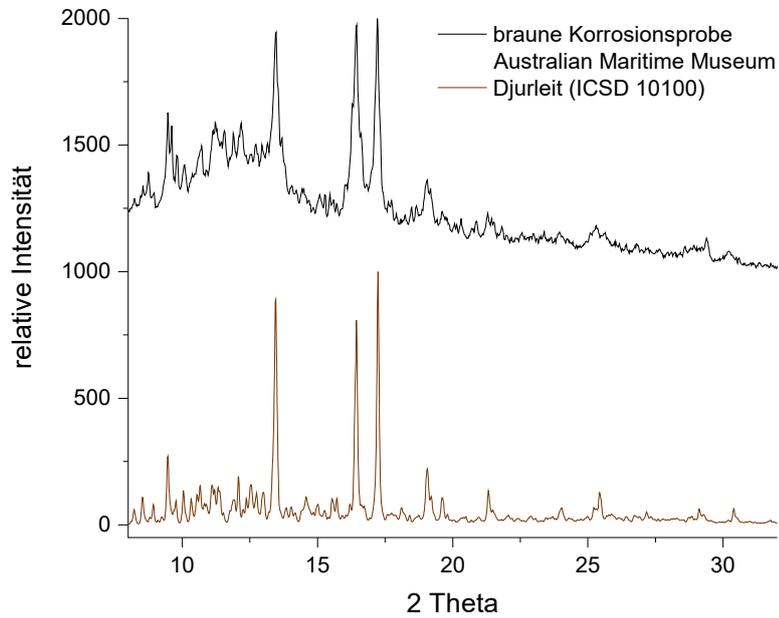


Abbildung 109: XRPD an braunem dendritischem Korrosionsprodukt

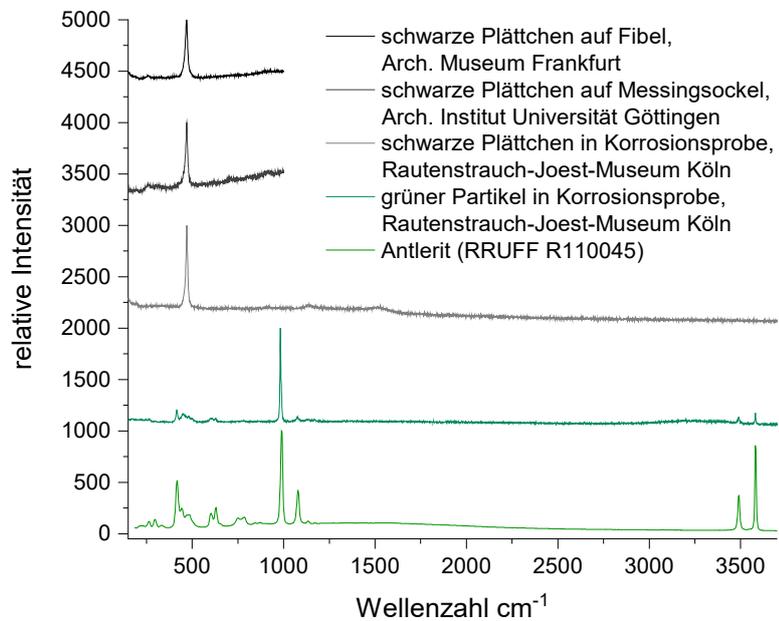


Abbildung 110: Raman-Spektren: Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1} , Nachweis Antlerit

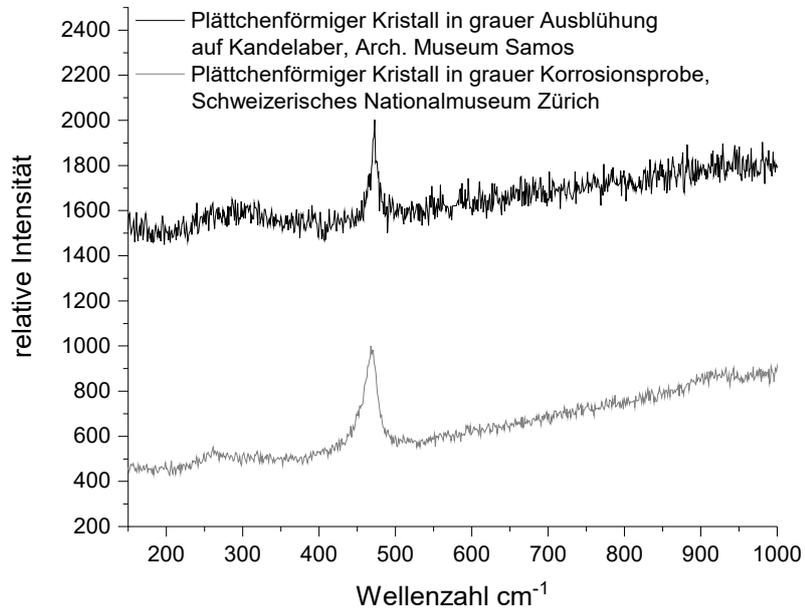


Abbildung 111: Raman-Spektren mit Disulfidschwingung bei 470 cm^{-1}

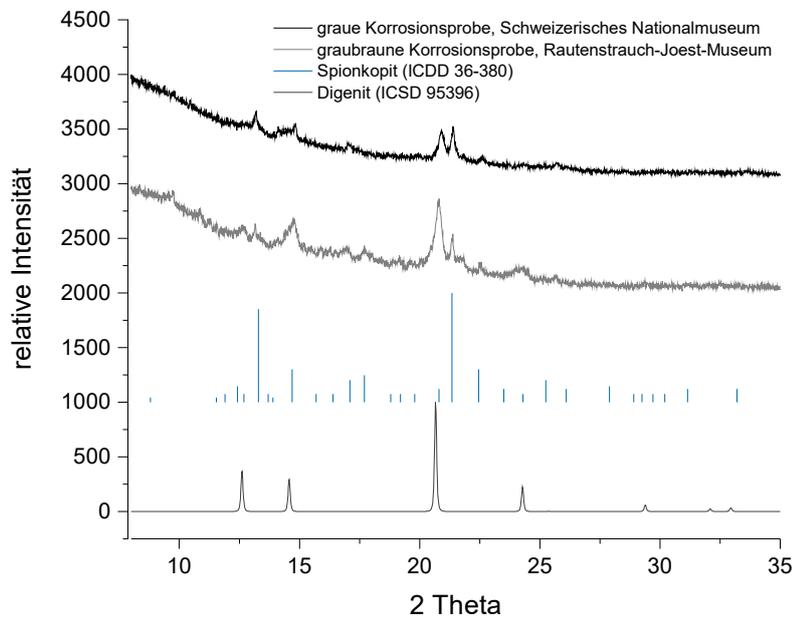


Abbildung 112: XRPD-Messungen an graubraunen Korrosionsausblühungen

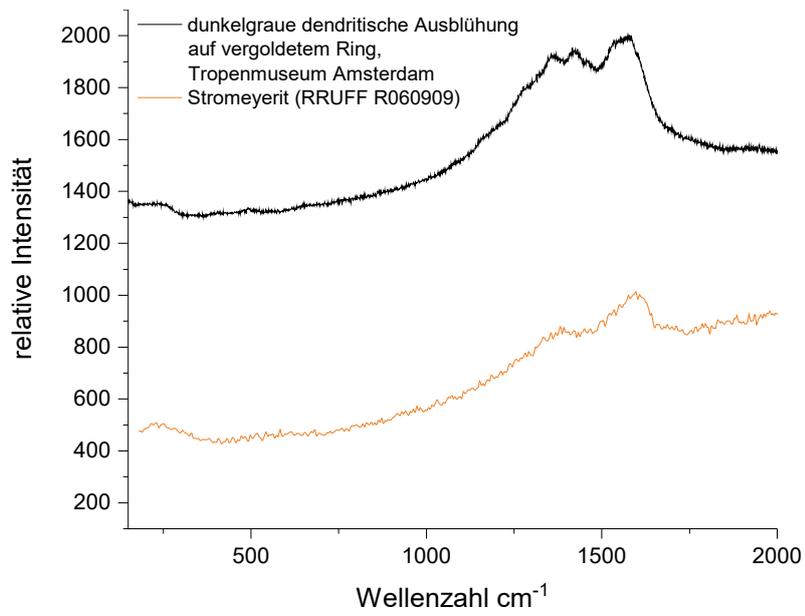
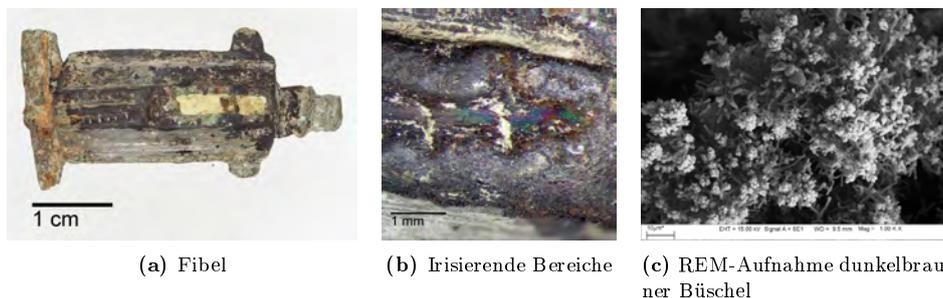


Abbildung 113: Raman-Spektrum von grauer dendritischer Ausblüfung auf vergoldetem Silberring



(a) Fibel

(b) Irisierende Bereiche

(c) REM-Aufnahme dunkelbrauner Büschel

Abbildung 114: Römische Fibel aus dem Archäologischen Museum Frankfurt mit braunen büschelförmigen Ausblühungen mit kompakter dunkler bis irisierender Oberfläche

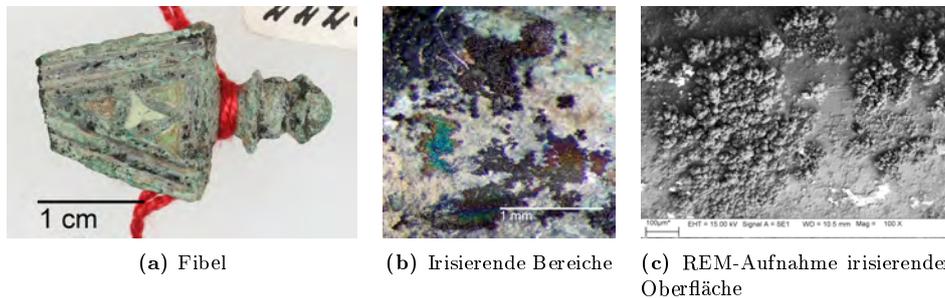


Abbildung 115: Römische Fibel aus dem Archäologischen Museum Frankfurt mit braunen büschelförmigen Ausblühungen mit kompakter sehr dunkler bis irisierender Oberfläche

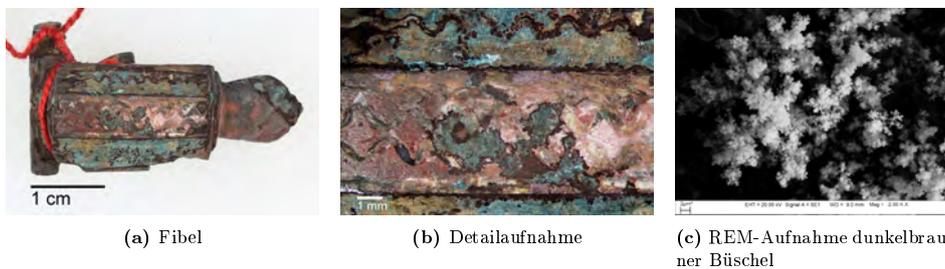


Abbildung 116: Römische Fibel aus dem Archäologischen Museum Frankfurt mit braunen büschelförmigen Ausblühungen mit kompakter sehr dunkler Oberfläche, bevorzugtes Wachstum an der Grenze Metall/Email



Abbildung 117: Klinge aus dem Lund University Historical Museum mit hellbraunen und dunkelbraunen Ausblühungen

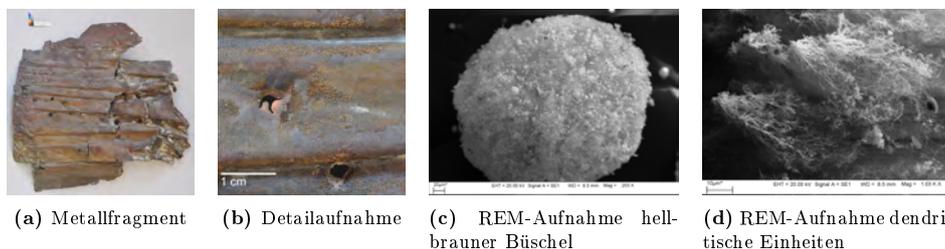


Abbildung 118: Metallfragment aus dem Archäologischen Museum Samos mit braunen büschelförmigen Ausblühungen

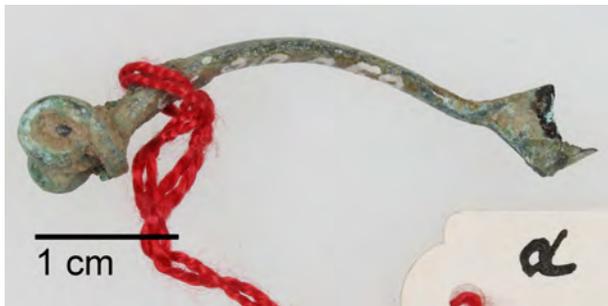


(a) Schriftzeichen

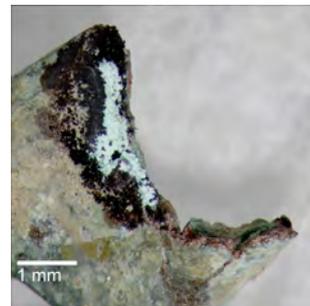


(b) Detailaufnahme

Abbildung 119: Schriftzeichen aus dem Archäologischen Museum Samos mit braunen büschelförmigen Ausblühungen



(a) Fibel



(b) Detailaufnahme

Abbildung 120: Römische Fibel aus dem Archäologischen Museum Frankfurt mit büschelförmigen Ausblühungen mit sehr dunkler kompakter Oberfläche im Bereich hellgrüner Korrosionsausblühungen von Clinoatacamit



(a) Tierfigur



(b) Detailaufnahme



(c) Detailaufnahme

Abbildung 121: Tierfigur aus der Sammlung der Universität Göttingen mit dunkelbraunen büschelförmigen Ausblühungen im Bereich einer Lötstelle

