



EFEITO DE TRATAMENTO TÉRMICO NA CORROSÃO DE PATRIMÔNIO CULTURAL EM BRONZE QUATERNÁRIO

TORRES, H^(a).; FALCADE, T.^(b)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^(a) heron.torres@ufrgs.br, ^(b) tiagofalcade@ufrgs.br

RESUMO

Os monumentos representam a história e o pensamento de uma sociedade em determinada época. Sua corrosão resulta em perda estética significativa, comprometendo a mensagem artística. Portanto, é essencial preservar essas obras de valor inestimável para que cumpram seu papel social. Isso requer uma compreensão clara do comportamento do bronze quaternário frente à corrosão e da caracterização da superfície corroída. Este estudo examina os efeitos da têmpera e recozimento na corrosão da liga C83600, a caracterização da superfície corroída e dos produtos de corrosão. Ensaios de polarização em solução de chuva ácida sintética concentrada, ataque metalográfico e caracterização por microscopia e Raman foram realizados. Verificou-se corrosão preferencial dos glóbulos de chumbo e precipitados de zinco, com formação de produtos sulfurados. Foram identificadas diferenças significativas entre as regiões α e interdendrítica $\alpha+\delta$, com prevalência de óxidos de Sn poroso, associado à manutenção de um processo corrosivo cíclico, como a doença do bronze.

Palavras-chave: bronze quaternário, patrimônio histórico, corrosão, tratamento térmico.

INTRODUÇÃO

Estátuas e monumentos fazem parte do patrimônio histórico de uma sociedade. São evidências tangíveis da história e cultura pregressa de um povo, servindo de inspiração e contexto para as atuais e novas gerações. Nesse contexto, destacam-se as obras expostas ao ar livre, como em praças e avenidas, transmitindo sua mensagem, inevitavelmente, a muitos transeuntes todos os dias. Diferentemente das obras confinadas em ambientes controlados, como museus, as obras expostas sofrem considerável degradação ao longo do tempo, afetando gradativamente sua forma, identidade e significado, distorcendo a mensagem original do artista. Tendo em vista seu relevante papel social e a vulnerabilidade de seu valor estético frente à corrosão, a preservação desses artefatos é de fundamental importância (1).

Dentre as ligas mais comumente utilizadas na criação de obras de arte expostas, encontra-se o bronze quaternário, com teores em torno de 5% de estanho, chumbo e zinco em uma matriz de cobre, com utilização histórica tanto em obras já consagradas, bem como obras atuais. Essa liga apresenta microsegregação de estanho, com o núcleo das dendritas mais rico em Cu e exterior e espaço interdendrítico mais rico em Sn. Observa-se também a precipitação de glóbulos de Pb nos espaços interdendríticos, e em menor quantidade, precipitados de Zn, eventualmente associados aos anteriores. A escolha de chumbo como componente de liga, apesar da toxicidade e dano ambiental, se dá pelo aumento da fluidez da liga líquida e melhora na fundibilidade, onde há preenchimento adequado do molde em gesso, principalmente na técnica de cera perdida, que permite boa resolução de detalhes e entrâncias na peça.

A corrosão atmosférica do bronze está associada a uma miríade de fatores externos como chuva, deposição de micro partículas sólidas, aerosol marítimo e industrial, mas também internos como as condições da superfície pós lixiviação metálica e represamento de umidade e íons agressivos como cloretos e sulfatos, determinantes para a manutenção de corrosão contínua, como por exemplo, a doença do bronze (2). Desta forma, faz-se necessário examinar e caracterizar a superfície atacada, a fim de entender o avançada corrosão instaurada, bem como alicerçar estudos aplicados como desenvolvimento de inibidores e revestimentos. Neste contexto, este trabalho tem por finalidade caracterizar a superfície atacada e os

