

MEĎ V ZELENEJ

Vrchné časti mnohých našich kostolov a veží, tzv. helmice, majú pekné zelené sfarbenie. Na niektorých túto zelenú farbu strieda menej vábna hnedá alebo dokonca čierna. V prípade, že ich celý povrch má rovnomerné zelené sfarbenie, môžeme získať dojem, že ide o farbu. Zväčša sú to však vrchné korózne vrstvy na medených plechoch.

Najbežnejším typom korózie, s ktorou sa stretávame na každom kroku, je korózia železa. Tá takmer vždy vedie k hrdzi, ktorú tvorí hydratovaná forma oxidu železitého ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), resp. oxido-hydroxid železa – $\text{FeO}(\text{OH})$. Hrdza má spravidla žltohnedé alebo červenohnedé sfarbenie. Ako je teda možné, že korózia medi vedie k takým odlišným farbám?

JEDNODUCHÉ VYSVETLENIE

Korózia medi nesmeruje k takmer rovnakému produktu tak ako pri železe, ale k niekoľkým. Niektoré z nich sú totožné bez ohľadu na prostredie, ktorému je meď vystavená, a niektoré sú výsledkom jeho variability. Vzduch v rôznych častiach sveta môže obsahovať rôzne látky v stopových množstvách a prirodzene aj v rôznych koncentráciách. Tie sa navyše menia aj v čase. Bolo by naivné sa domnievať, že boli rovnaké počas niekoľkých storočí existencie starých stavieb, ale aj v oveľa kratšom horizonte niekoľkých rokov.

Napríklad na Slovensku, ale tiež v iných európskych krajinách, došlo iba v tomto storočí k výraznému zlepšeniu čistoty vzduchu v dôsledku obmedzovania priemyselných a komunálnych exhalátov. Ak sa v súčasnosti prechádzame napríklad po uliciach krásnych banských miest, už málokomu asi napadne, že žiť v nich bolo v čase intenzívnej banskej a hutníckej činnosti veľmi nepríjemné pre vysokú koncentráciu rôznych exhalátov. Z nich asi najintenzívnejšie zapáchal oxid siričitý vznikajúci pri spracovaní sulfidických rúd, z ktorých sa vyrába aj meď.

PALETA LÁTKOK

Korózia medi je pomerne široká téma, no ak sa sústredíme iba na koróziu medených strešných krytín, tak sa výrazne zužuje. Vo všeobecnosti koróziu medi urýchľujú amoniak (NH_3), chlór, oxidy síry, vodné roztoky chloridu sodného a niektoré látky s oxidačnými účinkami vrátane kyselín a ozónu. Paleta týchto látok sa rozširuje o ďalšie v dôsledku prvotnej oxidácie medi kyslíkom.

Ako prvý výsledok korózie medi vo vzdušnej atmosfére je vznik tenkej čiernej vrstvy oxidu medného (Cu_2O). Tento oxid sa v prírode nachádza vo forme minerálu kuprit, ktorý je červený. Táto vrstva má zvyčajne hrúbku 10 až 15 μm a je pomerne kompaktná, čím zabraňuje postupu ďalšej korózie. Naopak, jej povrch je skôr pórovitý s veľkým merným povrchom. Tým sa zvyšuje rýchlosť interakcie tejto vrstvy s vodou a so stopovými zložkami vzduchu, ktoré sú v nej rozpustené. Oxidáciou vrstvy sa vytvára aj čierny oxid mednatý a najmä vrstva, ktorej chemické zloženie vyjadruje vzorec $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ prislúchajúci minerálu brochantit. Tiež môže byť v menšej miere zastúpený jeho hydrát $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. V prírode je to veľmi zriedkavý minerál posnjakit, pričom táto vrstva je už zelená. Jej hrúbka sa môže



Medená strecha jednej zo starších obytných budov v Bratislave



Medená kupola bratislavskej Hlavnej pošty. Budova je zo začiatku 20. storočia.

pohybovať od niekoľkých jednotiek až po desiatky mikrometrov. Aj od nej závisí sýtosť koróznej vrstvy, teda patiny.