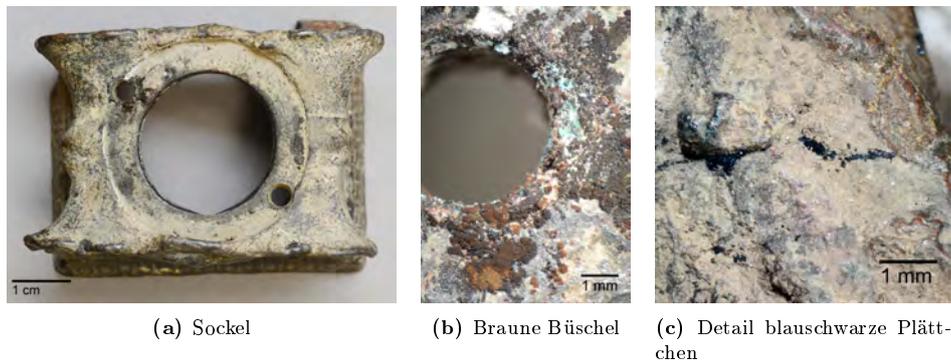


Abbildung 122: Sockel aus der Sammlung der Universität Göttingen mit braunen büschelförmigen Ausblühungen und blauschwarzen plättchenförmigen Produkten



Abbildung 123: Spiegel aus der Sammlung der Universität Göttingen mit dunklen büschelförmigen Ausblühungen entlang der Grenze von verschiedenen Korrosionsprodukten

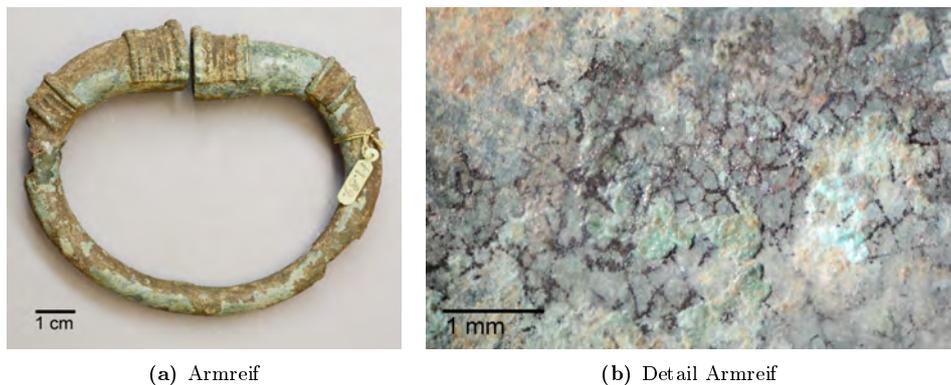
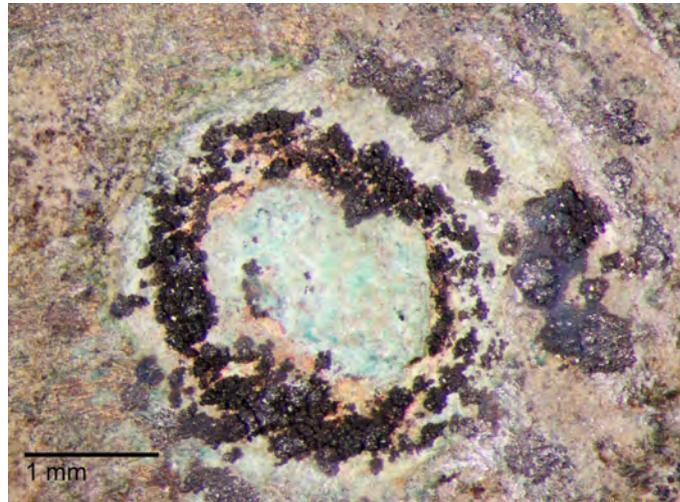


Abbildung 124: Armreif aus der Sammlung der Universität Göttingen mit dunklen büschelförmigen Ausblühungen entlang eines Rissmusters im Schutzlack



(a) Heraklesfigur

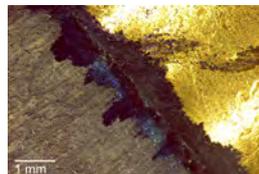


(b) Detail Lochkorrosion

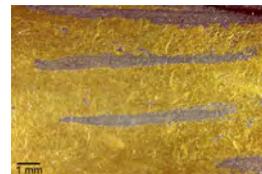
Abbildung 125: Heraklesfigur aus der Sammlung der Universität Göttingen mit dunklen büschelförmigen Ausblühungen auf Cuprit im Bereich von Lochfraßkorrosion



(a) Schusswaffe



(b) Ausblühungen an Materialgrenze

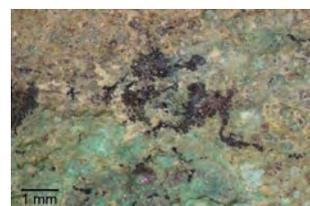


(c) Ausblühungen in Kratzern im Lack

Abbildung 126: Schusswaffe aus dem Strandingsmuseum Thorsminde mit dunkelbraunen dendritischen und blauschwarzen plättchenförmigen Ausblühungen an der Grenze Metall/Holz und in Kratzern im Schutzlack



(a) Klinge



(b) Blauschwarze Ausblühungen

Abbildung 127: Blauschwarze plättchenförmige Ausblühungen entlang von Rissen in der Korrosionsschicht auf einer Klinge aus dem Lund University Historical Museum



(a) Nietkopf

(b) Graue Ausblühungen

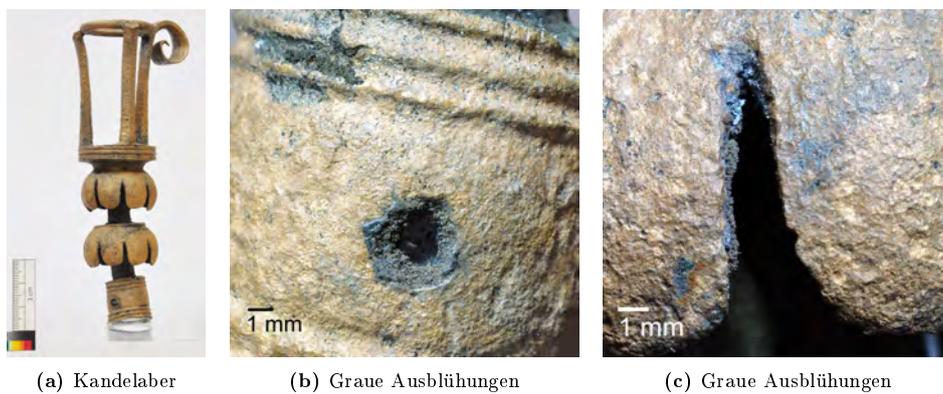
Abbildung 128: Graue Ausblühungen auf einem Nietkopf aus dem Lund University Historical Museum



(a) Klinge

(b) Klebestelle

Abbildung 129: Braune bis graue Ausblühungen im Bereich einer Klebung an einer Klinge aus dem Lund University Historical Museum

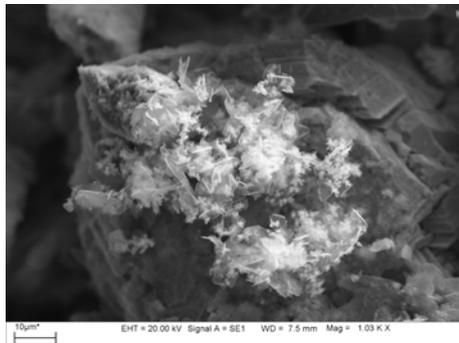


(a) Kandelaber

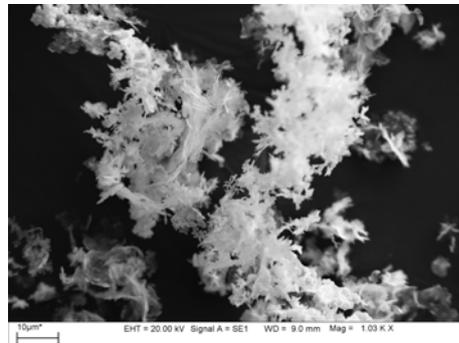
(b) Graue Ausblühungen

(c) Graue Ausblühungen

Abbildung 130: Graue Ausblühungen an einem Kandelaber aus dem Archäologischen Museum Samos



(a) Ausblüherung von Kandelaber aus Samos



(b) Graue Korrosionsprobe aus Zürich

Abbildung 131: REM-Aufnahmen von netzartig verzweigten bis feinen plättchenförmigen Einheiten in grauen Ausblüherungen



(a) Ring



(b) REM-Aufnahme der Korrosion

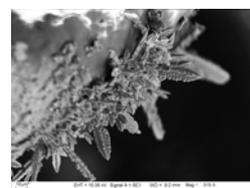
Abbildung 132: Dendritische graue Korrosion auf vergoldetem Fingerring aus einer Silberlegierung, Tropenmuseum Amsterdam



(a) Fibelfragment



(b) Detail



(c) REM-Aufnahme

Abbildung 133: Dendritische graue Korrosion auf dem Fragment einer Silberfibel aus dem Archäologischen Museum Frankfurt

7 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der beschriebenen Laborversuche konnten erstmals Korrosionsprodukte auf Kupfer(legierungen) in der typischen Ausprägung „Schwarzer Flecken“ synthetisch reproduzierbar dargestellt werden. Der Einfluss der Faktoren rF, Temperatur, Legierungspartner Zinn und Zink sowie Beschaffenheit der Metalloberfläche auf den Korrosionsprozess in Gegenwart von elementarem Schwefel konnte hierbei systematisch untersucht werden. Auch der Einfluss eines Kontaktes der Metalloberfläche zu den Produkten Cuprit, Tenorit und Malachit, sowie die Stabilität dieser Produkte in Gegenwart von elementarem Schwefel wurden untersucht. Laborexperimente an Kupfercoupons wie auch Experimente mit Pulverproben liefern wichtige Erkenntnisse zur Stabilität der Kupfersulfide Covellin und Chalkosin und deren korrosiver Wirkung auf Kupfer. Die Dokumentation und Analyse von über 300 betroffenen Objekten und Korrosionsproben aus verschiedenen Sammlungen zeigt, dass die natürlich gewachsene Korrosion auf Objekten farblich, morphologisch und chemisch mit den im Labor gewachsenen Produkten weitgehend übereinstimmt.

Die primär in Gegenwart von elementarem Schwefel auf Kupfer gebildeten Korrosionsprodukte umfassen in Abhängigkeit von den Korrosionsbedingungen neben Cu_2O eine Bandbreite an Kupfersulfiden mit einer Stöchiometrie zwischen CuS und Cu_2S . Im Rahmen der Arbeit konnten erstmals die Kupfersulfide Anilit und Spionkopit im Zusammenhang mit „Schwarzen Flecken“ nachgewiesen werden³⁵. Als wesentlicher Faktor bezüglich der chemischen Zusammensetzung wie auch der Stabilität der primär gebildeten Korrosionsprodukte konnte die rF identifiziert werden. Grundsätzlich wurde mit zunehmender rF zwischen 9 und 95 % eine bevorzugte Bildung schwefelarmer Kupfersulfide als primäre Produkte sowie eine leichte Zunahme der Korrosionsrate zwischen 9 und 54 % rF nachgewiesen. Die Verteilung der primär gebildeten Sulfide auf der Kupferoberfläche ist bei einer rF zwischen 9 und 54 % relativ homogen, wobei sie an den Couponrändern zunehmend schnell verläuft. Dieser „Randeffekt“ ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Korrosionsrate hier abhängig ist vom Gastransport und dem hiermit verbundenen Zutritt des Schadstoffes zur Metalloberfläche. Die primäre Bil-

³⁵Spionkopit wurden zuvor lediglich unter Vorbehalt in 2 Korrosionsproben „Schwarzer Flecken“ (Lee 1996) und an einer grauen Korrosionsschicht an einer Kupferlegierung aus einem Schiffswrack (Nord et al 1992) identifiziert.

dung einer Cupritschicht auf der Kupferoberfläche bei 95 % rF führt zu einer inhomogenen Verteilung der Kupfersulfidausblühungen, welche sich hier entlang der Couponkanten – potentieller Schwachstellen in einer deckenden Oxidschicht – konzentrieren. Die Bildung einer Cupritschicht auf der Metalloberfläche stellt folglich einen gewissen Schutz vor weiterer Korrosion in Gegenwart von elementarem Schwefel dar und wird zum wichtigen Faktor in Bezug auf die Korrosionsrate.³⁶

Als sekundäre Reaktionen können an den primär gebildeten Kupfersulfiden weitere Umwandlungen stattfinden. Durch Experimente an Pulverproben sowie an mit Chalkosin geimpften Kupfercoupons konnte nachgewiesen werden, dass eine Steigerung der rF in einem Bereich von 33 bis 95 % eine Reaktion von Chalkosin zu Tenorit und Djurleit beschleunigt. Analog konnte an Ausblühungen aus Djurleit auf Kupfercoupons bei einer rF von 95 % eine Reaktion zu Tenorit und schwefelreicheren Kupfersulfiden mit Disulfideinheiten nachgewiesen werden. An Objekten konnten vielfach analoge Ausblühungen aus schwefelarmen Kupfersulfiden dokumentiert werden, welche oberflächlich zu Tenorit und schwefelreicheren Kupfersulfiden mit Disulfideinheiten reagiert hatten.

Eine sekundäre Oxidation von Covellin zu den Kupfersulfaten Chalkanthit und Antlerit konnte an Pulverproben bei einer rF von 95 % nachgewiesen werden. Die Reaktion schwefelreicher Kupfersulfide zu Antlerit konnten Experimente an Kupfer- und Bronzecoupons bei 40 °C und 95 % rF bestätigen. Auf Coupons aus Messing entstand bei gleichen Bedingungen neben Antlerit das basische Kupfersulfat Brochantit. In direktem Kontakt von Covellin mit Kupfer fand im Rahmen der Experimente an Pulverproben ab 54 % rF sowie an Kupfercoupons bei 40 °C und 95 % rF eine Reaktion zu Cuprit, Antlerit und Chalkanthit oder Brochantit statt. Der Reaktionsweg konnte hierbei nicht vollständig geklärt werden. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Oxidation des Kupfersulfides zum Kupfersulfat weitere Produkte entstehen, welche eine Reaktion des metallischen Kupfers zu Cuprit herbeiführen.

In der Praxis konnten nur in drei Fällen Kupfersulfate im Bereich „Schwarzer Flecken“ nachgewiesen werden. Die Reaktion schwefelarmer Kupfersulfide zu Tenorit und schwefelreicheren Kupfersulfiden war an betroffenen

³⁶Die beschriebenen Versuche zur Korrosion an mit Cuprit geimpften Kupferoberflächen zeigen allerdings, dass auch Cuprit bei 95 % rF in Gegenwart von Schwefel zu Kupfersulfiden reagiert und somit keinen vollständigen Schutz des Metalls vor weiterer Korrosion leisten kann.

Objekten hingegen häufig zu beobachten und in mehreren Sammlungen stark ausgeprägt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass für eine Oxidation der Sulfide zu Sulfaten eine im Museumsbereich unüblich hohe rF notwendig ist.

