

1	Charakteristika verschiedener Metalle.....	2
1.1	Eisen	2
1.2	Zinn, Blei	4
1.3	Zink.....	4
1.4	Aluminium.....	5
1.5	Kupfer, Messing, Bronze	5
1.6	Platin, Gold, Silber.....	8

1 Charakteristika verschiedener Metalle

Eine visuelle Beurteilung der Korrosionssituation kann durch Farbe, Konsistenz und Ausprägung werkstoffabhängig Schlüsse zu Schadensursachen und nötigen Erhaltungsmaßnahmen ermöglichen.

1.1 Eisen

Durch Verhüttung der Erze werde Eisenwerkstoffe gewonnen. Erze der Eisengewinnung sind u.a.:

- Magnetisenerz Magnetit Fe_3O_4 , Roteisenerz Hämatit Fe_2O_3
- Brauneisenerz Limonit, Nadeleisenerz Goethit, beide FeOOH
- Eisenspat Siderit FeCO_3 , Schwefelkies Pyrit FeS_2
- Ausnahme: Meteoreisen, eine gediegene Eisenlegierung

Das Schlagwort Eisen umfasst verschiedene, historische und moderne, Eisenwerkstoffe. Begriffe der Eisenwerkstoffe:

- **Schweißisen in direkter Erzeugung** bis ins 18. Jh.: teigiges Ausschmelzen des Erzes in Rennöfen ergab die Luppe, ein kohlenstoffarmes, gut schmiedbares Schweißisen; Homogenisierung durch Gärben
- **Schweißisen in indirekter Erzeugung** (Entkohlung notwendig) bis Ende 19. Jh.: die Hochofenentwicklung brachte ab dem Mittelalter höhere Temperaturen, damit kohlenstoffreicheres Roheisen, welches, ursprünglich als Abfall betrachtet, erst nach Entkohlung (das sog. Frischen) schmiedbar wurde – zunächst im Osemundverfahren, Ende 18. Jh. im Puddelverfahren
- **Flußisen/ Flußstahl** seit 2. Hälfte 19. Jh.: Siemens-Martin-Verfahren bzw. Bessemer/Thomas-Verfahren

Heutige lassen sich die Eigenschaften mit der technischen Analytik gezielt durch unterschiedliche Herstellung, Legierung und Wärmebehandlung variieren. Begriffe technischer Eisenwerkstoffe:

- **Stahl** als Eisenlegierung mit unter 2,06% Kohlenstoffgehalt = schmiedbar, härtbar
- **Gusseisen** als Eisenlegierung mit über 2,06 % Kohlenstoffgehalt = nicht schmiedbar, spröde; dabei Grauguss mit hohem Graphitanteil = hart, spröde, bruchempfindlich, im feuchten Erdboden Spongiose-gefährdet; aus der Form stammende Verunreinigungen wie Koks-, Schlacke-, Ascheteilchen können Korrosionsherde bilden.
- Handelsbezeichnung **Edelstahl** für Stahlwerkstoffe geringer Schwefel/Phosphor-Gehalte (technische Definition), im Sprachgebrauch oft synonym für rostbeständigen Edelstahl: die Korrosionsbeständigkeit beruht auf Ausbildung einer dünnen Passivschicht von Legierungsbestandteilen an der Oberfläche; die Korrosionsbeständigkeit ist abhängig von der Auswahl des Stahles, korrekter Verarbeitung und Nachbehandlung und darüber hinaus von der Oberflächenbeschaffenheit; eventuelle Einschlüsse oder Ablagerungen können fortschreitende Korrosion provozieren; ebenso eine Chromverarmung z.B. durch Schweißbehandlungen
- Handelsbezeichnung **Cortenstahl** für wetterfeste Baustähle (Bezeichnung nach CORrosion Resistance [Rostwiderstand] und TENSile strength [Zugfestigkeit]), welche korrosionsbeständige Eigenschaften durch Zugabe von etwas Chrom, Nickel, Kupfer und z.T. etwas Phosphor erhalten: durch Witterungszyklen bilden sich über die Zeit festhaftende Korrosionsprodukte in dichter Sperrschicht unter der Rostschicht.