produtos de corrosão produzidos, além de comparar tratamento térmico de recozimento e têmpera no comportamento frente à corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas chapas em bronze quaternário, liga C83600, com concentração 5% (em massa) de Sn, Zn e Pb em uma matriz de cobre, cortadas em formato circular com 2,5 cm de diâmetro, com preparo superficial em lixas até granulometria #2000 e posterior polimento com suspensão de alumina 1 μm . Os tratamentos térmicos foram realizados na temperatura de 873 K (600 °C), definida como metade da temperatura de fusão da liga, por oito horas. As amostras recozidas foram arrefecidas lentamente dentro do forno, com rampa de arrefecimento decaindo de 50 °C a cada meia hora após as oito horas de tratamento, até 200 °C, onde o forno foi desligado. Para a têmpera, logo após as oito horas de tratamento, as amostras foram submergidas em água para rápido arrefecimento.

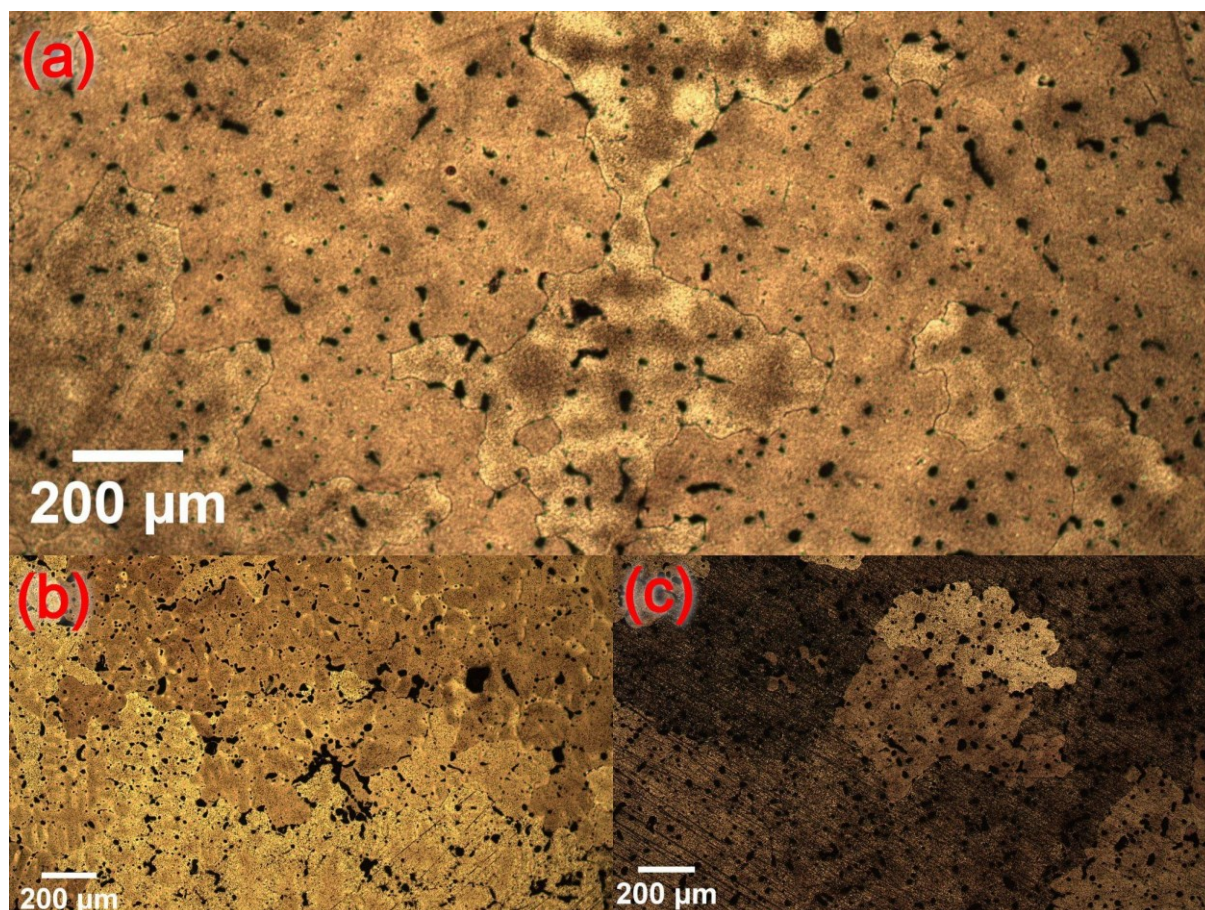
Testes eletroquímicos foram realizados em potenciostato Metrohm Autolab, utilizando um contra eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl 3,5 mol/L. A solução de chuva ácida sintética foi produzida conforme (3), porém com concentração 100x maior.