Es ist davon auszugehen, dass bereits geringfügige Unterschiede in den Versuchsbedingungen wie Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Stöchiometrie der gebildeten (basischen) Kupfersulfate haben. In Pulverproben aus Kupfer und Covellin sowie an korrodierten Messingcoupons ist eine Reaktion zu Brochantit nachweisbar, wohingegen sich auf Kupfercoupons bei 95 % rF sowie auf analysierten Objekten Antlerit bildete. In Pulverproben aus reinem Covellin wie auch auf dem mit Covellin geimpften Kupfercoupon war hingegen eine Bildung von Chalkanthit und Antlerit nachweisbar. Bei den genannten basischen Kupfersulfaten handelt es sich um die am häufigsten auf Außenbronzen auftretenden Kupfersulfate. Das entsprechende Pourbaix Diagramm zeigt Stabilitätsfelder beider Phasen, wobei Antlerit im saureren Bereich auftritt. Andere Modelle erlauben eine teilweise simultane Bildung von Chalkanthit, Brochantit und Antlerit in Abhängigkeit von Eh, pH und Aktivität von Kupfer- bzw. Sulfationen (Scott 2002: 147ff).

Es konnte nachgewiesen werden, dass die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte in direktem Zusammenhang mit deren Morphologie und Farbe steht. Im Rahmen der Arbeit konnten alle morphologisch und farblich differenzierbaren Korrosionsprodukte mit Hilfe von EDX, Raman-Spektroskopie und XRPD einer chemischen Verbindung oder Verbindungsgruppe zugeordnet werden. Morphologisch bestehen die nachgewiesenen Kupfersulfide mit Disulfideinheiten – Covellin, Yarrowit und Spionkopit – aus plättchenförmigen Kristallen mit schwarzer bis blauschwarzer Farbe. Anilit und Digenit bilden netzartig verzweigte Strukturen, welche bei geringer Vergrößerung als braune bis graue Ausblühungen erscheinen. Die kupferreichen Sulfide Djurleit und Chalkosin bilden sehr feine hellbraune büschelförmige Ausblühungen, deren nadelförmige bis dendritische Einheiten im REM gut zu erkennen sind. Es ist hierbei eindeutig, dass die Farbe dieser Produkte mit zunehmender Feinheit der dendritischen Einheiten heller erscheint. Das morphologisch charakteristische Wachstum der Kupfersulfide kann auf Motive innerhalb der Kristallstrukturen zurückgeführt werden. Covellin bildet zweidimensionale hexagonale Schichten aus Kupfer

und Schwefel, was ein plättchenförmiges Wachstum begünstigt. Im Chalkosin und anderen kupferreichen Sulfiden hingegen sind diese Schichten nicht mehr zweidimensional unendlich. Durch Unterbrechungen der Schichten entstehen eindimensionale Bänder, welche für ein nadelförmiges bis dendritisches Wachstum sprechen (Glaser 2019). Dunkelbraune bis schwarze, teilweise irisierende büschelförmige Ausblühungen bestehen bei näherer Betrachtung aus den zuvor beschriebenen hellbraunen dendritischen Formen aus kupferreichen Sulfiden, welche oberflächlich mit schwarzen Partikeln aus Tenorit und schwefelreichen Kupfersulfiden bedeckt sind. Graue büschelförmige Ausblühungen weisen zudem oberflächlich Ablagerungen farbloser bis hellgrüner Partikel aus (basischen) Kupfersulfaten auf³⁷.

Allgemein weisen die gemessenen Diffraktogramme, insbesondere bei Proben der Kupfersulfide Chalkosin und Djurleit, relativ schwache, breite Reflexe und einen hohen Untergrund auf. Als Ursache hierfür kann die sehr geringe Partikelgröße der Produkte genannt werden. Im REM lässt sich erkennen, dass die dendritischen Ausblühungen Durchmesser von deutlich unter 100 nm aufweisen. Auch plättchenförmige Korrosionsprodukte sind teilweise deutlich unter 100 nm dick. Hinzu kommt, dass für die Messungen nur sehr geringe Probenmengen zur Verfügung standen. Ein weiterer Faktor sind in mehreren Fällen vorliegende Mischungen von Kupfersulfiden mit ähnlichen Reflexlagen und die Tatsache, dass in den gemessenen Proben teilweise geringe Anteile von Kupferoxiden und Kupfersulfaten vorlagen, welche mittels Raman-Spektroskopie identifiziert werden konnten, jedoch unterhalb der Nachweisgrenze mittels XRPD lagen.

Es wurde spekuliert, dass solche Ergebnisse von XRPD Analysen auf amorphe Anteile in den Proben zurückzuführen sind, bei welchen es sich um metastabile Zwischenphasen aus der Reaktion der Kupfersulfide zu Kupfersulfaten handeln könnte (Eggert et al 2004). Trotz mehrerer Hundert Raman-spektroskopischer Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde kein Hinweis auf das Vorhandensein von Zwischenphasen in Form von anoxidierten Kupfersulfiden oder anderen Produkten mit S-O-Bindungen im Bereich der Korrosionsausblühungen gefunden. Auch die Tatsache, dass alle farblich und morphologisch differenzierbaren Phasen einer Verbindung(sgruppe) zu-

³⁷Tenorit, schwefelreiche Sulfide und Kupfersulfate entstehen, wie zuvor beschrieben, als sekundäre Korrosionsprodukte auf der Oberfläche der büschelförmigen Ausblühungen aus kupferreichen Sulfiden.

geordnet werden konnten, lässt den Rückschluss zu, dass alle enthaltenen Korrosionsprodukte bei der Analyse erfasst wurden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass in geringem Umfang auch nicht stöchiometrische Kupferoxide oder -sulfide in den Proben vorliegen.

Laborexperimente an Kupfercoupons zeigen, dass mit steigender Temperatur die Korrosionsrate zunimmt. Dies lässt sich durch die ca. 12,5-fach erhöhte Konzentration von S_8 -Molekülen in der Gasphase bei 40 °C und dem bereits diskutierten Einfluss des Gastransportes auf die Korrosionsrate, insbesondere bei einer rF bis 54 %, erklären. Des Weiteren, insbesondere bei höherer rF und sekundären Reaktionen an Kupfersulfiden, ist von einer allgemeinen Beschleunigung chemischer Reaktionen durch eine Temperaturerhöhung auszugehen.

Die Legierungspartner Zinn und Zink haben relativ wenig Einfluss auf den Korrosionsprozess und konnten in den entstehenden Korrosionsprodukten nicht nachgewiesen werden. In beiden Fällen konnte eine im Vergleich zu reinem Kupfer leichte Tendenz zur Bildung schwefelreicherer Kupfersulfide in Abhängigkeit zur rF beobachtet werden. Im Bereich von 9-54 % ist die Korrosionsrate an den Legierungen etwas geringer als an reinem Kupfer. Bei 95 % rF erscheint die primär gebildete Cupritschicht insbesondere auf der zinkhaltigen Legierung etwas inhomogener und in Folge dessen wachsen die büschelförmigen Ausblühungen aus Kupfersulfiden stärker auf die Couponfläche als auf reinem Kupfer. Zudem verlaufen an Messingcoupons die sekundären Reaktionen zu Kupfersulfaten an der Oberfläche der büschelförmigen Ausblühungen aus Djurleit schneller als auf reinem Kupfer und es bilden sich zusätzliche Ausblühungen von Brochantit. Diese Ergebnisse zeigen, dass Zinn und Zink in Kulturgütern aus Kupferlegierungen keinen signifikanten Einfluss auf den Korrosionsprozess in Gegenwart von elementarem Schwefel haben.

Der Kontakt zu Malachit, Cuprit oder Tenorit zeigt keinen wesentlichen Einfluss auf die Korrosion der Kupferoberfläche. Die Produkte selbst sind in Gegenwart von elementarem Schwefel bei 20-40 °C relativ stabil, lediglich an Cuprit und Malachit können bei einer rF von 95 % Reaktionen zu Kupfersulfiden in geringem Umfang beobachtet werden. Die Reaktion von Cuprit bei 95 % rF zeigt, dass eine oberflächliche, dichte Cupritschicht bei entsprechend hoher rF in Gegenwart von elementarem Schwefel keinen sicheren Schutz vor Korrosion bieten kann. Dies wird auch durch die Laborversu-

che mit oxidierten Kupfercoupons bestätigt. Hier zeigten sich bei einer rF von 95 % Reaktionen, welche mit Reaktionen an blanken Kupferoberflächen vergleichbar sind. Bei 54 % rF hingegen zeigte die Oxidschicht auf der Kupferoberfläche eine eindeutig schützende Wirkung. Hier traten Ausblühungen nur an Schwachstellen in der Oxidschicht auf, was das für die Praxis typische, fleckige Erscheinungsbild der Korrosion zur Folge hat.

Bei der Untersuchung von betroffenen archäologischen Objekten mit bereits ausgeprägten Korrosionsschichten konnte mehrfach ein bevorzugtes Wachstum „Schwarzer Flecken“ auf Cuprit und Clinoatacamit gegenüber Malachit dokumentiert werden. Laborversuche mit Metallcoupons wie auch die Dokumentation betroffener Objekte zeigen, dass eine uneinheitliche bis punktuelle Verteilung der Korrosionsprodukte immer auf eine inhomogene Beschaffenheit der Metalloberfläche zurückzuführen ist. Die genauen Ursachen hierfür sind vielfältig und reichen von Defekten in bereits vorhandenen Korrosions- und Lackschichten bis hin zu Kontaktbereichen zu anderen Materialien. Wie schon unter 2.6 diskutiert, lassen sich auch die hier beobachteten Faktoren, welche ein örtliches Wachstum der Korrosion begünstigen, als potenzielle Lokalelemente zusammenfassen. Eine Politur der Oberfläche hat hingegen keine signifikante Auswirkung auf die Korrosionsvorgänge. Ein bevorzugtes Wachstum der Korrosion an Kratzern in der Kupferoberfläche, welche durch die Reinigung mit Glasfaserpinseln hervorgerufen werden, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Das bevorzugte Wachstum in Rissen von alten Schutzüberzügen sowie auf Objekten, welche erst vor 8 Jahren nach modernen Maßstäben mit Paraloid B72 lackiert wurden, sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass das Aufbringen von Schutzüberzügen keinen sicheren Schutz vor der beschriebenen Korrosion bietet und daher nicht die bevorzugte Strategie zur Vermeidung „Schwarzer Flecken“ sein sollte. Selbst in einem theoretisch gut schützenden Überzug können durch Handhabung, fehlerhaften Auftrag oder Alterung Schwachstellen nicht zuverlässig ausgeschlossen werden. Präventive Strategien zur Vermeidung der Korrosion sind daher zu bevorzugen.

Als Analogie zur Korrosion an Kupferwerkstoffen konnten auf Silberobjekten in betroffenen Sammlungen Ausblühungen von Silbersulfiden und Silber-Kupfersulfiden mit ähnlicher morphologischer Ausprägung dokumentiert werden. Dies bestätigt, dass diese von Sease (1994) als „Black Fuzzies“ beschriebene Korrosionsform als Analogie zu den „Schwarzen Flecken“ auf

Kupferwerkstoffen mit entsprechenden Korrosionsursachen zu verstehen ist.

Allgemein zeigte die Zusammenarbeit mit verschiedenen Sammlungen und der internationale Austausch, dass die Korrosionsproblematik unter Restauratoren mittlerweile weitgehend bekannt ist. Die Tatsache, dass von dem Korrosionsphänomen nur aus einer relativ geringen Zahl an Sammlungen berichtet wird, kann auf verschiedene Umstände zurückzuführen sein. Die beschriebenen Korrosionsprodukte haften nur locker auf der Objektoberfläche und werden durch eine regelmäßige Handhabung oder Reinigung leicht entfernt. In Depots kann auch dicht anliegendes Verpackungsmaterial die Ausprägung der charakteristischen Formen verhindern. Das Wachstum von „Schwarzen Flecken“ in einem Ausmaß, welches mit bloßem Auge erkennbar ist, erfordert erfahrungsgemäß jedoch einige Jahre Zeit. Die Tatsache, dass sich die Korrosionsprodukte mechanisch relativ einfach entfernen lassen kann zudem dazu führen, dass die Problematik als wenig gravierend wahrgenommen, und daher nicht weiter thematisiert wird.

Ein großer Teil der zu Beginn der Arbeit thematisierten Fragen konnte im Rahmen der Arbeit beantwortet werden und ein Zusammenhang zwischen verschiedenen Faktoren, welche das Erscheinungsbild und die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte beeinflussen, wurde hergestellt. Dies ermöglicht uns ein besseres Verständnis der Korrosionsprozesse, welche zur Bildung „Schwarzer Flecken“ führen. Insbesondere die neu gewonnen Informationen zur Stabilität der Kupfersulfide liefern wichtige Informationen zum Umgang mit betroffenen Objekten in der restauratorischen Praxis: Kupfersulfide sollten von betroffenen Objekten entfernt werden, um deren langfristige Stabilität zu sichern. Um Zeit zu überbrücken, oder in Fällen wo die Abnahme der Korrosionsprodukte nicht (vollständig) möglich ist³⁸, empfiehlt sich eine Lagerung bei möglichst niedriger rF und Temperatur um weitere Reaktionen zu verlangsamen. Ein korrosiver Einfluss der Kupersulfide auf Kupfer, welches nicht in direktem Kontakt steht, konnte nicht nachgewiesen werden. Da die untersuchten Korrosionsprodukte sehr schwach auf dem Untergrund haften und leicht abgerieben werden, oder sich sogar durch Luftbewegungen ablösen können, besteht allerdings in der Praxis die Gefahr, dass sie leicht auf andere Objekte in der Umgebung gelangen können. Es muss

³⁸Beobachtungen in betroffenen Sammlungen haben gezeigt, dass die Korrosion bis auf ein Niveau unterhalb der originalen Oberfläche reichen kann, was ein Gegenargument zur vollständigen Entfernung der Produkte darstellt.

jedoch betont werden, dass in den meisten Fällen, welche im Rahmen der Arbeit untersucht werden konnten, die absolute Menge der Korrosionsprodukte auf den Objekten relativ gering war. Größere Schäden an Objekten durch bereits vorhandene Korrosionsprodukte sind daher kurzfristig nicht zu erwarten. Die größte Herausforderung bei der Entdeckung betroffener Objekte bleibt daher das Aufspüren und Eliminieren der Schadstoffquelle(n). Im Rahmen der Arbeit war dies aufgrund einer unzureichend dokumentierten Objektgeschichte in den meisten Fällen nicht möglich. In einzelnen Fällen waren Abgüsse von Münzen aus Schwefel und Graphit, Faulgase aus einem Gully sowie eine Gummidichtung an einer Vitrine als Schadstoffquelle verantwortlich. In mehreren Fällen besteht der starke Verdacht, dass die Ursache für die Korrosion die Ablagerung von Schwefel und Schwefelverbindungen in Objekten aus anaeroben Fundumständen ist. Der in früheren Arbeiten vermutete Einfluss von Gips auf den Korrosionsprozess konnte nicht bestätigt werden.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert Informationen zum Einfluss verschiedener Faktoren auf die Korrosion von Kupferwerkstoffen in Gegenwart von elementarem Schwefel in der Gasphase. Wie bereits in der Literaturübersicht beschrieben, können neben elementarem Schwefel auch reduzierte Schwefelverbindungen in der Atmosphäre die Bildung „Schwarzer Flecken“ auf Kupferwerkstoffen verursachen. Genannt werden diesbezüglich Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid, Kohlenstoffdisulfid, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid. Nach Graedel et al (1981) entspricht die Korrosion an Kupfer in Gegenwart von COS bei 80 % relativer Luftfeuchte der Korrosionsrate bei gleichen Bedingungen in Gegenwart von H_2S , da das im trockenen Zustand nicht korrosive COS in feuchter Luft durch die Reaktion mit Wasser das korrosive H_2S und CO_2 bildet. Die beschriebene Bildung von Kupfersulfiden auf Kupfer durch SO_2 -haltige Innenraumatmosferaen bzw. hohe SO_2 -Konzentrationen in Laborexperimenten (Chawla, Payer 1990; Meyer, Pietsch 1974) wurde im Zusammenhang mit „Schwarzen Flecken“ bislang nicht berücksichtigt. Ein Vergleich dieser schwefelhaltigen Schadstoffe als Einzelschadgase mit dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einfluss von elementarem Schwefel wäre in weiteren Laborexperimenten wünschenswert. Vogel (2012) zeigt eindrücklich, dass die korrosive Wirkung von H_2S auf Kupfer auch von weiteren, nicht schwefelhaltigen Schadstoffen in der Atmosphäre stark beeinflusst wird. Ein besonders interessanter Aspekt ist der hier beobachtete Einfluss von Cl_2 auf die Morphologie der entstandenen Korrosionsprodukte. Auch in Sammlungen ist es möglich, dass neben den genannten schwefelhaltigen Schadstoffen andere Schadstoffe in der Atmosphäre enthalten sind. Bezieht man dies in die weitere Forschung mit ein, eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten für weitere Laborexperimente, welche für den Korrosionsprozess in der Praxis wichtige Informationen liefern können.