Síra v brochantite má primárny pôvod predovšetkým v oxide siričitom (SO_2). Jeho zdrojov je mnoho. Predovšetkým ho vytvárajú spaľovanie fosílnych palív, požiare, metalurgická výroba a taktiež je výsledkom vulkanickej činnosti. V malej miere dochádza vo vzduchu aj k oxidácii oxidu siričitého na oxid sírový. V oboch prípadoch koróziu spôsobujú najmä kyslé dažde, čo sú zriedené roztoky kyselín vznikajúcich z týchto látok a menej aj z oxidov dusíka.



Obnovená strecha Michalskej veže v Bratislave je pokrytá novým medeným plechom s umelo vytvorenými koróznymi vrstvami medi. Vnútorne sú z oxidov medi, vonkajšia zelená je z brochantitu. Podobne bola reštaurovaná aj strecha Dómu sv. Martina (vpravo).



V PRÍMORSKÝCH OBLASTIACH

Na rozdiel od vnútrozemských oblastí vzduch v prímorských oblastiach obsahuje zložky morskej soli, v ktorej hlavnou je chlorid sodný (NaCl). Medené povrchy s ním dochádzajú do styku vo forme roztoku v kvapôčkach aerosólov. Preto v týchto oblastiach korodujú inak. Vrstva *vnútrozemského* brochantitu je nahradzovaná vrstvou, ktorej zloženie vyjadruje vzorec $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Ten prislúcha minerálu atacamit a jeho trom polymorfným modifikáciám – botallackitu, klinoatacamitu a paratacamitu. Všetky sú zelené, prípadne modrozelené. Najčastejším koróznym minerálom je atacamit. Už bez ohľadu na to, v akých oblastiach ku korózii medi dochádza, často sa dajú v medenej patine dokázať aj malé množstvá zeleného malachitu. Ten vzniká v dôsledku priamej oxidácie medi za spoluúčasti vzdušného oxidu uhličitého, ktorý je vo vzduchu prítomný vždy.

PREČO PRAVE MEĎ

Pri pohľade na strechy budov historických častí našich miest z vtáčej perspektívy vidíme, že prevažujúcu červenú farbu strešných škridiel často ozvlášťujú práve zelené strechy. Tie jasne poukazujú na to, že sú vyrobené z medených plechov. Otázka je, prečo sa na týchto strechách používala meď a nie iný kov. Táto otázka je namieste v súvislosti s predchádzajúcimi informáciami o korózii medi, ale zároveň súvisí aj s tým, že cena medi bola vždy vysoká.

Dôvodov využívania medených plechov je niekoľko. Najskôr si však treba uvedomiť, že na rozdiel od súčasnosti, keď máme k dispozícii množstvo relatívne lacných strešných krytín, v minulosti to tak nebolo. Nebolo si veľmi z čoho vybrať. Využívali sa predovšetkým horľavá slama, drevené šindle a nehorľavé keramické škridly. Vo výrazne menšej miere sa u nás používali aj ploché doštičky z bridlice. Nevýhodou škridiel je, že sú ťažké. Preto je pre ne nutný masívny krov. Navyše z nich nemožno vytvárať oblé tvary kostolných a vežových helmíc. Za zmienku stojí,



Reštaurovaná plastika sv. Michala archanjela bojujúceho s drakom na hrote Michalskej veže. Jej obnova bola ukončená v roku 2023. Zahrmovala najmä nahradenie jej chýbajúcich častí, zacelenie dier po projektiloch strelných zbraní, odstránenie starej koróznej vrstvy a chemickú pasiváciu povrchu a nakoniec pokrytie plátkami 23,5-karátového zlata.

že šindľové kupoly, ktoré poznáme z našich drevených kostolíkov, boli pre veľké kostoly neprijateľné z dôvodu vysokého požiarného rizika. Preto sú záčne veľké drevené kostoly s drevenou strechou, ako je napríklad evanjelický artikulárny kostol pri Svätom Kríži.