As imagens por microscopia óptica foram realizadas em microscópio Zeiss Scope.A1. As medidas de espectroscopia RAMAN foram realizadas em microscópio Raman confocal HORIBA com laser de 532 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos térmicos têm por finalidade produzir reabsorção do Sn micossegregado, redução da área intergranular e possivelmente impactar no comportamento frente à corrosão. Foi realizado ataque metalográfico (Fig. 1) das amostras tratadas segundo (3), com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e FeCl_3 . Como esperado, verifica-se maior tamanho de grão no tratamento por recozimento e consequentemente maior homogeneidade na superfície, ao contrário da amostra temperada, com grãos menores em maior quantidade. Os glóbulos de Pb, insolúveis na matriz, distribuem-se nas regiões interdendríticas e de contorno de grão.

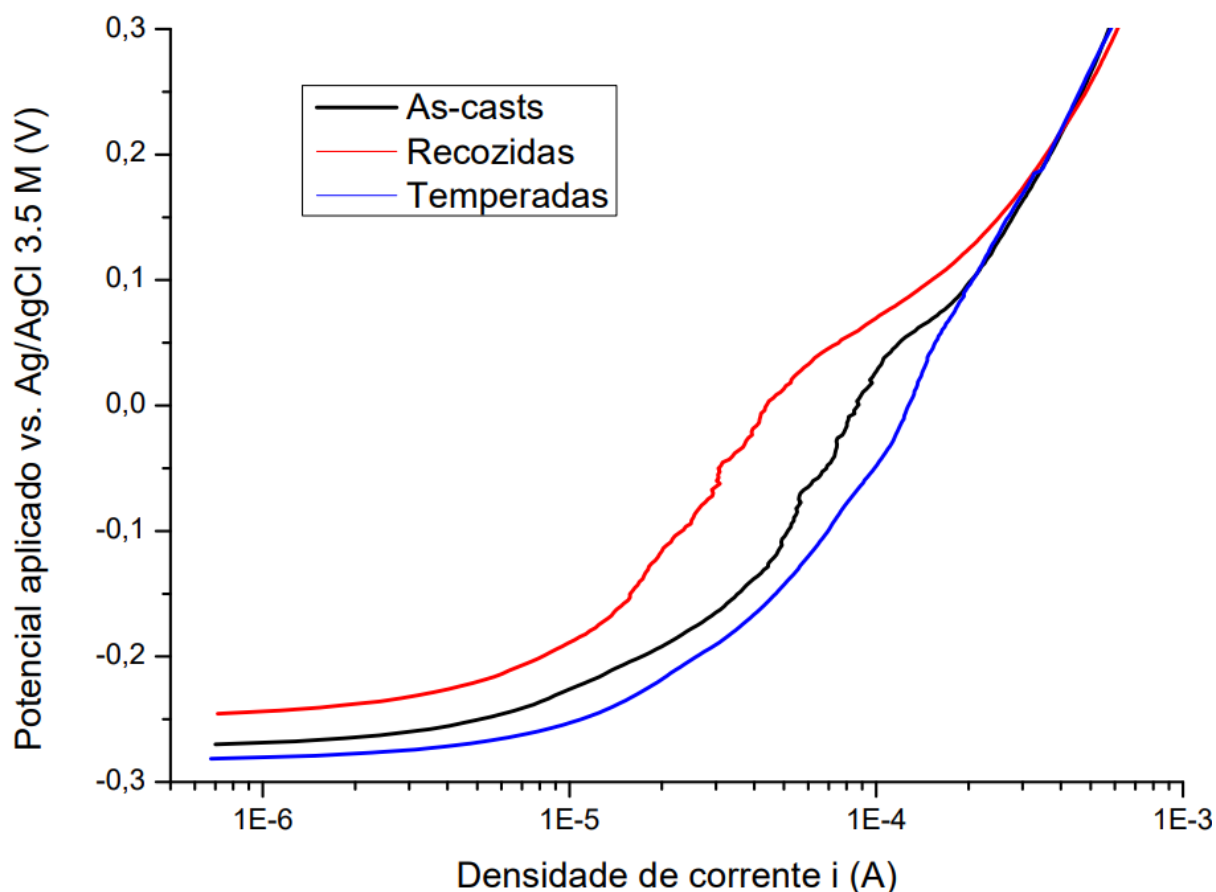
Figura 1. Ataque metalográfico em (a) *as-cast*, (b) recozida e (c) temperada.
Microscopia óptica, aumento de 5x.