Eine Untersuchung zu potentiellen Schadstoffquellen im musealen Bereich wäre für die Praxis von großer Bedeutung. In betroffenen Sammlungen ist die Identifizierung der verantwortlichen Schadstoffquelle jedoch aus bereits diskutierten Gründen oftmals nicht möglich. Vielmehr sollten grundsätzlich Materialien auf die Freisetzung von Schadstoffen geprüft werden, bevor sie in Museen, Depots und Restaurierungswerkstätten zum Einsatz kommen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Anwesenheit von 10 bzw. 8 % Zink oder

Zinn in einer Kupferlegierung einen sehr geringen Einfluss auf den Korrosionsprozess haben. Zink- oder Zinn-haltige Korrosionsprodukte traten hierbei nicht auf. Im Rahmen weiterer vergleichender Laborexperimente könnte der Einfluss anderer Legierungspartner sowie höherer Konzentrationen der Legierungselemente auf den Korrosionsprozess untersucht werden. Interessant wäre hierbei insbesondere der Einfluss von dem schon in antiken Legierungen verwendeten Element Blei.

Die durchgeführten Laborexperimente zeigen einen wesentlichen Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die untersuchten Reaktionsabläufe. Die Versuche an Kupfercoupons deuten darauf hin, dass bei steigender rF zwischen 9 und 95 % ein fließender Übergang bei der Bildung von schwefelreichen zu schwefelarmen Kupfersulfiden besteht. Dies könnte durch einzelne ergänzende Experimente mit kleineren rF Intervallen überprüft werden. Experimente an Pulverproben zeigen eine graduelle Abnahme der Stabilität von Chalkosin mit steigender rF zwischen 33 und 95 %. Covellin hingegen zeigt sich im Experiment bei 75 % rF stabil, bei 95 % findet hingegen eine Oxidation zu Sulfaten statt. Durch weitere Experimente mit geringeren Intervallen der rF Werte könnte eventuell ein Schwellenwert für die Stabilität von Covellin festgelegt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine eindeutigen Hinweise darauf gefunden werden, dass in den untersuchten Korrosionsproben weitere, noch nicht identifizierte Phasen vorliegen. Die Reaktion von CuS zu (basischen) Kupfersulfaten konnte jedoch im Rahmen der Arbeit nicht vollständig nachvollzogen werden. Die Bildung von Cu₂O auf Kupfer in Kontakt mit oxidierendem CuS lässt vermuten, dass hierbei neben den analysierten Sulfaten weitere Verbindungen mit korrosiver Wirkung auf Kupfer entstehen. Wilke et al (2004) führten an mehreren annähernd röntgenamorphen Korrosionsproben Analysen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie durch, um diese näher zu charakterisieren und vermutete Zwischenphasen aus der Reaktion vom Sulfid zum Sulfat nachzuweisen. Die Messungen wurden im Bereich der Kupfer K-Kante durchgeführt und lieferten keine näheren Informationen zu den Korrosionsprodukten. Zielführender wäre in diesem Fall eine Messung im Bereich der Schwefel K-Kante, welche Aussagen über die Oxidationsstufe und Umgebung des Schwefels in den Korrosionsprodukten liefern könnte. Sandström et al (2002a, 2002) beschreiben die Analyse von Schwefelkomponenten im Holz der Vasa mittels Schwefel K-Kanten XANES mit guten

Ergebnissen. Allerdings kann das Vorhandensein verschiedener Schwefelkomponenten in einer Probe eine Auswertung der Messung stark erschweren. Zudem erfordert die Messung an der Schwefel K-Kante einen Messplatz der auf Röntgenabsorptionsspektroskopie bei niedrigen Energien optimiert worden ist (Caliebe 2016). Eine weitere Möglichkeit, ergänzende Informationen über den Zustand des Schwefels in den Korrosionsproben zu erhalten, wären Analysen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (Sandström et al 2002a, 2002). Chawla et al (1992) führten XPS Analysen an einigen Produkten aus dem System Cu-O-S-H durch und liefern einen Entscheidungsbaum als Anhaltspunkt bei der Identifikation einzelner Produkte.

9 Literaturverzeichnis

Banwell, C. N., McCash, E. M.: Molekülspektroskopie, Oldenbourg Verlag, München, 1999

Barrows, W. P.: Spotting Out, *Electro-Platers Review*, (1927): 498-499

Bette, S.: Email, Betreff: XRPD, 21.01.2019

Blachnik, R., Müller, A.: The formation of Cu_2S from the elements I. Copper used in form of powders, *Thermochimica Acta* 361, (2000): 31-52

Blum, J. R.: Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1843)

Blum, J. R.: Dritter Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreichs, Verlag Ferdinand Enke, Erlangen (1863)

Braithwaite, J. W.; Barbour, J. C., Lucero, S. J., Sorensen, N. R.: Kinetics of atmospheric copper sulfidation, in: *Electrochemical Science and Technology of Copper*, Proceedings of the International Symposium, Vanysek, P., Alodan, M., Lipowski, J., Mangussen, O. M. (ed.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (2000): 205-2016

Brimblecombe, P., Shooter, D., Kaur, A.: Wool and reduced sulphur gases in museum air, *Studies in Conservation* 37 (1992): 53-60

Brinch Madsen, H., Hjelm-Hansen, N.: Black Spots on Bronzes – A Microbiological or Chemical Attack, in: *The Conservation & Restoration of Metals*, Proceedings of the Symposium held in Edinburgh 30-31 March 1979, Scottish Society for Conservation & Restoration (Hrsg.), Edinburgh, Scotland (1979)

Brinch Madsen, H., Hjelm-Hansen, N.: A note on black spots on bronzes, in: *Preprints of the Contributions to the Washington Congress, 3-9 September 1982*, Bromelle, N.S., Thomson, G. (ed.), IIC, London (1982): 125

Brinch Madsen, H.: Mikrobiologisk angreb på bronzerne fra budsene brønden, in: *Meddelelser om konservering, Tidsskrift for konservering og restaurering af kunst- og kulturhistoriske objekter*, Nordisk Konservatorforbund, IIC Nordic Group (Hrsg.) 2. Række 1972-1978: 265-270 (1977)

- Brinch Madsen, H.: Schwarze Fleckbildung auf Bronzen, in: Archäologische Bronzen, Antike Kunst, Moderne Technik, Born, H. (Hrsg.), Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz, Museum für Vor- und Frühgeschichte, Dietrich Reimer Verlag, Berlin (1985): 105-109
- Brinch Madsen, H.: Schwarze Flecken auf Bronzen, Arbeitsblätter für Restauratoren, 11 (1978), Gruppe 2, 96-102
- Caliebe, W. A.: Email, Betreff: EXAFS/XANES an Korrosionsprodukten, 08.09.2016
- Chakrabarti, D. J., Laughlin, D. E.: The Cu-S (Copper-Sulfur) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4(3), 1983: 254-271
- Chase, W. T.: Structured Questions, Question 28, Corrosion and Metal Artifacts, A dialog between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists, Brown, B. F., Burnett, H. C., Chase, W. T., Goodway, M., Kruger, J., Pourbaix, M. (Hrsg.), National Bureau of Standards Special Publication 479, Washington (1977): 228
- Chawla, S. K., Payer, J. H.: The early stage of atmospheric corrosion of copper by sulfur dioxide, Journal of the Electrochemical Society 137(1) (1990): 60-64
- Chawla, S. K., Sankarraman, N., Payer, J. H.: Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds, Journal of electron spectroscopy and related phenomena 61 (1992): 1-18
- Daniels, V. D.: Black spots on bronzes – a progress report, Internal Report, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1981)
- Daniels, V. D.: Examination of two bronze artefacts, Internal Report, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1982)
- Daniels, V. D.: Identification of Black Spots on Mounting Board, Report 1995/16, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1995)
- Daniels, V. D., Meeks, N. D.: Foxing caused by copper alloy inclusions in paper, in: Proceedings of Symposium 88 – Conservation of Historic and

- Artistic Works on Paper, Ottawa, Canada, October 3 to 7, 1988, Burgess, H. D. (ed.), CCI, Ottawa, Canada (1988): 229-233
- Duncan, J., Ganiaris, H.: Some Sulphide Corrosion Products on Copper Alloys and Lead Alloys from London Waterfront Sites, in: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, James Black, London 1987: 109-118
- Eggert, G.: Die Bronzen des späthellenistischen Schiffswracks von Mahdia III: Neues von den schwarzen Flecken, 24. AdR-Tagung, Ulm (1994)
- Eggert, G.: Email, 23.10.2018
- Eggert, G.: Plastiline: Another unsuspected danger in display causing black spots on bronzes, VDR Beiträge 2 (2006): 112-116
- Eggert, G., Kutzke, H., Wagner, G.: The use of sulphur in hollow ancient gold objects, Journal of Archaeological Science 26, 1999: 1089-1092
- Eggert, G., Sobottka-Braun, U.: Black spots on bronzes and elemental sulphur, in: 12th Triennial Meeting Lyon 29 August – 3 September, ICOM Committee for Conservation, James & James, London, UK (1999): 823-827
- Eggert, G., Weichert, M., Euler, H., Barbier, B.: Some News about "Black Spots", in: Proceedings of Metal 2004, Ashton, J. and Hallam, D. (ed.), National Museum of Australia, Canberra (2004): 142-148
- Fiaud, C., Ghimouz, N.: Inhibitive effect of benzotriazole on atmospheric corrosion of copper in presence of hydrogen sulphide, British Corrosion Journal 24(4), 1989: 279-283
- Franey, J. P., Graedel, T. E., Kammlott, G. W.: The sulfiding of copper by trace amounts of hydrogen sulfide, in: Atmospheric Corrosion, Ailor, W. H. (ed.), John Wiley and Sons, New York (1982): 383-392
- Frankenhauser, N.: Restaurierungsdokumentation aus dem Vordiplom, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 1999
- Fransen, M.: 1- and 2- dimensional detection systems and the problem of sample fluorescence in x-ray diffractometry, Advances in X-ray analysis 47 (2004): 224-231
- Frost, R. L., Williams, P. A., Martens, W., Leverett, P., Kloprogge, J. T.:

Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding, *American Mineralogist* 89 (2004): 1130-1137

Fukuda, T., Iwata, Z., Nagai, H., Hasebe, M.: The Morphology and Growth Mechanism of Sulfide Trees, in: *Annual Report, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, National Academy of Sciences, Washington, D. C. (1973): 222-231

Glaser, J.: Persönliche Mitteilung, Universität Tübingen, 11.02.2019

Goble, R. J.: Copper sulfides from Alberta, Yarrowite Cu_9S_8 and Spionkopite $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$, *Canadian Mineralogist* 18, 1980: 511-518

Goble, R. J.: The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulphides, *Canadian Mineralogist* 23(1), 1985: 61-76

Graedel, T. E., Kammlott, G. W., Franey, J. P.: Carbonyl Sulfide: Potential Agent of Atmospheric Sulfur Corrosion, *Science* 212, 1981: 663-664

Green, L. R.: Investigation of black spot corrosion on bronze, Report 1992/8, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1992)

Green, L. R. Investigation of sulphide corrosion of bronze stage II: Source of hydrogen sulphide, Report 1992/14, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1992b)

Green, L. R.: Analysis of black spots and discolouration on a gilded copper plaque, Report 1992/19, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1992c)

Green, L. R.: Investigation of yellow-brown corrosion on a copper alloy blade, Report 1992/68, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1992d)

Green, L. R.: Investigation of the sulphide content of three ceramic vessels from the Department of Prehistoric and Romano British Antiquities, Report 1994/37, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1994)

- Greenspan, L.: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 81A (1), 1977: 89-96
- Grunwald, U.: Email, Betreff: Kupfer-Schwefel-Ausblühungen, Restauero, 28.03.2017
- Hjelm-Hansen, N.: Cleaning and stabilization of sulphide-corroded bronzes, *Studies in Conservation* 29 (1984):17-20
- Hollemann, A. F., Wiberg, N. Wiberg, E.: *Anorganische Chemie, Band 1, Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, 103. Auflage, De Gruyter, Berlin (2016): 603
- Holm, K.: Structured Questions, Question 28, Corrosion and Metal Artifacts, A dialog between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists, Brown, B. F., Burnett, H. C., Chase, W. T., Goodway, M., Kruger, J., Pourbaix, M. (Hrsg.), *National Bureau of Standards Special Publication 479*, Washington (1977): 228
- Howie, F.: Storage environment and the conservation of geological material, *The Conservator* 2 (1978): 13-19
- Hustedt-Martens, E.: *Technologische Untersuchung und Restaurierung eines Brettspielkastens des 17. Jhdts.*, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart (2003)
- Ishii, M., Shibata, K., Nozaki, H.: Anion Distributions and Phase Transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-1$) Studied by Raman Spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry* 105, 1993: 504-511
- Jander, G., Blasius, E.: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1970)
- Jespersen, K.: Precipitation of iron corrosion products on PEG-treated wood, Conservation of wet wood and metal, Proceedings of the ICOM Conservation Working Groups on wet organic archaeological materials and metals, MacLeod, I (ed.), Fremantle, 1987: 141-152
- Klockmann, F.: *Lehrbuch der Mineralogie*, 7. und 8. Auflage, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart (1922)