ĎALŠIE VÝHODY

Výhod medi, ktoré kompenzovali jej vysokú cenu, je niekoľko. Ako mäkký kov je tvárna, takže z nej možno klampiarsky vytvárať zaoblené tvary z menších dielov, ktoré sa dajú spojiť napríklad spájkovaním. Práve v tomto prípade sa ukázalo, že jej historicky najväčšiu



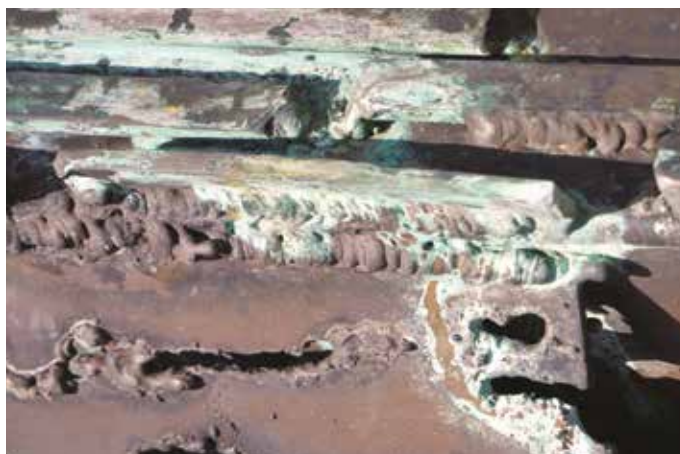
Často sú z medi aj odkvapové rúry. Prezrádza ich zelená patina.

nevýhodu, nízku pevnosť, ktorú sa podarilo prekonať až v jej zliatine bronz, dokázali ľudia dobre využiť.

Meď je nehorľavá, čím sa výrazne znížilo riziko požiaru, a má ešte jednu nespochybniteľnú výhodu, ktorá hrá významnú úlohu do súčasnosti. Je to jej vysoká estetická hodnota ako v jej neskorodovanom, tak často aj skorodovanom stave. Na tomto mieste je dobré pripomenúť, že helmice sakrálnych a iných podobných stavieb sú ich najatraktívnejšími a zďaleka najviditeľnejšími ozdobami. Preto sa pri ich stavbe často nešetrilo ani v časoch, keď už za ne bola lacnejšia náhrada. Ďalšou významnou vlastnosťou medených strešných krytín je ich trvanlivosť. Tá súvisí so spomenutou prvotnou koróznou vrstvou, ktorá chráni jej povrch pred postupom ďalšej korózie. Pri tom vidíme zásadný rozdiel v porovnaní



Časť bronzovej skulptúry s názvom Prvá poštová schránka na Poštovej ulici v Bratislave od akademického sochára Ladislava Saba. Na nej vidno, že patina sa prednostne tvorí na miestach, kde sa najdlhšie udrží voda.



Medená patina na Pamätníku holokaustu v Bratislave od sochára Milana Lukáča



Medený valček. Jeho horná časť je bez koróznej vrstvy, nižšie je povrch pokrytý vrstvou oxidu medného a jeho spodná časť je v dôsledku korózie vodným roztokom chloridu sodného navyše pokrytá aj vrstvou atacamitu a kryštálkami halitu.

s devastačnou koróziou železa a jeho zliatin spôsobenou tým, že hrdza má pórovitú štruktúru zadržujúcu vodu, čím sa výrazne predlžuje jej kontakt s neskorožovaným železným povrchom. Pórovitá štruktúra hrdze navyše spôsobuje jej odlupovanie. Diskvalifikáciu železných plechov pre strešné krytiny boli v minulosti najmä chýbajúce metódy ich antikoróznej ochrany.

Trvanlivosť medených striech je rôzna. V optimálnom prípade môžu vydržať bez vážneho poškodenia aj niekoľko storočí, ale všeobecne sa odhaduje na 60 až 100 rokov bez údržby. Tieto strechy ako najvyššie časti donedávna aj najvyšších budov miest sú vystavené extrémnym poveternostným podmienkam. Najmä silný vietor, zmeny teplôt a zásahy bleskami majú za následok vznik mikrotrhlín, ktoré majú tendenciu neustále sa zväčšovať a tak znižovať životnosť medenej krytiny.

AKO RÝCHLO KORODUJE

Povrch neskorožovanej medi má oranžovočervenú farbu. Nemáme veľa príležitostí ju vidieť, pretože už v priebehu niekoľkých dní až týždňov dostáva v dôsledku korózie hnedé sfarbenie. To postupne tmavne až nakoniec nadobudne hnedočiernu až čiernu farbu. Zelená patina sa objavuje spravidla po desiatich až tridsiatich rokoch, no rozdiely v rýchlosti korózie sa môžu veľmi líšiť jednak v závislosti od chemických a iných charakteristík okolitého prostredia, ale aj od vlastností a čistoty medi, ktorá sa v priebehu storočí výrazne menila, aj v závislosti od jej pôvodu. Ešte väčšie rozdiely pri korózii medi sú v rôznych zliatinách, predovšetkým bronzov, ktorých zloženie sa pohybuje v širokom rozsahu.