A distribuição dos glóbulos de Pb parece ser mais fracionada em ambos os tratamentos em comparação ao controle, que mostra algumas zonas de coalescência. Os precipitados de Pb e Zn têm papel importante no comportamento frente à corrosão, pois são corroídos preferencialmente nas etapas iniciais de exposição, sendo associados a ânodos de sacrifício locais (4).

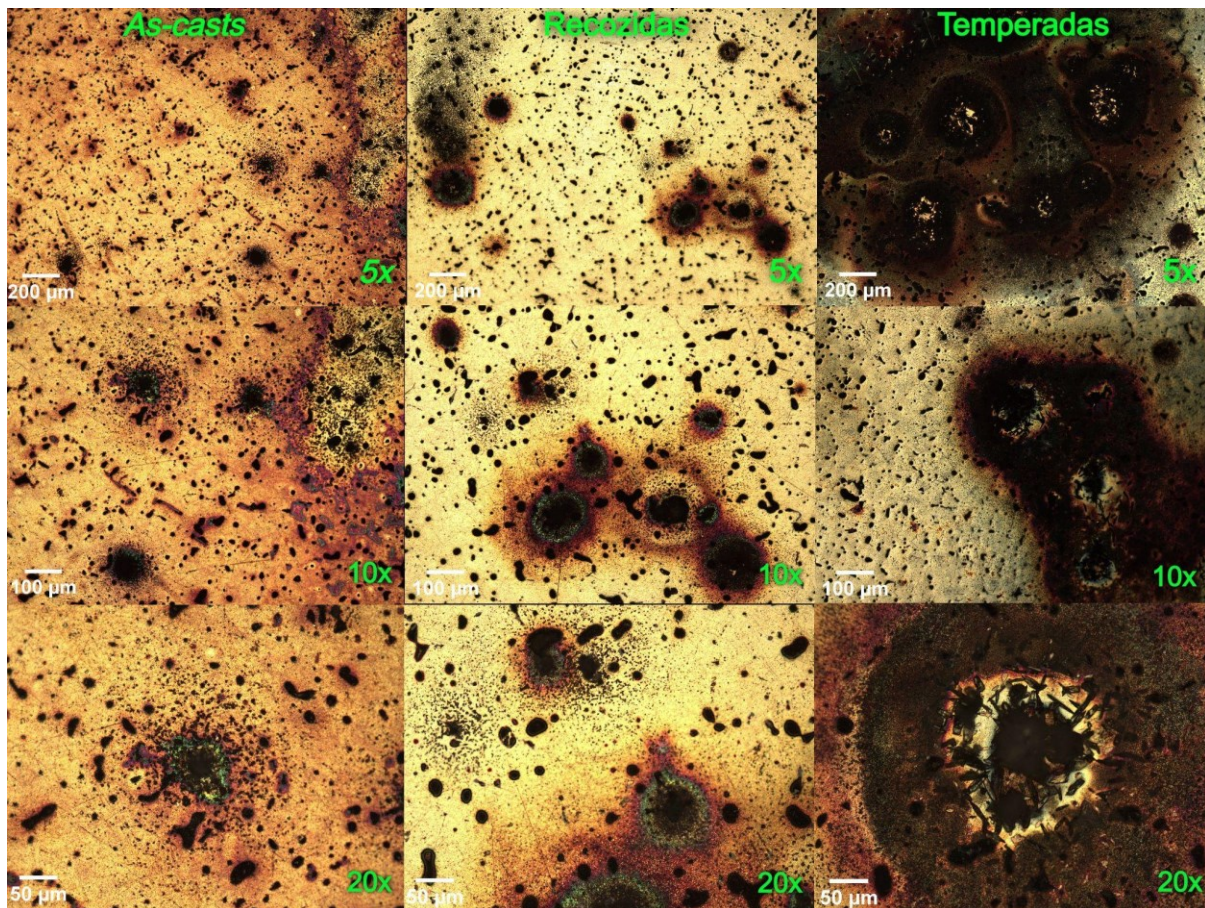
A fim de verificar a cinética do processo corrosivo, foi realizado teste de polarização potenciodinâmica das amostras em meio de chuva ácida concentrada em 100 vezes. Para sobrepotencial intermediário acima do OCP, as amostras apresentaram correntes com diferenças discretas mas consistentes, ensejando menor atividade para amostras recozidas e maior para amostras temperadas em relação ao controle, como revela a Figura 2.