- Korenberg, C., Keable, M., Phippard, J., Doyle, A.: Refinements introduced in the Oddy test methodology, *Studies in Conservation* 63 (2018):2-12
- Lee, L. R.: Investigation of sulphide emissions from iron objects in the Department of Prehistoric and Romano-British Antiquities, Report 1995/26, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1995)
- Lee, L. R.: Investigations into the occurrence of black spot corrosion on copper alloy objects in the British Museum, Report 1996/16, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1996)
- Lee, L. R.: Examination of stone used for base of Egyptian bronze figure, Report 1996/5, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1996b)
- Lee, L. R.: Examination of black spot corrosion on objects in the Department of Egyptian Antiquities, Report 1997/44, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (1997)
- Lee, L. R., Thickett, D.: Selection of materials for the storage or display of museum objects, Occasional paper 111, The British Museum (2004)
- Lie, H., Scheifler, L.: Copper sulphide growth on copper and copper alloys, Poster Abstract, IIC 9th International Congress on Science and Technology in the Service of Conservation, Washington, DC, 3-9 September 1982
- MacLeod, I. D., Kenna, C.: Degradation of archaeological timbers by pyrite: Oxidation of iron and sulphur species, in: Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Hoffmann, P. (ed.), Bremerhaven (1991): 133-142
- Martins, S.: Interne Dokumentation, Archäologisches Museum Frankfurt, 23.03.2016
- Mass, J. L., Anderson, M. J.: Pennsylvania German sulfur-inlaid furniture: characterization, reproduction, and ageing phenomena of inlays, *Measurement Science and Technology* 14 (2003): 1598-1607
- Massa, W.: Kristallstrukturbestimmung, 4. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden (2005)

- Mernagh, T. P., Trudu, A. G.: A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals, *Chemical Geology* 103 (1993): 113-127
- Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel Teil A*, 8. Auflage, Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (Hrsg.), Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1953)
- Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kupfer Teil A*, 8. Auflage, Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin (1974)
- Moraitou, G.: Schriftliche Mitteilung an G. Eggert, 09. Mai 2002
- Mumme, W. G., Gable, R. W., Petriček, V.: The crystal structure of Roxbyite, $\text{Cu}_5\text{S}_3\text{S}_2$, *Canadian Mineralogist* 50 (2) (2012): 423-430
- Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A., Hope, G. A.: A Raman spectro-electrochemical investigation of bath deposited Cu_xS thin films and their modification, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 295 (2007): 152-158
- Nazina, T. N.: Microorganisms Reducing Sulfates and Other Sulfur Compounds, in *Biotechnology of Metals*, Karavaiko, G. I., Rossi, G., Agate, A. D., Groudev, S. N., Avakyan, Z. A. (ed.), Centre for International Projects GKNT, Moscow (1988): 17-34
- Nebrich, G.: Persönliche Mitteilung, Konserveringscenter Vest, Ølgod, 01.07.2015(a)
- Nebrich, G.: Svovlvdampning, Interne Dokumentation, Konserveringscenter Vest, Ølgod, 28.01.2015(b)
- Nord A. G., Lindahl, K., Tronner, K.: A note on spionkopite as a corrosion product on a marine copper find, *Studies in Conservation* 38 (1992): 133-135
- Oddy, W. A.: An unsuspected danger in display, *Museums Journal* 73 (1973): 27-28
- Oddy, W. A., Bradley: The corrosion of metal objects in storage and display,

- in Current problems in the conservation of metal antiquities, International symposium on the conservation and restauration of cultural property, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Japan (1989): 225-243
- Oddy, W. A., Meeks, N. D.: Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes, in: Preprints of the Contributions to the Washington Congress, 3-9 September 1982, Bromelle, N.S., Thomson, G. (ed.), IIC, London (1982): 119-124
- Pietsch, E. H. E.: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kupfer Teil B, 8. Auflage, Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (Hrsg.), Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1958)
- Ramdohr, P.: The ore minerals and their intergrowths, 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford (1980)
- Ramdohr, P. Strunz, H.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978)
- Raquet, M., Hoppe, J., Dix, A., Helbig, U., Mack, O., Kaliwoda, M.: Außergewöhnliche Silbersulfiderscheinungen an Exponaten in Vitrinen, VDR Beiträge zur Erhaltung von Kunst und Kulturgut, Heft 2 (2017): 16-23
- Robinet, L.: Analysis of an Egyptian bronze eye, Report 2001/10, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (2001)
- Robinet, Thickett: A new methodology for accelerated corrosion testing, Studies in Conservation 48 (2003): 263-268
- Rösler, H. J.: Lehrbuch der Mineralogie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1979)
- Rubin, M., Rubin, W.: Metallic dendrites in paper, The Paper Industry 19, (1938): 1155-1162
- Ruppel, J.: Flecken, Restaurierungsbericht, M7, Statuette eines nackten Jünglings, Archäologisches Institut, Georg-August Universität Göttingen 05.-26.08.2015(a)
- Ruppel, J.: Email, Betreff: Flecken, 04.09.2015(b)

- Salvadó, N., Molera, J., Vendrell-Saz, M.: Nature and origin of black spots found on Miró paintings: a non-invasive study, *Analytica Chimica Acta* 479 (2003): 255-263
- Sandström, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Fors, Y., Damian, E., Gelius, U., Hall-Roth, I., Dal, L., Richards, V. L., Godfrey, I.: The sulfur threat to marine archaeological artefacts: acid and iron removal from the Vasa, *Conservation Science 2002, Papers from the Conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002*, Townsend, J. H., Eremin, K., Adriaens, A. (Hrsg.), Archetype Publications, London (2002a): 79-87
- Sandström, M., Jalilehvand, F., Persson, I., Gelius, U., Frank, P., Hall-Roth, I.: Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid, *Letters to Nature* 415 (21) (2002): 893-897
- Schmidt, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1994)
- Schorpp, A.: Zinnsoldaten in Gefahr, Kupfer-Schwefel-Ausblühungen durch Cellulosenitratlacke?, Studienarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart (2016)
- Schwahn, B.: Klimaprotokoll 2. UG Römer, 11.06.2016-11.05.2017, Archäologisches Museum Frankfurt, 11.07.2018
- Scott, D. A.: Copper and Bronze in Art, Getty Publications, Los Angeles (2002)
- Sease, C.: The cases of the black fuzzies, in: Preprints of the Conference Exhibitions and Conservation, The Royal College of Physicians, Edinburgh, 21-22 April 1994, The Scottish Society for Conservation & Restoration
- Sease, C., Selwyn, L. S., Zubiate, S., Bowers, D. F., Atkins, D. R.: Problems with coated silver: Whisker formation and possible filiform corrosion, *Studies in Conservation* 42 (1997): 1-10
- Smith, G. D., Clark, R. J. H.: The role of H₂S in pigment blackening, *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002): 101-105
- Sigh, H.: Persönliche Mitteilung, Strandingsmuseum, Thorsminde, 30.06.2015
- Steger, H. F., Desjardin, L. E.: Oxidation of sulfide minerals. V. Galena,

- Sphalerite and Chalcocite, *Canadian Mineralogist* 18 (1980): 365-372
- Vogel, G.: Die Korrosion von Kupfer durch verschiedene Schadgase und Schadgas-Gemische, Conference Paper, Elektronische Baugruppen und Leiterplatten - EBL 2012 - Hochentwickelte Baugruppen in Europa - 6. DVS/GMM-Tagung, At Fellbach (2012)
- Waller, R., Andrew, K., Tétreault, J.: Survey of gaseous pollutant concentration distributions in mineral collections, *Collection Forum* 14 (1-2) (2000): 1-32
- Wang, Q.: Identification of black corrosion on bronze buckle plate 1984, Report 2007/58, The British Museum, Department of Conservation, Conservation Research Section, London (2007)
- Weichert, M.: Büschel, Bäumchen, Blumenkohl, Durch Schwefel und reduzierte Schwefelverbindungen hervorgerufene Ausblühungen auf Kupfer, kupferhaltigen Legierungen und Kupfermineralien, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (2002)
- Weichert, M., Eggert, G., Jones, A. M., Ankersmit, H. A.: Trees, bunches, cauliflowers – A closer look at sulphurous corrosion on copper alloys and minerals (Black Spots), in: *Proceedings of Metal 2004*, Ashton, J. and Hallam, D. (ed.), National Museum of Australia (2004): 149-159
- Weisser, T.: Structured Questions, Question 28, Corrosion and Metal Artifacts, A dialog between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists, Brown, B. F., Burnett, H. C., Chase, W. T., Goodway, M., Kruger, J., Pourbaix, M. (Hrsg.), National Bureau of Standards Special Publication 479, Washington (1977): 228
- Werner, A. E.: Conservation and display, *Museums Journal* 72 (2) (1972): 58-60
- White, R., Phillips, M. R., Thomas, P., Wuhrer, R.: In-Situ Investigation of Discolouration Processes Between Historic Oil Paint Pigments, *Microchimica Acta* 155 (2006): 319-322
- Wilke, M., Hahn, O., Eggert, G.: Corrosion of Cu on the surface of historic objects, *BESSY Annual Report 2004*, Berlin: 375-376

10 Abbildungsverzeichnis

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Fotografien von Laborproben und Objekten wie auch alle Darstellungen von Messdaten von der Autorin aufgenommen bzw. erstellt. Abbildungen, welche von Dritten Personen zur Verfügung gestellt wurden oder auf Analysedaten von Dritten Personen beruhen werden im Folgenden aufgeführt:

Abbildung 91(a) und 92(a): Metallstücke aus der Arbeit von Maja Weichert (2002)

Abbildung 109: XRPD Messung an brauner Korrosionsprobe aus dem Australian Maritime Museum durch Dr. Annette Sans am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, 02.02.2015

Abbildung 118(a) und (b), 119 und 130: Objekte aus dem Archäologischen Museum Samos, Uwe Peltz

Abbildung 132: Korrodierter Fingerring aus dem Tropenmuseum Amsterdam, Stefania Lorenzotti

11 Danksagung

Schon vor Beginn meines Studiums wurde ich durch einen Tagungsbeitrag von Prof. Dr. Gerhard Eggert zum Thema „Schwarze Flecken“ auf das Korrosionsphänomen aufmerksam, welches mich nun seit mehreren Jahren begleitet hat. Gleichzeitig war dies die erste Gelegenheit, bei der ich Prof. Dr. Eggerts ansteckender Begeisterung für seltene Korrosionsphänomene begegnete. Bei ihm möchte ich mich ganz herzlich für die Aufgabenstellung sowie die Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre bedanken.

Prof. Dr. Christoph Krekel ermöglichte mir wochenlange Sitzungen an Ramanmikroskop und Elektronenmikroskop im Archäometrischen Labor der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart. Für seine Geduld und stetige Hilfsbereitschaft gilt auch ihm mein besonderer Dank.

Prof. Dr. Thomas Schleid gab mir die Möglichkeit die praktischen Arbeiten und zahlreiche Analysen zur vorliegenden Arbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchzuführen und hat mich in seinem Arbeitskreis herzlich aufgenommen, wofür ich mich ebenfalls sehr herzlich bedanken möchte.

Weiterer Dank gilt Prof. Dr. Rainer Niewa für die Möglichkeit zur Nutzung des Röntgendiffraktometers und allen Mitgliedern der AK Schleid und Niewa, die zu einem angenehmen Arbeitsklima an der Uni Stuttgart beigetragen haben.

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit waren zahlreiche Reisen zu den verschiedensten Sammlungen, welche es mir nicht nur ermöglichten eine Vielzahl von Objekten zu besichtigen und Informationen zu sammeln. Sie gaben mir auch die Möglichkeit viele nette Kollegen kennenzulernen und brachten eine willkommene Abwechslung zum Laboralltag. Für die Einladung bzw. auch für das Zusenden von Korrosionsproben danke ich daher ganz besonders folgenden Personen: Jorun Ruppel von der Archäologischen Sammlung der Universität Göttingen, Sigrun Martins und Birgit Schwahn vom Archäologischen Museum Frankfurt, Lovisa Dal und Jenny Bergmann vom Lund University Historical Museum, Gerd Nebrich und Michael Højlund Rasmussen vom Konserveringscenter Vest in Ølgod sowie Helle Sigh und Kasper Skaarup Sparvath vom Strandingsmuseum in Thorsminde, Ilka Weisser, Ian MacLeod vom Australian Maritime Museum in Fremantle, Uwe Peltz von der Antikenmuseum, Staatliche Museen zu Berlin, Uwe Grunwald

vom Museum für Völkerkunde Leipzig, Anke Freund vom Rautenstrauch-Joest-Museum Köln und Stefania Lorenzotti und Ellen van Bork vom Tropenmuseum Amsterdam.

Großer Dank gilt Alexandra Schorpp, welche mit ihrer Arbeit im Schweizerischen Nationalmuseum Zürich einen wichtigen Beitrag leistete.

Recherchen im Archiv des Labors des Britischen Museums wurden durch ARCHLAB TNA im Rahmen des H2020-Programms der EU (PERION CH Grant Agreement n. 654028) gefördert (Projekt RaCoPhInO).

Bei Maja Ossig (früher Weichert) möchte ich mich für die hinterlassenen Proben sowie die Vorarbeit auf dem Gebiet der „Schwarzen Flecken“ ebenfalls bedanken.

Dietmar Jähn von der Firma Wieland Werke AG danke ich herzlich für das Zusenden von den für die Metallcoupons verwendeten Musterblechen und Rüdiger Gayde von der Universität Stuttgart für die Hilfe beim Zuschneiden von unzähligen Metallcoupons und seine stets fröhliche Art.

Für die fachliche und moralische Unterstützung bedanke ich mich sehr herzlich bei Dr. Julia Schultz, Dr. Andrea Fischer, Christian Funk, Matthias Gorzelli und insbesondere bei Dr. Annette Sans, die mit ihrer Hilfsbereitschaft und einer Mischung aus Antrieb und Ablenkung maßgeblich zu einem angenehmen Arbeitsumfeld beigetragen und mich über manche Durststrecke gerettet hat.

Die größte Geduld während zahlreicher Höhen und Tiefen, welche diese Arbeit mit sich brachte, musste mit Sicherheit mein Mann Christian Wawrzinek aufbringen. Für seine Unterstützung gilt ihm der allergrößte Dank! Des Weiteren danke ich Anemone und Nike, meinen Freunden und meiner Familie für Geduld, Verständnis und Unterstützung in verschiedenster Hinsicht.

Zu guter Letzt bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Landesgraduiertenstipendiums ganz herzlich beim Land Baden-Württemberg und der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart.