HISTÓRIA KRYTÍN

Z kovových strešných krytín sa v minulosti používali hlavne medené a olovené. Naj-



Busta Antona Bernoláka. Vidno, že zelená farba medenej patiny sfarbuje aj kamenný podstavec. Keďže ani jeden z minerálov patiny nie je rozpustný vo vode, sfarbenie podstavca spôsobujú jej malé uvoľnené kryštálky.

staršia známa medená je približne z roku 155 pred n. l. Bola na chráme Lohamapaya na Srí Lanke a podľa rôznych informácií ju tvorili medené alebo bronzové platničky. Približne v roku 27 pred n. l. Rimania osadili medenú strechu na Panteóne. Širšie sa začala meď využívať na strechách až oveľa neskôr. Najstaršie európske stavby s medenými strechami sú kostoly zo 14. storočia. Najstaršia bola na Katedrále Panny Márie v nemeckom Hildesheime z roku 1280, ktorá má doteraz



Medená vežička na historickej budove Lekárne u Salvatora v Bratislave. Podobne ako inde aj na nej vidno nerovnomerný progres korózie medi.

zrekonštruovanú pôvodnú strechu. Krásny renesančný hrad Kronborg v Dánsku mal medené strešné časti inštalované v roku 1585.

Meď ako strešná krytina mala v minulosti dve kovové konkurencie. Prvou bolo olovo, ktoré sa často používalo najmä v stredovekom Anglicku na strechách a kupolách kostolov a katedrál. Najvýznamnejšou a asi aj najkrajšou stavbou so strešnou krytinou z olova bola anglikánska katedrála v meste Exeter v juhozápadnom Anglicku z konca 14. storočia. Druhým kovom bol zinok, používaný najmä v 18. a 19. storočí v Nemecku. Olovo sa používa ako materiál pre strešné krytiny v obmedzenom rozsahu vo Veľkej Británii doteraz. Zinok sa využíva celosvetovo, no predovšetkým ako antikorózna ochrana železných výrobkov vrátane strešných plechov.



Nová hnedá medená strecha Slovenskej filharmónie v Bratislave. Jej transparentná antikorózna ochrana zabráni jej pokrytiu zelenou patinou.



Barokový palác Belvédér vo Viedni, foto Pixabay



Kostol Temppeliaukio v Helsinkách, foto Unsplash/Hendrik Morkel

NOVÁ PODOBA

Korózia starých medených plechov môže niekedy nadobudnúť taký stupeň, že nezostáva nič iné, ako ich vymeniť. Pri ich obnove všeobecne platí pravidlo, že nová podoba by sa nemala zásadne odlišovať od pôvodného, teda koróziou pozmeneného stavu. To znamená, že ich sfarbenie by malo napodobniť sfarbenie koróznej vrstvy. To sa môže urobiť aj vhodným náterom. Inou, zaujímavejšou možnosťou je výmena za plech s umelo vytvorenou koróznou vrstvou. Keďže dopyt po výmene medených striech je veľký, takéto plechy sa stali v súčasnosti už bežne dostupným komerčným produktom. Tieto vrstvy sa získavajú elektrochemickou cestou a tvoria ich tie isté zelené mikrokryštalické minerály ako v prirodzene vytvorenej patine.

Tento postup bol zvolený aj pri obnove Michalskej veže v Bratislave, ktorú ukončili v roku 2023. Veža zo 14. storočia bola viackrát prestavaná a súčasnú barokovú strechu získala v roku 1758. Od pôvodného zámeru zachrániť jej pôvodnú helmicu sa upustilo pre značný stupeň jej poškodenia. Tá bola zhotovená z plechov z 18. a 19. storočia, v ktorých bola použitá meď s menším obsahom olova. Nový medený plech pokryli základnou vrstvou oxidu meďného, oxidu meďnatého a zelenou vrstvou brochantitovej patiny. Jej hrúbka sa pohybovala medzi 5 až 50 µm.