Eisen und unlegierter Stahl besitzt große Neigung zu Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Typische Korrosionsbilder:

- Schweißisen: gleichmäßiger Flächenrost, Blattschichten/Garbenstruktur, oft Schlackeeinschlüsse – sehr geringer Anteil Kohlenstoff – verhält sich auch bei Alterung zäh.
- Flußisen/ Flußstahl: Flächenrost, Rostpusteln, Rostschollen

- hochlegierter Stahl: tiefnarbig, Lochfraßerscheinungen möglich
- Mulden-/Narbenbild deuten auf Oberflächenstörungen, Heterogenität, Strukturfehler, beschädigte Überzüge, Verunreinigungen oder Ablagerungen und chloridhaltige Anreicherungen
- Kontaktkorrosion typisch für Tauschierungen von eingeschlagenen Edelmetall in Eisenwerkstoff; Spongiose nur bei Gusseisen; Spannungsrißkorrosion, interkristalline Korrosion mit untergeordneter Bedeutung, kann auf hohem Kohlenstoffgehalt deuten

Im Erscheinungsverlauf der verschiedenen Zerfallsstadien:

- Pastellig-ockerfarbener Anflug
- Verdickend zu krustigem Belag
- Ausbildung dunkler Rostplatten
- Aufblähen des Zersetzungsproduktes um ein Vielfaches, Volumenvergrößerung sprengt Fassungen, Überzüge, Konstruktion - Sprengkräfte
- Abblättern
- Prozess erneuert sich

Entstehende Korrosionsprodukte werden allgemein als Rost bezeichnet. Rost ist ein Gemisch verschiedener Eisenhydroxide.

Korrosionsprodukte:

- in Kontakt mit trockenem Sauerstoff Oxidation:
 - o dunkelgraues Eisen(II)-oxid FeO
 - o schwarzer Magnetit Fe_3O_4 (entspricht dem Zunder)
 - o gelbliches Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 (entspricht dem Eisenerz Hämatit, dem „Blutstein“)
- unter Beteiligung von Feuchte
 - o gelbbraunes Limonit FeOOH , kann trocknend zu Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 umwandeln
 - o rotbraunes Eisen(III)-hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$, löslich
- Kritische Feuchte für starke Korrosion liegt bei ca. 60% relativer Luftfeuchte, abhängig jedoch von Luftreinheit, insbesondere Schwefeldioxid (bei Anwesenheit mit Feuchte bildet sich Schwefelsäure) – an sehr reiner Luft kann Rostung bis Sättigungsfeuchte ausbleiben
- Chloride und andere Salzgehalte wirken stark korrosionsförderlich (Meerwasser, Schneeräumung, Salzstreuer, Hautkontakt, saurer Regen)
- Kohlensäuregehalt bildet dagegen kompakte, karbonathaltige Krusten, Phosphate wirken stabilisierend, Kalzium- und Magnesiumgehalte verfestigend auf Rostschichten

1.2 Zinn, Blei

Bei reiner atmosphärischer Alterung bilden Blei und Zinn eine stabile Oberflächenschicht aus (Patina). Beide Metalle wurden häufig auch als Zinn/Blei-Legierung verarbeitet.

Zinn war das Silber des Alltags: Zinngeschirre wie Schalen, Krüge waren Gebrauchsware und wurden mit Scheuerkräutern („Zinnkraut“, Schachtelhalm) und Polierpulver auf Hochglanz poliert, um den Silberglanz zu imitieren.