12 Anhang

12.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Substanz/ Material	Reinheit	Anbieter
Aceton	p. A.	Merck
Bronze, gewalzt, CuSn8 (8 Gew.-% Sn)	k. A.	Wieland-Werke
Glasfaserpinsel	-	-
Iod, I ₂	≥ 99,98 %	Fluka
Kaliumnitrat	≥ 99,5 %	Merck
Kupfer, Blech, Cu	-	Carl Roth
Kupfer, gewalzt, Cu	≥ 99,99 %	Wieland-Werke
Kupfer, Pulver, Cu	99,5 %	Sigma Aldrich
Kupfer(I)-sulfid, Cu ₂ S	≥ 95 %	synthetisiert
Kupfer(I)-oxid, Cu ₂ O	99,99 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)- hydroxidcarbonat, Cu ₂ [(OH) ₂ (CO ₃)]	≥ 95 %	Mineralienhandel
Kupfer(II)-oxid, CuO	99,5 %	Sigma Aldrich
Kupfersulfid, CuS	99,9 %	Sigma Aldrich
Magnesium(II)- chlorid-Hexahydrat, MgCl ₂ · 6 H ₂ O	≥ 99,5 %	Merck
Magnesium(II)- nitrat-Hexahydrat, Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	≥ 99,5 %	Merck
Messing, gewalzt, CuZn10 (10 Gew.-% Zn)	k. A.	Wieland-Werke
Micro-Mesh, Schmir- gelleinen	-	CS-Cybernetic Sys- tems GmbH
Natriumazid, NaN ₃	≥ 99,5 %	Sigma Aldrich
Natriumchlorid, NaCl	99,9 %	Merck
Natriumhydroxid, NaOH	p. A.	Merck
Schwefel, Pulver, S ₈	99,998 %	Sigma Aldrich

Substanz/ Material	Reinheit	Anbieter
Silber, Blech, Ag	-	Carl Roth
Wasser, demineralisiert, H ₂ O	-	IAC, Universität Stuttgart

12.2 Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Verwendung
inVia Raman-Mikroskop mit Helium-Neon-Laser und RenCam CCD Detektor	Renishaw	Aufnahme von Raman-Spektren
REM EVO 60 mit Bruker XFlash 6130 Detektor	Zeiss	Untersuchung der Morphologie von Korrosionsprodukten und EDX Analysen
Pulverdiffraktometer STADI P mit positionssensitivem Detektor (PSD), Röntgenstrahlung Mo-K _α und Germaniummonochromator	STOE & Cie	Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen an Pulverproben

12.3 Experimente an Metalloberflächen

177

rF [%]	T [°C]	Metall	Dauer [W]	Abbildung	Kurzbeschreibung	Analytik
95	20	Cu	30		Leicht fleckig flach dunkle Bereiche, einzelne Büschel, meist hellbraun (nadelig bis dendritische Einheiten), teils um flach dunkles unregelmäßig, v. a. an Kanten	-
54	20	Cu	30		rel. kleine graubraune Büschel mit größeren verzweigten Einheiten als bei 95 % rF, darin dunkle glitzernde Partikel, gleichmäßig auf OF verteilt, an Rändern zu Schicht zusammengewachsen	-
95	40	Cu	4		leicht fleckig dunkel angelaufen, sehr kleine Büschel, hell- und dunkelbraun, v. a. an Kanten <u>REM:</u> hellbraune Büschel mit feinen dendritischen bis nadelförmigen Einheiten, dunkelbraune Büschel mit Partikeln an Spitzen der Dendriten/Nadeln	<u>Raman:</u> Anlaufschicht: Cuprit Hellbraune Büschel: nicht messbar Dunkelbraune Büschel: Tenorit

95	40	Cu	30		<p>Flächig dunkel angelaufen, darauf teilweise hellbraune feine Nadeln, hellbraune (fein dendritische Einheiten), dunkelbraune (fein dendritische Einheiten mit größeren Partikeln an Spitzen/Oberfläche der Büschel) und graue Büschel (hellgrüne und schwarze Partikel auf Oberfläche der Büschel) vereinzelt auf Fläche, durchgehende Reihe entlang Kanten</p> <p><u>REM:</u> verschiedene Büschelformen (s. o.)</p>	<p><u>Raman:</u> Hellbraun: Djurleit Plättchenförmige Kristalle auf Oberfläche dunkelbrauner Büschel: Disulfidbande Graue Büschel: Antlerit (grün), Disulfidbande (schwarz)</p> <p><u>XRPD:</u> Cuprit + X</p>
54	40	Cu	4		<p>Sehr kleine Büschel, braun mit glitzernden Partikeln, auf gesamter Oberfläche, dichter am Rand, reibt sehr leicht ab, Oberfläche dazwischen blank, durchbrochene Plättchen bis verzweigte Strukturen erkennbar, sehr vereinzelt am Rand plättchenförmige Kristalle</p> <p><u>REM:</u> durchbrochene Plättchen bis verzweigte Strukturen erkennbar</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>
54	40	Cu	30		<p>büschelige braune bis grau glitzernde Partikel, sehr dünne blauschwarze Plättchen erkennbar regelmäßig auf ganzer Fläche, dichter am Rand</p> <p><u>REM:</u> durchbrochene Plättchen bis verzweigte Strukturen auf ganzer Fläche, in Randbereichen hexagonale Plättchen</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p> <p><u>XRPD:</u> Spionkopit + Anilit</p>

33	40	Cu	4		<p>Dunkel rötlich glänzende Anlaufschicht, an Rändern schwarz, teils glitzernde plättchenförmige Kristalle erkennbar</p> <p><u>REM:</u> Einzelne kleine Kristalle auf gesamter Fläche, im Randbereich größer, plättchenförmig</p>	<p><u>Raman:</u> Kristalle: Disulfidbande</p>
33	40	Cu	30		<p>dunkle Schicht aus kleinen schwarz glitzernden Plättchen, diese dichter am Rand</p> <p><u>REM:</u> Plättchenförmige Kristalle, im Randbereich größer</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p> <p><u>XRPD:</u> Yarrowit, evtl. Covellin</p>
9	40	Cu	4		<p>Oberfläche rötlich matt glänzend, an Kanten stärker, matt schwarz mit hier kleinsten blauschwarzen Plättchen an Rändern erkennbar</p> <p><u>REM:</u> Kleinste Plättchen auf gesamter Fläche</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: leichte Disulfidbande</p>
9	40	Cu	30		<p>Oberfläche dicht bedeckt mit schwarz glitzernden Plättchen, dichter an Rändern</p> <p><u>REM:</u> Dichter Belag aus plättchenförmigen Kristallen</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p> <p><u>XRPD:</u> Spionkopit</p>

54	20	CuSn8	30		<p>kleine braune bis meist schwarz glitzernde Partikel, vereinzelt und sehr wenig, Fläche großteils metallisch glänzend</p> <p><u>REM:</u> Grob verzweigte Strukturen und plättchenförmige Kristalle auf glattem Grund, etwas stärker an Rändern/Kanten</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande, Verzweigte Strukturen: teilweise mit leichter Disulfidbande</p>
54	20	CuSn8	45		<p>braun bis dunkel glitzernde, sehr feine Ausbühungen, über gesamte Oberfläche kleinstfleckig verteilt, Grund darum metallisch glänzend, gleiche Strukturen wie nach 30 W, etwas mehr Korrosion</p>	<p><u>Raman:</u> Durchbrochenes Plättchen: minimale Disulfidbande</p>
54	20	CuSn8	60		<p>Wie nach 45 W, zudem vereinzelt größere büschelige Ausblühungen aus verzweigten Strukturen an Kanten und einzelne schwarz glitzernde Ansammlungen auf Fläche</p> <p><u>REM:</u> Verzweigte Strukturen und Plättchen, dazwischen glatte Oberfläche</p>	-
54	20	CuZn10	30		<p>Sehr vereinzelt Ansammlungen aus schwarz glitzernden kleinen Partikeln/Plättchen, v. a. an Kanten, Oberfläche glänzend metallisch</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>

54	20	CuZn10	45		<p>Feinste braune bis bläulich schwarz glitzernde, sehr kleine Büschel auf gesamter OF verteilt</p> <p><u>REM:</u> Oberfläche glatt mit einzelnen Flecken aus plättchenförmigen bis grob dendritischen Strukturen</p>	<p><u>Raman:</u> Verzweigte Strukturen: keine Banden Plättchen: Disulfidbande</p>
54	20	CuZn10	60		<p>Wie nach 45 W, entlang Kanten Reihe kleiner graubrauner büschelförmiger Ausblühungen</p> <p><u>REM:</u> Büschel aus netzartig verzweigten Strukturen, darin kleine plättchenförmige Kristalle</p>	-
95	20	CuSn8	30		<p>Flache dunkle Flecken auf Oberfläche verteilt, darauf teils feine braune Nadeln, dazwischen metallisch glänzende OF, winzig kleine hellbraune Büschel aus sehr feinen Nadeln/Dendriten, auf Oberfläche der Büschel/Spitzen der Dendriten gröbere Partikel, auf gesamter Oberfläche, aber deutlich stärker entlang Kanten</p> <p><u>REM:</u> Typische hellbraune Büschel aus fein dendritischen Einheiten und braune mit größeren Partikeln/Verdickungen an Spitzen</p>	<p><u>Raman:</u> Flache Korrosion mit braunen Nadeln: breite Bande typisch für Djurleit bei 300 cm^{-1}</p>

95	20	CuSn8	45		<p>Büschel nehmen wenig zu, werden aber dunkelgrau/braun – eindeutig oberflächliche Umwandlung</p> <p><u>REM:</u> Verdickungen auf Oberflächen der Büschel nehmen zu</p>	<p><u>Raman:</u> Flache Korrosion: Cuprit und Djurleit</p>
95	20	CuSn8	60		<p>Dunkle flächige Bereiche noch dunkler/matter, hieraus wachsen nun feine dunkelbraune Büschel, Büschel an Rändern weiter nachgedunkelt (oberflächliche Umwandlung)! Oberfläche dazwischen scheint glänzend metallisch zu bleiben</p> <p><u>REM:</u> noch mehr Verdickungen an Büscheloberflächen, so dass Nadeln/Dendriten kaum noch zu erkennen sind, Grund grossflächig bedeckt mit flacher Korrosionsform, dazwischen v. a. in Mitte noch blanke Stellen, deutlich erkennbar, dass flache Korrosion Oberfläche zerstört</p>	<p><u>Raman:</u> Hellbraunes: Djurleit Flach korrodiertes: Cuprit Schwarze Verdickung auf Büschel: Tenorit</p>
95	20	CuZn10	30		<p>dunkle flache Flecken mit länglicher Form, gleichmäßig auf OF verteilt, darauf glitzernde kleine Partikel/Plättchen und hellbraune Nadeln, meist an Rändern der flach korrodierten Bereiche kleine hellbraune Büschel,</p>	<p><u>Raman:</u> Flach korrodiert: Cuprit Plättchen: Disulfidbande</p>

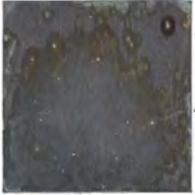
					keine Verstärkung an Kanten, deutlich weniger Korrosion als Bronze und Kupfer	
95	20	CuZn10	45		Wie nach 30 W, nur vereinzelt wachsen hellbraune Büschel zu etwas größeren, diese extrem fein dendritisch, ereinzelt bilden sich auf dunklen Flecken blauschwarz glitzernde Ausblühungen	-
95	20	CuZn10	60		Wie nach 45 W, nur noch etwas mehr hellbraune Büschel	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande Hellbraune dendritische Produkte: schwache Djurleitbande
9	40	CuSn8	4		Minimal dunkel angelaufene Bereiche auf der Fläche, meist metallischer Glanz, auf Oberfläche verstreut Ansammlungen winzig kleiner blauschwarzer Plättchen erkennbar <u>REM:</u> Winzige Plättchen auf glatter Oberfläche	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande
9	40	CuSn8	30		Wirkt flächig matt dunkel bis rötlich angelaufen, bei starker Vergrößerung gleichmäßig übersät mit kleinen schwarz-blau glitzernden plättchenförmigen Partikeln <u>REM:</u> Fast deckende Schicht aus kleinen Plättchen	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande

9	40	CuZn10	4		<p>Oberfläche wirkt gleichmäßig leicht matt/dunkel angelaufen</p> <p><u>REM:</u> Bei hoher Vergrößerung winzige Partikel auf Oberfläche erkennbar</p>	<p><u>Raman:</u> Oberfläche: Disulfidbande</p>
9	40	CuZn10	30		<p>Noch stärker dunkel/matt, aber mit Lichtmikroskop keine Ausblühungen zu erkennen</p> <p><u>REM:</u> Schicht aus sehr kleinen Plättchen erkennbar, vereinzelt größere Plättchen</p>	<p><u>Raman:</u> Schicht aus Plättchen: Disulfidbande</p>
33	40	CuSn8	4		<p>Wirkt dunkel bis schwarz angelaufen, stärker an Rändern, an Kanten und Rand kleinste schwarz-blaue Pünktchen erkennbar</p> <p><u>REM:</u> einzelne Agglomerate von Plättchenförmigen Kristallen erkennbar, dazwischen glatte Oberfläche</p>	<p><u>Raman:</u> Korrosion: Disulfidbande</p>
33	40	CuSn8	30		<p>Fläche übersät mit schwarzen glitzernden kleinen Plättchen, dichter und größer an Rändern</p> <p><u>REM:</u> Einzelne Ansammlungen von Plättchen mit rundem Umriss</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>

33	40	CuZn10	4		<p>Golden metallisch glänzende Anlaufschicht</p> <p><u>REM:</u> Keinste Plättchen auf glatter Oberfläche</p>	<p><u>Raman:</u> Korrosion: Disulfidbande</p>
33	40	CuZn10	30		<p>Wirkt gleichmäßig dunkel angelauten, gleichmäßig bläulicher Schimmer, kleine Plättchen erkennbar</p> <p><u>REM:</u> Formen wie nach 4 W, nur mehr Korrosion</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>
54	40	CuSn8	4		<p>Oberfläche annähernd blank, darauf kleine schwarzblaue Partikel teils als Plättchen erkennbar, einzelne Flecken aus kleinen verwachsenen Plättchen, teils mit braunen verzweigten Strukturen durchsetzt</p> <p><u>REM:</u> Plättchen und verzweigte Strukturen</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>
54	40	CuSn8	30		<p>glitzernd bläulich schwarze Plättchen, stärker entlang Kratzern, teils zu größeren Ausblühungen zusammengewachsen, dazwischen teils hellbraune büschelig verzweigt wirkende Strukturen</p> <p><u>REM:</u> Verzweigte Strukturen und Plättchen, diese wirken teils durchbrochen/netzförmig</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p> <p><u>XRPD:</u> Yarrowit</p>

54	40	CuZn10	4		<p>Minimal vereinzelt blauschwarze Plättchen an Kanten, Oberfläche scheint fast blank</p> <p><u>REM:</u> Oberfläche weitgehend blank, einzelne Flecken aus plättchenförmigen Kristallen, vereinzelt verzweigte Strukturen</p>	-
54	40	CuZn10	30		<p>Leicht matt goldene Anlaufschicht, sehr wenig schwarz und bläulich schillernde Ausblühungen aus Plättchenformen, fast nur an Kanten, vereinzelt auf Fläche/an Kratzern</p> <p><u>REM:</u> Ein einzelner größerer Fleck aus Plättchenformen, vereinzelt Plättchen und verzweigte Strukturen, insgesamt sehr wenig Korrosion</p>	<p><u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande</p>
95	40	CuSn8	4		<p>Leicht fleckig dunkel angelaufen mit hellbraunen Nadeln darauf, an Rändern etwas mehr, hier leichtes glitzern und sehr kleine Büschel, hell- und dunkelbraun (feine Dendriten mit teils dunklen Partikeln an Spitzen), kleine plättchenförmige Kristalle an Randbereichen</p> <p><u>REM:</u> Strukturen wie oben beschrieben</p>	<p><u>Raman:</u> Hellbraune Produkte: Djurleit Plättchen: minimale Disulfidbande Flach korrodiert: Djurleit</p>