V podobne zlom stave bola aj medená plastika sv. Michala archanjela bojujúceho s drakom na hrote veže. Tá bola inštalovaná pri ukončení prestavby veže v roku 1758 a renovovaná v rokoch 1812 a 1845. Okrem rôznych opráv zahrnujúcich napríklad nahradenie chýbajúcich častí a zacelenie dier po projektiloch strelných zbraní bola po odstránení koróznej vrstvy a chemickej pasivácii povrchu pokrytá plátkami takmer čistého zlata.

KORÓZIA BRONZU

Druhé najčastejšie objekty so zelenou patinou sú rôzne skulptúry, pamätníky a zbrane (napr. delá) z bronzu. Bronz je súhrnný názov pre skupinu zliatin. Historické bronzы obsahujú meď, cín, olovo a niektoré ďalšie prvky, napríklad jedovatý arzén v arzenovom bronzе. Napriek variabilnému zloženiu je ich zelená

patina zvyčajne tvorená rovnakými látkami ako pri čistej medi. Hrúbka a sfarbenie tejto patiny sa však môžu výrazne líšiť.

Je zaujímavé, že farba patiny sa stala časom takou atraktívnou, že v súčasnosti ňou umelci zámerne okrášľujú svoje umelecké diela z medi a bronzu. Používajú na to štandardné postupy s využitím rôznych chemikálií. Na túto možnosť prišli aj falšovatelia starých umeleckých diel. Väčšinou sa dá takýto falzifikát odhaliť, pretože vlastnosti napríklad 300-ročnej a niekoľkodňovej patiny sú rôzne. No vyžaduje to použitie niekoľkých sofistikovaných metód.

NAJKRAJŠIE OBJEKTY

Objektívny poradovník najkrajších medených striech zostaviť nemožno. Dajú sa však vybrať tie, ktoré pútajú pozornosť na prvý pohľad. Patrí k nim napríklad obrovský barokový palác Belvédér vo Viedni. Má zelenú strechu, ktorá bola navrhnutá tak, aby pripomínala stany osmanských vojsk. Tiež sem môžeme zaradiť obrovskú zelenú kupolu najväčšieho kostola v Berlíne, Berlínskej katedrály z roku 1905. V USA je to radnica v Minneapolisе z roku 1888 s obrovskou šikmou zelenou strechou. Ďalšou je rotunda z roku 1826 v areáli Univerzity vo Virgínii, ktorá bola navrhnutá Thomasom Jeffersonom, tretím prezidentom Spojených štátov amerických. Návrh budovy s veľkou klenutou strechou bol inšpirovaný Panteónom v Ríme. Strecha mala do roku 2013 hnedú medenú farbu bez zelenej patiny, v tomto roku ju prekryli bielym náterom.

K moderným stavbám patrí tzv. skalný kostol v Helsinkách (kostol Temppeliaukio). Staval sa s prestávkami tridsať rokov a dokončili ho v roku 1969. Je vyhlbený priamo do skaly a jeho kupola a galéria sú obložené nepatinovanou hnedou meďou. Kultúrne centrum Millennium Center vo Walese vo Veľkej Británii nemá síce strechu z medi, ale z antikorovej ocele. Jeho bočné steny sú však z hnedých medených platničiek. Je to taktiež pozoruhodná medená stavba.

Asi najväčší objekt so zelenou meďou nie je strecha, ale Socha slobody v New Yorku. Stojí na masívnom podstavci na ostrove Liberty Island od roku 1886. Samotná socha má výšku 46 metrov a tvoria ju medené pláty s celkovou

hmotnosťou 31 ton, pripevnené ku kovovej konštrukcii. Aj keď jej autorom bol francúzsky sochár Frédéric Auguste Bartholdi, je vnímaná predovšetkým ako druhé najznámejšie konštrukčné dielo Gustava Eiffela. Pôvodná hnedá farba sochy sa výrazne nezmenila ani na záberoch z roku 1900, takže postupne začala ozelenievať až neskôr. Je zaujímavé, že túto sochu stojacu takmer vo vode skrášľuje atacamit, teda minerál z púšte Atacama, jednej z najsuchších oblastí na Zemi. Vzniká totiž v aridných slaných oblastiach.

Text a foto prof. Ing. Karol Jesenák, CSc.

Dovoľujem si úprimne poďakovať Ing. Jánovi Kresanovi za poskytnutie informácií o obnove Michalskej veže v Bratislave.



Socha slobody v New Yorku, foto Pixabay