- Anlauffarben: selten hellfarbener Lüster (nur in ständiger Benutzung bei Hautkontakt, unter Zutritt von Fett, Wachs), meist dunkelgraue, gleichmäßig dicke Graupatinen (kennzeichnet sehr altes Zinn), Lötstellen sind darunter oft nicht zu erkennen
- unter Feuchteeinwirkung rau/krustige Oberfläche, Objekte wirken altersgrau erloschen; bei Krustenbildung können Korrosionen bis in die Tiefe wirken; ab relativer Luftfeuchte 80% bilden sich weißlich-graue Oxidschichten rascher
- Oxidschichten bestehen aus instabilem Zinnoxid Zinn(II)-oxide SnO und stabilem Zinndioxid Zinn(IV)-oxide SnO₂;
- Sulfidhaltige Luft (Zersetzung pflanzlichen oder tierischen Eiweißes) bewirkt graue Flecken, braunschwarze bis violette Zinnsulfide
- Wässrige chloridhaltige Lösungen bewirken schwarze Flecken; in porösen, durchlüfteten Böden tiefgreifende Korrosion durch Chloride, Nitrate, Sulfate (Lokalelementbildung zwischen porösem Zinnoxidfilm SnO/SnO₂ und Grundmetall)
- sog. Zinnpest ist selten (Gitterumwandlung, Zinn zerfällt pulvrig, Pustelbildung an der Oberfläche; nur bei dauerhaften Temperaturen unter 12-13°C) - meist beobachtet sind elektrochemische Korrosion oder korrodierende Lösungen
- Deformation ist weiteres typisches Schadensbild: Zinn rekristallisiert bei Zimmertemperatur

Charakteristisch für Blei

- Anlauffarben: mittlerer Grauton; unpoliert trocken-pastellig-dunkles Grau, poliert/verdichtet feiner transparent-warmgrauer Ton; stärkere Ausbildung rau, matt
- beständige Schutzschichtbildung aus basischem Bleicarbonat Pb(OH)₂·2PbCO₃ (Bleiweißpigment, etwa Weißbleierz Cerussit PbCO₃) aufgrund Kohlendioxidgehalt (trockener Luft), Kohlensäure (Essigdämpfe oder reines kohlen-säurehaltiges Wasser); in weichem Leitungswasser keine Schutzschichtausbildung
- Schwefelsaure Atmosphäre bewirkt Schwefelbleiverbindungen, u.a. grauschwarzes Bleisulfid PbS (entspricht Bleiglanzerz)
- dagegen bietet Bleikorrosion „Bleifraß“ alle Stadien des Zerfalls: zunächst hellgraue Kruste Bleikarbonat und Schwefelblei, fortschreitender Verfall bildet Bleiplaketten, dann Kavernenbildung mit in Hohlräumen weißlichem Pulver - tiefgreifende Zerstörung, Chloride stark fördernd
- Blei ist resistent gegenüber verdünnten Säuren und Laugen sowie gelösten Chloride, Nitrate, Sulfate (Bildung passivierender Salzschrift); kann gegenüber sehr schwachen Säuren dagegen noch empfindlich sein (mikrobielle Zersetzung feuchter Hölzer kann Bleiobjekte angreifen)

1.3 Zink

Zink konnte erst im 18. Jh. gezielt gewonnen werden. Um Messing zu erlangen wurde zuvor der Kupferschmelze das Erzgemenge Galmei zugegeben, in welchem das Zinkerz Zinkspat enthalten ist.

Zink kann an atmosphärischer Luft eine dichte festhaftende dunkelgraue Oxid- bzw. Carbonatschicht als Schutzschicht ausbilden. Bestandteile sind weißes, stabiles Zinkoxid ZnO (Zinkweißpigment) und Zinkcarbonat ZnCO₃ (entspricht Zinkspat), welche auch in komplexen Zusammensetzungen entstehen können (wie Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, dem Zinkerz Zinkblüte).

Zur Bildung einer dichten Schicht ist Kohlendioxid CO_2 notwendig. Bei Mangel an Kohlendioxid oder bei chlorid- bzw. sulfathaltigen Bedingungen wird diese Ausbildung gestört und es entstehen charakteristische locker-voluminöse Schichten schlechter Haftung (sog. Weißrost). Sie haben keine definierte Zusammensetzung, enthalten wenig stabile Zinkoxide oder Zinkcarbonate, dafür vermehrt Zinkhydroxiden und verschiedene andere Produkte.