95	40	CuSn8	30		<p>fleckige flache Anlaufschicht, darauf hellbraune Nadeln, graue Büschel extrem stark ausgeprägt, dunkel- und hellgrau, dunkel- und hellbraun, v. a. an Kanten, Rändern, aber nicht nur eine Reihe, auch leicht auf Fläche wachsend, vereinzelt Plättchenformen erkennbar</p> <ul style="list-style-type: none"> - Hellbraune Büschel: nadelige bis feindendritische Strukturen - Dunkelbraune: scheinen dichter/gröber, teils mit glitzernden und dunklen Partikeln an Oberfläche - Graue: oberflächlich dunkle, teils plättchenförmige und hellgrüne Partikel <p>Allmähliche Umwandlung von hellbraunen zu dunkelbraunen zu grauen Büschel an Übergangsformen erkennbar!</p> <p><u>REM:</u> Formen wie oben beschrieben</p>	<p><u>Raman:</u> Grund mit hellbraunen Nadeln: Djurleit Hellbraune Büschel: Djurleit Graue Büschel: Disulfidbande und Antlerit</p> <p><u>XRPD:</u> Cuprit, Tenorit, Djurleit</p>
95	40	CuZn10	4		<p>Fleckig rötlich braun bis grau angelaufen, darauf viele feine hellbraune Nadeln, vereinzelt dunkle Flecken mit hellgrüner Ausblühung im Zentrum</p> <p>An Rändern teils kleine hell- und dunkelbraune Büschel erkennbar</p> <p><u>REM:</u></p>	-

					Büschel aus dendritischen Einheiten, teilweise mit größeren, plättchenförmigen Auswüchsen an Oberflächen	
95	40	CuZn10	30		<p>flächige fleckig graue Anlaufschicht mit vielen hellbraunen nadelförmigen Partikeln darauf, sehr kleine Büschel, viele hellgraue bis grünliche (aus grünen und schwarzen Partikeln bestehend) an Kanten, kleinste braune (hellbraune aus feinen Dendriten und dunkelbraune mit typischen Verdickungen/Plättchenformen an Spitzen der Dendriten) als Schleier auf Fläche um hellgrüne punktuelle Ausblühungen, insgesamt auffallend flächig, wenig Konzentration in Randbereichen im vgl. zu Cu-Coupon</p> <p><u>REM:</u> Formen wie oben beschrieben</p>	<p><u>Raman:</u> Flächige Korrosion: Djurleit Hellbraune Büschel: Djurleit Verdickung auf Oberfläche dunkelbrauner Büschel: Disulfidbande Graue Büschel: Antlerit</p> <p><u>XRPD:</u> Unter Vorbehalt Anilit, Brochantit, Cuprit</p>
95	20	Cu (Malachit)	30		<p>Leicht fleckig flach dunkle Bereiche, einzelne Büschel, meist hellbraun (nadelig bis dendritische Einheiten), teils um flach dunkles unregelmäßig, v. a. an Kanten, verstärkt um Malachit, keine Veränderung an Malachit</p> <p><u>REM:</u> Hellbraunes fein dendritische Formen Dunkler braunes wie hellbraun mit größeren Verästelungen an Spitzen/Oberfläche der Büschel</p>	-

95	20	Cu (Tenorit)	30		Wie ohne Impfung, keine Veränderung am Pulver	-
95	20	Cu (Cuprit)	30		Wie ohne Impfung, etwas stärker – v. a. im Bereich von Kratzspuren auf Metall, innerhalb vom Pulver einzelne braune Verfärbungen <u>REM:</u> Hellbraunes fein dendritische Formen Dunkler braunes wie hellbraun mit größeren Verästelungen an Spitzen/Oberfläche der Büschel	<u>Raman:</u> Flach korrodierte Bereiche: Cuprit Hellbraune Büschel: Djurleit Verfärbung auf Pulver: Disulfidbande
54	20	Cu (Malachit)	30		rel. kleine graubraune Büschel mit größeren verzweigten Einheiten als bei 95 % rF, darin dunkle glitzernde Partikel, gleichmäßig auf OF verteilt, an Rändern zu Schicht zusammengewachsen, Grund scheint blank, kein Einfluss vom Pulver <u>REM:</u> Netzartig relativ grob verzweigte Strukturen	<u>Raman:</u> Keine Banden messbar, sehr schwer zu fokussieren
54	20	Cu (Tenorit)	30		Minimal weniger, aber gleiche Form wie mit Malachitimpfung	-

54	20	Cu (Cuprit)	30		Minimal weniger, aber gleiche Form wie mit Malachitimpfung <u>REM:</u> Netzartig relativ grob verzweigte Strukturen	=
95	40	Cu (Malachit)	30		Flächig grauschwarz angelaufen Sehr vereinzelt hell- und dunkelbraune Büschel auf der Fläche und dem Pulver, Durchgehende Reihe Büschel entlang der Kanten, Formen wie auf Coupon ohne Impfung	-
95	40	Cu (Tenorit)	30		Wie ohne Impfung, etwas mehr dunkle Büschel, an abgefallenen dunklen Büscheln im Inneren hellbraune fein dendritische Strukturen sichtbar, Pulver unverändert <u>REM:</u> Gleiche Formen wie ohne Impfung	<u>Raman:</u> Hellbraune Büschel: Djurleit Plättchen auf dunkelbraunen Büscheln: Disulfidbande Anlaufschicht: Cuprit
95	40	Cu (Cuprit)	30		Wie ohne Impfung, etwas weniger graue Büschel, auf Pulver teilweise braune Büschel und dunkle Verfärbungen <u>REM:</u> Gleiche Strukturen an verschiedenen Büscheln wie ohne Impfung	<u>Raman:</u> Anlaufschicht mit feinen hellbraunen Nadeln: Cuprit und Djurleit Hellbraune Büschel: Djurleit Dunkle Partikel auf Oberflächen an dunkelbraunen Büscheln: Tenorit, teilweise Disulfidbande Umwandlungsprodukte auf Cuprit: Tenorit und Disulfidbande

54	40	Cu (Malachit)	30		Wie ohne Impfung, Korrosion wächst an Rand des Pulvers durch dieses hindurch	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande Verzweigte Strukturen: keine Banden <u>XRPD:</u> Spionkopit + Anilit
54	40	Cu (Tenorit)	30		Wie ohne Impfung, Korrosion wächst an Rand des Pulvers durch dieses hindurch <u>REM:</u> Gleiche Strukturen wie ohne Impfung	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande Verzweigte Strukturen: keine Banden
54	40	Cu (Cuprit)	30		Wie ohne Impfung, Korrosion wächst an Rand des Pulvers durch dieses hindurch	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande Verzweigte Strukturen: keine Banden
54	40	Cu (oxidiert)	30		matt glänzend oxidierte Oberfläche, punktuell Büschel aus glitzernden feinen Plättchen, spitz zulaufend, schwarz, v. a. an Kanten <u>REM:</u> Spitz zulaufende Plättchen, unveränderte Oxidschicht	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande

54	40	Cu (poliert)	30		kleinste graubraune Büschel in denen glitzernde Plättchen erkennbar sind, sehr regelmäßig flächig, an Kanten dichter und größere Plättchen, wie mit Glasfaserpinsel gereinigt, etwas feiner, gleichmäßiger	<u>Raman:</u> Plättchen: Disulfidbande
95	40	Cu (oxidiert)	30		Oxidschicht partiell matt, kleine Büschel, braun und grau (hellgrüne und schwarze Partikel), an Kanten/Randbereich, teils auch auf Fläche, ähnlich wie mit Glasfaserpinsel, aber unregelmäßiger, kleinere Büschel, mehr graue Büschel, teils wirkt Oxidschicht noch intakt <u>REM:</u> Braune Büschel aus nadeligen bis dendritischen feinen Einheiten, bei dunkelbraunen mit teils plättchenförmigen Verwachsungen an Spitzen	<u>Raman:</u> Flache matte Bereiche auf Oxidschicht: Cuprit und Djurleit Intakte Oxidschicht: Cuprit und Tenorit Hellbraune Büschel: Djurleit Graue Büschel: Antlerit (hellgrün) und Disulfidbande (schwarz)
95	40	Cu (poliert)	30		matt grauschwarz flächig angelaufen, sehr kleine Büschel, viele graue, hellbraun, dunkelbraun, sehr gleichmäßige Form, an Rändern und Kanten zu Schicht zusammengewachsen, auf Unterseite abgelöster grauer Büschel hellbraune fein dendritische Produkte im Inneren sichtbar	<u>Raman:</u> Hellbraune Büschel: Djurleit Graue Büschel: Antlerit (hellgrün) und Disulfidbande (schwarz)

54	20	Cu (oxidiert)	30		durchgehende Oxidschicht wirkt intakt, punktuell (v. a. wo Coupon bei Oxidation mit Zange gehalten wurden) braune büschelige Ausblühungen mit glitzernden Partikeln drin, v. a. netzartig verzweigte Strukturen <u>REM:</u> Weitgehend intakte Oxidschicht, kleine Defekte von Handhabung mit Zange zuerkennen, grob verzweigte/netzartige Produkte	-
54	20	Cu (poliert)	30		wenig kleine Korrosionsbüschel aus rel. grob verästelten bis netzartigen Strukturen auf gesamter OF verteilt, OF sonst blank	-
95	20	Cu (oxidiert)	30		Über gesamte OF verteilt, klein punktuell rundliche hellbraune sehr feine Büschel, zudem dunklere braune Büschel mit glitzernden Partikeln auf Oberflächen, Büschel beginnen sich aus flachen matt dunklen Flecken auf Oxidschicht zu bilden, Oxidschicht teilweise noch intakt <u>REM:</u> Korrosion beginnt als flache Flecken auf Oxidschicht, aus welchen dendritische Formen wachsen	<u>Raman:</u> Oxidschicht: Cuprit und Tenorit Hellbraune Büschel: Djurleit

95	20	Cu (poliert)	30		leicht unregelmäßig fleckig dunkel angelaufen, an Rändern unterschiedlich dunkle braune feine Büschel erkennbar, hellbraune Büschel fein nadelig bis dendritische Einheiten, dunkelbraune mit dunklen Verdickungen an Enden	-
----	----	-----------------	----	---	--	---

Versuche mit elementarem Schwefel als Schadstoffquelle

191

rF [%]	T [°C]	Metall	Dauer [W]	Abbildung	Kurzbeschreibung	Analytik
95	20	Cu	30		Minimal dunkel rötlich angelaufen	-
54	20	Cu	30		Minimal dunkel rötlich angelaufen	-
95	40	Cu	30		Minimal angelaufen, einzelne dunkle Fleckchen	-

54	40	Cu	30		Minimal angelaufen, einzelne flache dunkle Fleckchen	-
54	20	CuSn8	60		Flächig dünne Anlaufschicht	-
54	20	CuZn10	60		Flächig matte dünne Anlaufschicht	-
95	20	CuSn8	60		Minimal flächig angelaufen	-
95	20	CuZn10	60		Minimal dunkel flächig angelaufen	-

54	40	CuSn8	30		Minimal flächig angelaufen	-
54	40	CuZn10	30		Minimal flächig angelaufen	-
95	40	CuSn8	30		Minimal flächig angelaufen	-
95	40	CuZn10	30		Minimal flächig angelaufen	-
95	20	Cu (Malachit)	30		Minimal angelaufen, ein kleiner flach dunkel korrodierter Bereich, keine Veränderung an Pulver	-

95	20	Cu (Tenorit)	30		Kleinere Bereiche dunkel angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-
95	20	Cu (Cuprit)	30		Kleinere Bereiche dunkel angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-
54	20	Cu (Malachit)	30		Minimal gleichmäßig angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-
54	20	Cu (Tenorit)	30		Minimal gleichmäßig angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-
54	20	Cu (Cuprit)	30		Minimal gleichmäßig angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-

95	40	Cu (Malachit)	30		Minimal angelaufen, sehr wenige flache dunkle Flecken, keine Veränderung an Pulver	-
95	40	Cu (Tenorit)	30		Minimal angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-
95	40	Cu (Cuprit)	30		Minimal angelaufen, sehr wenige flache dunkle Fleckchen, keine Veränderung an Pulver	-
54	40	Cu (Malachit)	30		Minimal angelaufen, einzelner flacher dunkler Fleck, keine Veränderung an Pulver	-
54	40	Cu (Tenorit)	30		Minimal angelaufen, keine Veränderung an Pulver	-

95	40	Cu (Cuprit)	30		Minimal angelaufen, sehr wenige flache dunkle Flecken, keine Veränderung an Pulver	-
54	40	Cu (Covellin)	4		Pulver unverändert, Oberfläche um Pulver rötlich angelaufen, darunter gelblich	-
54	40	Cu (Covellin)	30		Leichte Anlaufschicht auch unter Pulver, homogen	-
54	40	Cu (Chalkosin)	4		Pulver unverändert, Oberfläche minimal matt/angelaufen	-
54	40	Cu (Chalkosin)	30		Oberfläche leicht angelaufen, unter Pulver etwas heller/weniger angelaufen, Pulver dunkelgrau, leicht matt	<u>Raman:</u> Pulver mit leichter Djerleitbande

95	40	Cu (Covellin)	4		In Pulver vereinzelt lange farblose Nadeln erkennbar, etwas größere, hellgrüne Partikel Oberfläche um Pulver matt angelaufen, darunter matt orange	-
95	40	Cu (Covellin)	30		Oberfläche angelaufen, um und unter Pulver starke Anlaufschicht, an Grenzfläche zu Metall ist Pulver in hellgrünes Produkt umgewandelt, an Oberfläche ebenfalls hellgrüne Partikel, vereinzelt sehr feine, farblose Nadeln in Pulver	<u>Raman:</u> Anlaufschicht unter Pulver: Cuprit Hellgrünes Produkt: Antlerit Farblose Nadeln: Chalkanthit
95	40	Cu (Chalkosin)	4		Vergleichbar mit Coupon bei 54 % rF	-
95	40	Cu (Chalkosin)	30		Oberfläche leicht angelaufen, unter Pulver minimal stärker, Pulver selbst etwas matter und dunkler als bei 54 % rF, vereinzelt gelb schillernde Partikel	-
54	40	Cu (oxidiert)	30		Unveränderte Oxidschicht	-

54	40	Cu (poliert)	30		Minimal angelaufen	-
95	40	Cu (oxidiert)	30		Intakte Oxidschicht <u>REM</u> vor Exposition/nach Oxidation der Oberfläche: Homogene kompakte Oberfläche, im Bereich wo der Coupon mit Zange gehalten wurde während Oxidation aufgeplatzte Oxidschicht	<u>Raman</u> vor Exposition/nach Oxidation der Oberfläche: Tenorit und Cuprit
95	40	Cu (poliert)	30		Leicht fleckig angelaufen	-
54	20	Cu (poliert)	30		Minimale Anlaufschicht	-