Figura 2. Polarização potenciodinâmica em solução de chuva ácida sintética x100



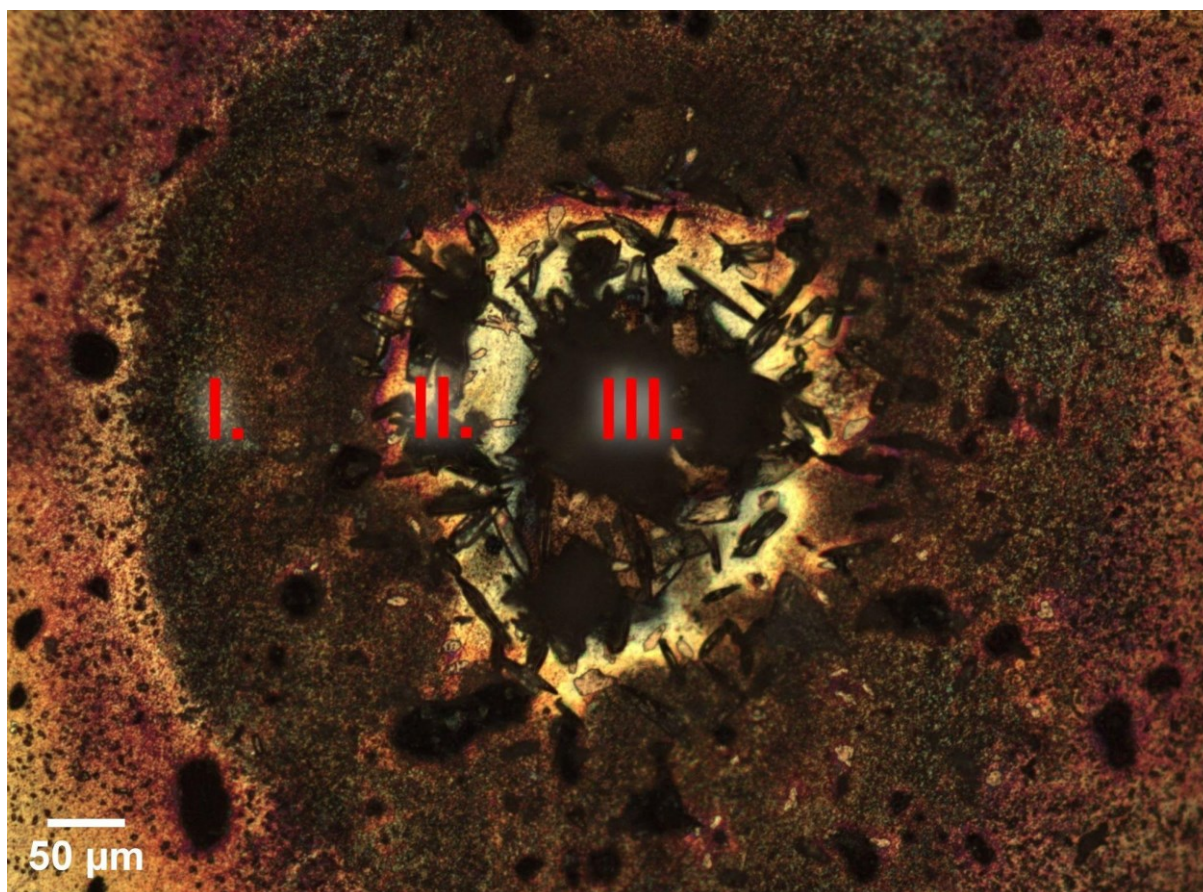
As amostras recozidas também apresentaram apreciável dispersão nas duplicatas, sugerindo variabilidade na superfície, que não foram observados por microscopia. A diferença pode ser explicada pela efetiva reabsorção do Sn microsegregado, resultando em superfícies menos reprodutíveis, enquanto a têmpera aumenta a segregação e a área interdendrítica, bem como contornos de grão, aumentando a relação entre áreas catódicas/anódicas, como sugerido por (2) e (6). As zonas de contorno de grão e interdendríticas são propostas como catódicas em relação às dendríticas e os precipitados insolúveis, frente à chuva ácida. As amostras submetidas à polarização foram inspecionadas por microscopia óptica (fig. 3). A corrosão observada nas amostras *as-cast* e recozidas foi semelhante, com ataque imediato dos glóbulos de chumbo, com exceção da dispersão de produtos de corrosão negros, que foi intensificada nas amostras recozidas. Foram observados pontos de corrosão mais intensa (crateras) nas três amostras, com produtos de corrosão depositados em torno, sendo mais severos nas amostras temperadas, com distribuição agrupada, maior largura e de forte deposição de produtos no seu exterior.