Interkristalline Korrosion ist an Zinkgussobjekten aufgrund der Gefügeausbildungen häufiger zu beobachten.

1.4 Aluminium

Aluminium ist das jüngste Gebrauchsmetall und konnte erst ab etwa 1825/27 hergestellt werden.

Charakteristisch ist die Ausbildung einer hellgrauen Schutzschicht aus Aluminiumoxid Al_2O_3 . Absichtsvoll erzeugt diese Schutzschicht das technische Verfahren Eloxieren durch Umwandlung der obersten Metallschicht mithilfe einer anodischen Oxidation.

Die Schutzschicht schützt das Aluminium, so lange keine Lücken in dieser Schicht entstehen. Salze, insbesondere Chloride oder Legierungszugaben anderer Metalle zerstören jedoch die Geschlossenheit. Typisches Erscheinungsbild ist dann vornehmlich die Lochfraßkorrosion.

1.5 Kupfer, Messing, Bronze

Typische Objekte können Gebrauchsgeschirre aus Kupfer, Kronleuchter aus Messing, Großplastiken aus Bronze sein. Kupfergeschirr wurde zur Demonstration säuberlicher Haushaltsführung auf Hochglanz poliert, Kronleuchter brachten Licht und Glanz in die dunkle Kirche, antike Bronzen trugen nie mineralisierte Patinen – diese waren zunächst Ergebnis mangelnder Pflege und wurden in antiquarisch-historisch empfindenden Epochen zum Stilmittel umgedeutet.

Die Wahrnehmung der Oberflächen unterlag dem Zeitgeschmack und war im Laufe der Zeit deutlichen Unterschieden unterworfen. Im Unterschied zur absichtsvollen Oberflächengestaltung natürlicher Ausbildung oder künstlicher Färbung, steht die sog. Wilde Patina, welche dicke, oftmals fleckige Verwitterungspatinen auf Außenbronzen oder auch mit Kalk und Bewuchs verbackene Mineralkrusten der Bodenfunde bezeichnet und die plastische Gestalt bis zur Unkenntlichkeit überwuchern können.

Sich altersbedingt ausbildende Verfärbungen und Korrosionsprozesse des Messings und der Bronze sind stark vom Kupferanteil geprägt.

Charakteristisch für Kupfer, Bronze

Anlauffarben des Kupfers:

- zunächst rote Kupferoxide (Cuprit)
- später braunschwarze Kupferoxide (Tenorit);
- unter Feuchteinfluss Ausbildung einer Edelpatina basischer Kupfercarbonate aus grünen, seltener blauen Anteilen (Malachit, Azurit).¹

¹ Nach STAMBOLOV et al: Cuprit: rotes Kupferoxid Cu_2O (Kupfer(I)-oxid, Rotkupfererz), zunächst Schutzschicht bildend, wird jedoch die Schicht zu dick, kommt es zu Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, es entstehen Risse, ein Abblättern lässt Cupritbildung voranschreiten, ein Teil oxidiert mit Luftsauerstoff