95	20	Cu (oxidiert)	30		Oxidschicht unverändert	-
95	20	Cu (poliert)	30		Leicht rötliche Anlaufschicht	-

Versuche ohne Schadstoffquelle

12.4 Experimente an Pulverproben

203

Substanz	rF [%]	Dauer (Wochen)	Beobachtung	Analysen	
Cu		0	rot metallisch glänzendes Pulver, sehr wenige Partikel mit leicht dunkler oxidiertes Oberfläche	XRPD: Kupfer	
Cu	54	1	wenige dunkle Partikel, 1 Partikel hellgrün	-	
Cu	54	2	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	54	4	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	54	8	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	54	16	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	54	32	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	95	1	wenige dunkle Partikel	-	
Cu	95	2	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	95	4	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	95	8	sehr wenige dunkle Partikel	-	
Cu	95	16	wenige dunkle Partikel, v. a. in Kontakt mit Glaswand	REM: dendritische bis rundliche Partikel EDX:	
				Cu (at.%)	O (at.%)

				98,29	1,71
				97,27	2,73
				97,90	2,10
				Raman: an einzelnen Partikeln minimale Cupritbanden XRPD: Kupfer	
Cu	95	32	s. o.	-	
CuS		0	schwarzes Pulver	Raman: Covellin XRPD: Covellin	
CuS	33	1	unverändert	-	
CuS	33	2	unverändert	-	
CuS	33	4	unverändert	-	
CuS	33	8	unverändert	-	
CuS	33	16	1 hellgrüner Partikel, sonst unverändert	-	
CuS	33	32	unverändert	-	
CuS	54	1	2 Partikel grün verfärbt, sonst unverändert	-	
CuS	54	2	1 hellgrüner Partikel, sonst unverändert	-	
CuS	54	4	unverändert	-	
CuS	54	8	unverändert	-	
CuS	54	16	unverändert	-	
CuS	54	32	unverändert	-	

CuS	75	1	unverändert	-		
CuS	75	2	1 hellgrüner Partikel, sonst unverändert	-		
CuS	75	4	1 hellgrüner Partikel, sonst unverändert	-		
CuS	75	8	unverändert	Raman: Covellin		
CuS	75	16	unverändert	REM: Brocken und verwachsene Plättchen erkennbar		
				EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				mehrere Partikel		
				45,08	49,07	5,85
				46,61	50,05	3,35
				45,90	48,40	5,70
				45,30	50,90	3,80
				47,91	49,79	2,30
				43,03	55,72	1,24
				45,31	49,51	5,18
41,05	52,79	6,16				
Raman: Covellin						
CuS	75	32	sehr wenige hellgrüne Partikel, sonst unverändert	Raman: nur Covellin messbar		
CuS	95	1	unverändert	XRPD: Covellin		
CuS	95	2	unverändert	-		

CuS	95	4	sehr wenige feinste nadelförmige Kristalle und kleine hellgrüne Partikel, sonst unverändert	Raman: Antlerit (hellgrün), Chalcantit (farblose Nadel)		
CuS	95	8	kleine hellgrüne Partikel und sehr feine, lange, farblose, nadelförmige Kristalle in schwarzem Pulver	REM: vereinzelt nadelförmige Kristalle in Mischung zu erkennen Raman: Chalcantit (farblose Nadel), Covellin (schwarz), hellgrüne Partikel nicht messbar XRPD: Covellin		
CuS	95	16	etwas mehr hellgrüne Partikel, viele dünne, nadelförmige Kristalle, schwarzes Pulver wirkt verklumpt	REM: einige nadelförmige Kristalle in Mischung zu erkennen EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				Plättchen		
				41,62	56,83	1,55
				Partikel		
				41,45	50,47	8,08
				46,77	48,28	4,95
				47,09	46,46	6,46
				46,43	45,22	8,35
				40,06	46,64	13,30
				44,11	50,63	5,25
				19,06	60,07	20,87
				Nadelförmige Kristalle		
				70,22	13,64	14,84
19,09	34,22	46,68				
75,77	10,99	13,24				

				73,91	14,03	12,06
				Raman: Antlerit (grüne Partikel), Chalcantit (helle Partikel und Nadeln), Covellin (schwarz) XRPD: Covellin		
CuS	95	32	etwas mehr hellgrüne Partikel, viele dünne, nadelförmige Kristalle, schwarzes Pulver wirkt verklumpt	Raman: Antlerit (hellgrüne Partikel), Chalcantit (farblose Partikel und Nadeln), Covellin (schwarz) XRPD: Covellin		
Cu ₂ S		0	glänzend graues Pulver	REM: relativ glatte Oberflächen EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				61,82	36,59	1,59
				65,29	33,81	0,91
				66,50	32,19	1,31
				63,53	34,85	1,62
				61,33	35,19	3,48
				62,18	36,80	1,02
				Raman: Fluoreszenz, nicht messbar XRPD: Chalkosin		
Cu ₂ S	33	1	unverändert	-		
Cu ₂ S	33	2	unverändert	-		
Cu ₂ S	33	4	unverändert	-		
Cu ₂ S	33	8	partiell leicht matt	-		
Cu ₂ S	33	16	unverändert	-		
Cu ₂ S	33	32	partiell leicht matt	-		

Cu ₂ S	54	1	unverändert	-
Cu ₂ S	54	2	unverändert	-
Cu ₂ S	54	4	unverändert	-
Cu ₂ S	54	8	partiell matt, Partikel klumpen zusammen	-
Cu ₂ S	54	16	partiell leicht matt	-
Cu ₂ S	54	32	partiell matt, Partikel klumpen zusammen	XRPD: Chalkosin + Djurleit
Cu ₂ S	75	1	unverändert	-
Cu ₂ S	75	2	vielfach blau schillernde OF, teils geklumpt	-
Cu ₂ S	75	4	meist matt schwarz, teils bläulich schillernde Oberflächen	XRPD: Chalkosin + Djurleit
Cu ₂ S	75	8	meist matt schwarz, teils blau und braun schillernd, Partikel klumpen zusammen	XRPD: Chalkosin + Djurleit
Cu ₂ S	75	16	matt schwarze Oberflächen, größere Partikel blau bis rötlich schillernd, Partikel klumpen zusammen	REM: relativ glatte Oberflächen, vereinzelt rauer als Edukt EDX:
				Cu (at.%) S (at.%) O (at.%)
				Glatte Oberflächen
				62,77 33,53 3,70

				59,95	27,78	12,27
				62,55	36,46	0,99
				Raue Oberflächen		
				53,69	26,50	19,82
				64,48	15,13	20,40
				57,09	29,46	13,45
				XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	75	32	matt schwarz, wenige rötlich glänzende Partikel	Raman: keine Banden XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	95	1	partiell bläulich schillernde Oberfläche	XRPD: Chalkosin		
Cu ₂ S	95	2	matt schwarz, teils rötlich braun glänzend	XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	95	4	sehr matt und dunkel, teils bläulich	REM: teilweise glatte, teilweise raue Oberflächen EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				Glatte Oberfläche		
				64,46	34,53	1,01
				Raue Oberfläche		
				66,60	24,52	8,88
				46,79	22,05	31,16
				XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	95	8	matt schwarz, teils blau und braun schillernd, Partikel klumpen zusammen	REM: meist deutlich aufgeraute Oberfläche, matte Bereiche rauer als bunt schillernde EDX:		

				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				Glatte Oberfläche		
				48,86	23,34	27,80
				46,38	22,62	31,00
				47,64	23,00	29,37
				schillernder Partikel		
				49,77	22,04	28,19
				50,77	24,08	25,16
				47,62	23,89	28,49
				XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	95	16	matt schwarz, wenige glänzende Partikel, Partikel klumpen stark zusammen	REM: stark aufgeraute, zerklüftete Oberflächen, sehr selten glattere Bereiche		
				EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				Glatte Oberfläche		
				49,37	24,60	26,03
				Leicht raue Oberfläche		
				40,83	40,54	18,64
				58,00	22,37	19,63
				42,41	39,70	17,89
				Raue Oberfläche		
				65,97	20,65	13,38
				48,08	18,61	33,32
				66,37	23,37	10,26
				54,39	23,84	21,77

				56,54	30,66	12,80
				48,67	19,41	31,92
				53,81	30,87	15,32
				44,09	40,95	14,96
				Raman: Fluoreszenz/keine Banden (glänzende bis schillernde Oberflächen), Tenorit (matt schwarze Oberflächen) XRPD: Chalkosin + Djurleit		
Cu ₂ S	95	32	durchgehend matt schwarz	Raman: Tenorit (mattschwarz) XRPD: Chalkosin + Djurleit		
CuS+Cu		0	Gemenge schwarzer und metallisch roter Partikel	-		
CuS+Cu	54	1	unverändert	-		
CuS+Cu	54	2	unverändert	-		
CuS+Cu	54	4	Schwarze Partikel teils bläulich schillernd, sonst unverändert	-		
CuS+Cu	54	8	Schwarze Partikel teils bläulich schillernd, sonst unverändert	XRPD: Covellin + Kupfer		
CuS+Cu	54	16	Schwarze Partikel teils bläulich schillernd, Kupferpartikel etwas dunkler	XRPD: Covellin + Kupfer		
CuS+Cu	54	32	insgesamt gedunkelt	XRPD: Covellin + Kupfer		
CuS+Cu	95	1	unverändert	XRPD: Covellin + Kupfer		
CuS+Cu	95	2	unverändert	XRPD: Covellin + Kupfer		

CuS+Cu	95	4	schwarze Partikel teils bläulich schillernd, insgesamt etwas dunkler	XRPD: Covellin + Kupfer + Cuprit		
CuS+Cu	95	8	schwarze Partikel teils bläulich schillernd, insgesamt etwas dunkler	XRPD: Covellin + Kupfer + Cuprit		
CuS+Cu	95	16	schwarze Partikel teils bläulich schillernd, insgesamt dunkler, Partikel klumpen zusammen	REM: teilweise noch intakte Kupfer Dendriten in Mischung, teilweise Dendriten mit rauer Oberfläche		
				EDX:		
				Cu (at.%)	S (at.%)	O (at.%)
				Mehrere Dendriten		
				87,18	8,27	4,55
				88,61	5,12	6,27
				57,77	3,44	38,80
				99,20	0,00	0,80
				98,43	0,00	1,57
				84,46	4,51	11,03
Raman: Covellin (schwarz)				XRPD: Covellin + Kupfer + Cuprit		
CuS+Cu	95	32	schwarze Partikel teilweise hell grünlich verfärbt, insgesamt deutlich dunkler, Kupferpartikel dunkel rötlich, einzelne rote Partikel	Raman: Brochantit (hellgrün), Covellin (schwarz), Cuprit (rot) XRPD: Covellin + Kupfer + Cuprit		
CuS+Cu (separat)	54	1	unverändert	-		

CuS+Cu (separat)	54	2	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	54	4	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	54	8	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	54	16	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	54	32	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	95	1	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	95	2	unverändert	-
CuS+Cu (separat)	95	4	schwarzes Pulver, teils mit hellgrünen Verfärbungen, sonst unverändert	-
CuS+Cu (separat)	95	8	schwarzes Pulver mit hellgrünen Verfärbungen und vielen farblosen nadelförmige Kristallen, sonst unverändert	-
CuS+Cu (separat)	95	16	schwarzes Pulver mit hellgrünen Verfärbungen und sehr vielen farblosen nadelförmige Kristallen, sonst unverändert	REM: in Kupfer intakte Dendriten und rundliche Partikel, in Covellin viele nadelförmige Kristalle EDX (an Kupfer):
				Cu (at.%) O (at.%)

				Rundliche Partikel
				99,20 0,80
				99,38 0,62
				98,43 1,57
				Dendriten
				98,53 1,47
				98,77 1,23
				99,49 0,51
				Raman: in Covellin Pulver: Antlerit (helle Partikel), Chalcantit (farblose Partikel und Nadeln), Covellin (schwarz) in Kupfer Pulver: keine Banden bis minimale Cupritbanden
CuS+Cu (separat)	95	32	schwarzes Pulver mit hellgrünen Verfärbungen und sehr vielen farblosen nadelförmige Kristallen, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu			Gemenge grau glänzender und kupfrig roter Partikel	-
Cu ₂ S+Cu	54	1	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	54	2	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	54	4	graue Partikel teils matt schwarz, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	54	8	unverändert	-

Cu ₂ S+Cu	54	16	graue Partikel teils matt schwarz, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	54	32	graue Partikel teils matt schwarz, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	95	1	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	95	2	graue Partikel teils matt schwarz bis blau schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	95	4	graue Partikel teils matt schwarz bis blau schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu	95	8	graue Partikel matt schwarz	-
Cu ₂ S+Cu	95	16	graue Partikel matt schwarz, sonst unverändert	REM: intakte Kupferdendriten neben rauen Chalkosinpartikeln Raman: keine Banden (schillernde und leicht matte Partikel), Tenorit (matt schwarze Partikel) XRPD: Djurleit + Kupfer
Cu ₂ S+Cu	95	32	graue Partikel matt schwarz, sonst unverändert	XRPD: Djurleit + Kupfer
Cu ₂ S+Cu (separat)	54	1	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	54	2	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	54	4	graue Partikel teils braun bis rötlich schillernd, sonst unverändert	-

Cu ₂ S+Cu (separat)	54	8	graue Partikel teils matt schwarz bis gelblich schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	54	16	graue Partikel teils matt schwarz bis rötlich schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	54	32	graue Partikel teils matt schwarz, vereinzelt bunt schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	1	unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	2	graue Partikel schwarz bis blau schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	4	graue Partikel teils matt, teils braun bis rötlich schillernd, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	8	graue Partikel meist matt, teils bläulich bis braun schillernd, stark verklumpt, sonst unverändert	-
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	16	graue Partikel matt schwarz bis grau, teils bläulich bis rötlich schillernd, stark verklumpt, sonst unverändert	REM: dendritische und rundliche Kupferpartikel gut erkennbar EDX (Kupfer):
				Cu (at.%) O (at.%)
				Kupferpartikel
				97,78 2,22
				99,64 0,36

				98,86	1,14
				Dendrit	
				98,36	1,64
				99,53	0,47
				98,69	1,04
				Raman: in Chalkosin Pulver: keine Banden (schillernde Partikel), Tenorit (matt schwarze Partikel) in Kupfer Pulver: keine Banden bis minimale Cupritbanden	
Cu ₂ S+Cu (separat)	95	32	graue Partikel matt schwarz bis grau, teils bläulich bis rötlich schillernd, stark verklumpt, sonst unverändert	-	

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden zwischen Dezember 2013 und September 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart und an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart durchgeführt.

Ich versichere hiermit, dass ich alle wissenschaftlichen Leistungen eigenständig erbracht und insbesondere die vorstehende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.