Figura 3. Microscopia óptica das amostras após polarização anódica, amostras as-cast, recozidas e temperadas, em aumentos de 5x, 10x e 20x.



A fim de identificar os produtos de corrosão formados, foi realizado análise por espectroscopia RAMAN de diferentes pontos nas crateras observadas. A figura 4 identifica os principais pontos lidos, a saber: I. borda; II. região aureolar; III. Interior.

Figura 4. Microscopia de ponto de corrosão severa. Indicações de medidas RAMAN.



Foi verificado no ponto I. sinal agudo em torno de 200 cm^{-1} , além de pequenos sinais atenuados em torno de 400 e 600 cm^{-1} , atribuindo assim sinal característico de cuprita (Cu_2O). A presença de cuprita é esperada como indica a literatura (7) para a zona interfacial entre solução e seio metálico. Não foi verificado sinal de SnO_2 . No ponto II. foi verificado sinal de Chalcantita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$) com sinal duplo em 980 e 1010 cm^{-1} , corroborado pela morfologia observada de pequenas formações fibrosas. Em III. foram observados sinais em 450 , 980 , 1060 e 1160 cm^{-1} , atribuídos à antlerita. Sua presença no interior do ponto de corrosão severa enseja ambiente químico de alta acidez e lixiviação de Cu^{2+} , como prevê (8). Não foram observadas diferenças significativas de produtos entre os tratamentos.