- Verwitterungen mit wasserlöslichen Mineralbildungen aus grünen Kupferchloriden (Atacamit) und hochblauen/grünen Kupfersulfaten (Kupfervitriol, Brochantit, Antlerit) sowie Luftverschmutzung stören die Ausbildung der Edelpatina und führen zu inhomogenen Schichten poröser Struktur, welche Feuchtigkeit halten, Ungleichgewichtsverteilungen des Sauerstoffs befördern und damit zerstörende Korrosion bewirken kann.²
- Saurer Regen bewirkt anstelle grüner Kupferkomplexe graue Beläge aus Sulfide, Sulfaten, Karbonaten u.a., abgewandt der berechneten Bereiche entwickelt sich dunkel-grün-graue Patina; es bilden sich schwärzliche Krusten, in denen sich Ruß und Industrieschadstoffe festsetzen.
- zur Sulfidkorrosion (Covellin) gehört die Bildung schwarzer Flecken auf Bronzen.³
- Grünspan bildet sich durch Dämpfe der Essigsäure in feuchter Luft: giftgrünes, wasserlösliches Kupfersalz der Essigsäure $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Kupfer(II)-acetat), aggressiv und korrosionsfördernd.
- Ausdünstungen von Furnier, Hölzern, Klebstoffen verfärben Kupferlegierungen (Dämpfe der Ameisensäure entstehen durch Oxidation enthaltenen Formaldehyds).
- „Bronzkrankheit“ meint eine äußerst aggressive Form der Korrosion und kann alle Kupferlegierungen betreffen: Chloride, Luftfeuchte und Sauerstoffgehalt bewirken einen zyklischen Prozess. Eine relative Feuchte unter 35% kann den Vorgang stoppen, er kommt jedoch wieder in Gang sobald höhere Luftfeuchte vorliegt.⁴

weiter zu Tenorit. Tenorit: braun-schwarzes Kupferoxid CuO (Kupfer-II-oxid), aufgrund von Gleichgewichtsbeziehungen kommt es zu stetiger Neubildung einer Komponente und resultierenden Lösungs- und Abtragungsvorgängen. Bei Regenwassereinfluss bewirkt Kohlendioxidgehalt der Luft Bildung der eigentlichen Patina: einer Schutzschicht aus Malachit: grünes basisches Kupfercarbonat $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ in beständiger Form und Azurit: selteneren blaues basisches Kupfercarbonat $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Kupfererz).

² Durch Schwefeldioxid entstehen Kupfervitriol: hochblaues Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Brochantit: hell bis dunkelgrünes basisches Kupfersulfat $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ sowie Antlerit: grünes basisches Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Chloride im Meerwassersprühnebel bewirken Atacamit: grün basische Kupferchloride $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

³ Schwefelwasserstoffkonzentrationen der Luft bilden Covellin: schwarz, spröde Kupfersulfide CuS (Kupfer(II)-sulfid).

⁴ „Bronzkrankheit“: Bildung Nantocit Kupfer(I)chlorid CuCl bildet mit Wasser H_2O zusammen Salzsäure HCl und Cuprit Cu_2O .

Messing zeigt besondere Empfindlichkeit

- Spannungsrisskorrosion: Messing reagiert empfindlich auf Sulfationen, Nitrate, Nitrite und deren chemische Formen (Ammoniak, Salmiakgeist, Harnstoffe, Stickoxide, Schwefeldioxid, Amine, Ammoniumsalze u.ä.)
- Selektive Korrosion: die „Entzinkung“ des Zinks, welche Kupfer als schwammige Masse zurücklässt; betroffen sind meist Messingsorten mit über 15% Zink.
- Auslösen der Zink-Legierungsbestandteile durch Erhitzen (auch beim Löten), erhitzte Partien verbleiben kupferhaltiger; die Anlaufarben des Messings sind zunächst gelbbraune, stumpfe Brauntöne, kupferne Partien zeigen das braunschwarze Kupferoxid.
- Chlorideinwirkung (Meerwasser, Lötlösungsreste) greifen stark an

Künstliche Patina

Dezenter Abrieb der Partien im Laufe der Zeit bewirkt eine eigne Altersästhetik, so dass zur Nachahmung von Bewitterung und Alterung diverse Rezepte sog. künstlicher Patinierung entstanden (Mittelalter bis heute). Die künstliche ausgebildete Grünpatina ist dabei anhand von Struktur, Schichtdicke und Haftung gegenüber der natürlichen Edelpatina eindeutig nachweisbar.