CONCLUSÃO

O processo de corrosão de bronze patrimonial é complexo e seu comportamento parece apresentar associação com a sua microestrutura. Padrões

mais severos de ataque foram verificados nas amostras temperadas, ensejando que o aumento da extensão de zonas intergranulares na superfície seja prejudicial ao comportamento frente à corrosão, corroborado pelas maiores densidades de corrente em ensaio de polarização. Como esperado, os glóbulos de chumbo são imediatamente atacados e seus produtos de corrosão não são observados na superfície, mas sim produtos associados ao cobre, como cuprita que delimita a zona de corrosão ativa em relação ao seio da solução e a superfície metálica, além de antlerita, um marcador conhecido para zonas de ambiente corrosivo severo. A fim de corroborar e conferir robustez aos dados obtidos, faz-se necessário avaliação superficial por MEV-EDS a fim de mapear a distribuição de elementos em torno dos pontos de corrosão, bem como verificar qualitativamente a microestrutura subjacente, que pode estar relacionada com a nucleação de pites.

REFERÊNCIAS

- (1) STRANDBERG, H. Perspectives on Bronze Sculpture Conservation: Modelling Copper and Bronze Corrosion, Tese de doutorado, Göteborgs Universitet, Göteborgs, Suécia, 1997.
- (2) ROBBIOLO, L.; FIAUD, C.; PENNEC, S.; New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation. In: ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION, 10th meeting, Aug 1993. Washington DC, United States. pp. 796-802.
- (3) C. Chiavari, E. Bernardi, A. Balbo, C. Monticelli, S. Raffo, M.C. Bignozzi, C. Martini, Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests, Corrosion Science, Volume 100, 2015, Pages 435-447, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.013>.
- (4) ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. ASM handbook. Volume 9, Metallography and Microstructures. ASM International, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.9781627081771>. Acesso em: 8 ago. 2024.
- (5) CHIAVARI, C.; BERNARDI, E.; MARTINI, C.; PASSARINI, F.; OSPITALI, L.; ROBBIOLO, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The action of stagnant rain water. Corrosion Science, vol. 52, pg. 3002–3010, 2010.
- (6) E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain,

Corrosion Science, Volume 51, Issue 1, 2009, Pages 159-170, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.008>.

(7) CHIAVARI, C.; RAHMOUNI, K.; TAKENOUTI, H.; JOIRET, S.; VERMAUT, P.; ROBBIOLA, L. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica Acta*, 52, pg. 7760–7769. 2007.

(8) GRAEDEL, T. E. Copper patinas formed in the atmosphere—III. A semi-quantitative assessment of rates and constraints in the greater New York metropolitan area. *Corrosion Science* vol. 27, Issue 7, pg. 741-769, 1987.

TITLE

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE CORROSION OF CULTURAL HERITAGE IN QUATERNARY BRONZE

ABSTRACT

Monuments represent the history and thought of a society at a particular time. Their corrosion results in significant aesthetic loss, compromising the artistic message. Therefore, it is essential to preserve these invaluable works so that they can fulfill their social role. This requires a clear understanding of the behavior of quaternary bronze in the face of corrosion and the characterization of the corroded surface. This study examines the effects of tempering and annealing on the corrosion of alloy C83600, the characterization of the corroded surface, and corrosion products. Polarization tests in concentrated synthetic acid rain solution, metallographic attack, and characterization by microscopy and infrared spectroscopy were conducted. Preferential corrosion of lead globules and zinc precipitates was observed, with the formation of sulfurized products. Significant differences were identified between the α and interdendritic $\alpha+\delta$ regions, with a prevalence of porous Sn oxides, associated with the maintenance of a cyclic corrosive process, such as bronze disease.

Keywords: quaternary bronze, cultural heritage, corrosion, heat treatment.