Unabhängig der Begrifflichkeit bewirkt künstliche Patinierung derweil Korrosionsvorgänge. Einige heutige Auswirkungen lassen sich mit den Rezepten erklären (willkürliche Auswahl):

- Allg. Encyclopädie der Wissenschaften und Künste, 1840: „Ein Theil Salmiak, drei Theile gereinigter Weinstein und sechs Theile Kochsalz miteinander in 12 Theilen heißen Wassers auflösen und mit acht Theilen salpetersaurer Kupferauflösung vermischen – am feuchten Ort einwirken lassen, wiederholt bestreichen – firnissartigen Glanz mit erhitztem Wachs bebürsten“
- Theophilus, 12. Jh., bezieht u.a. Weinstein und Urin (Harnstoff) ein
- Moderne Grünpatinen nutzen u.a. Salmiaksalz und Hirschhornsalz (Ammoniumhydrogencarbonat), am besten würden Sulfat- und Nitratpatinen funktionieren

1.6 Platin, Gold, Silber

Platin wird nur von starken Oxidationsmittel wie Königswasser, Chlor, Fluor und höheren Temperaturen angegriffen. Gold und Silber zeigen charakteristische Verfärbungen, bilden jedoch keine Krusten – ausgenommen Bodenfunde und Verkrustung der kupfernen Legierungsbestandteile.

Gold selbst wird nur von starken Oxidationsmittel wie Königswasser oder Chloriden angegriffen. Jedoch wurde es nie unlegiert verarbeitet und die Legierungsbestandteile sind korrosionsanfällig:

- Anlauffärbungen des Goldes oder einer Vergoldung: rotbraun bis dunkelbraun, dünn
- Verfärbend wirken längerer Hautkontakt oder Einwirkung von Chloriden, Schwefel (Oxid- und Sulfidbeläge der Kupfer- oder Silberbeimengungen)
- Gold/Silber-Legierungen über 37,7% Goldgehalt oder Gold/Kupfer-Legierungen über 75% Goldgehalt zeigen sich resistenter
- Aufreißen und Zerfall des Gefüges kann aus Behandlungen zur farblichen Verbesserung rühren (historisch sog. Mise-en-couleur-Behandlungen)
- Seltener sind Härtings- und Versprödungsrisse durch Ausschmieden von Goldlegierungen ohne Zwischenabschrecken verursacht (es entstehen harte Mischkristallphasen AuCu)

Silber wird von oxidierenden Säuren (Salpetersäure) angegriffen und gelöst.

- Anlauffärbungen des Silbers: zunächst Goldtöne über bräunlich, dunkelgrau bis tiefschwarz
- Beschleunigend wirken Handschweiß, Küchendünste, Industrieabgase, Ammoniakgehalte der Luft (Silberoxid, Silbersulfid, kupferhaltige Legierungen auch Kupfer(I)-oxid, Kupfersulfid)
- Silber/Kupfer-Legierung mit 80% Silbergehalt zeigt sich am anlaufbeständigsten
- Schwärzungen des Silbers verursachen Schwefelverbindungen (Silbersulfide; künstliche Silberfärbung mit Schwefelleber) - absichtsvoll bereits bei Plinius zu Zeiten der Antike erwähnt: Silber schwarz färben durch das Gelb eines hartgekochten Eies (aus schwefelhaltigen Aminosäuren der Proteine entsteht Schwefelwasserstoff)
- Eine dicke weiß-grünliche Korrosionsschicht zeigt Einwirkung von Chloriden: wässrige chloridhaltige Lösungen greifen Silber und Silber/Kupfer-Legierungen stark an
- Interkristalline Korrosion tritt bei Silberlegierungen häufiger auf aufgrund von Entmischungerscheinungen der Mischkristalle

Achtung Glühbehandlung und Tauchbäder bei Silber- und vergoldeten Silberobjekten:

- Glühbehandlung kann eine feuervergoldete Oberfläche zerstören!
- Beizbehandlung zur Entfernung einer Oxidschicht hinterlässt denaturiertes Feinschicht
- Tauchbadbehandlung kann grau angelaufenes Objekt hinterlassen
- Oberflächenpolitur zur Entfernung von Verfärbungen kann ungewollte Oberflächenschichten bewirken: tiefliegende kupferhaltige Schichten können bei Abrieb zum Vorschein kommen