

LIGAS METÁLICAS

INVESTIGAÇÃO E CONSERVAÇÃO

[COORD.]

Armando Coelho Ferreira da Silva

Paula Menino Homem

13

Al

Alumínio

28

Ni

Níquel

29

Cu

Cobre

30

Zn

Zinco

47

Ag

Prata

48

Cd

Cádmio

49

In

Índio

78

Pt

Platina

79

Au

Ouro

80

Hg

Mercurio

U. PORTO



SECÇÃO DE MUSEOLOGIA
E LABORATÓRIO DE CONSERVAÇÃO
E RESTAURO DO DEPARTAMENTO
DE CIÊNCIAS E TÉCNICAS DO
PATRIMÓNIO DA FACULDADE
DE LETRAS DA UNIVERSIDADE
DO PORTO

LIGAS METÁLICAS

INVESTIGAÇÃO E CONSERVAÇÃO

[COORD.]

Armando Coelho Ferreira da Silva

Paula Menino Homem

FICHA TÉCNICA

EDIÇÃO

Secção de Museologia
e Laboratório de Conservação
e Restauro do Departamento
de Ciências e Técnicas
do Património da Faculdade
de Letras da Universidade
do Porto

COORDENAÇÃO EDITORIAL

Armando Coelho Ferreira da Silva
Paula Menino Homem

PROJECTO GRÁFICO

Arquétipo Design

IMPRESSÃO E ACABAMENTO

Rainho & Neves, Lda.

1.ª Edição · 2008

Depósito Legal nº: 286654/08

ISBN: 978-972-8932-22-0

Tiragem: 1000 ex.

© Faculdade de Letras
da Universidade do Porto
Via Panorâmica, s/n
4150-564 Porto

Todos os direitos reservados.
Nenhuma parte desta publicação,
incluindo imagem da capa, pode
reproduzir-se ou transmitir-se
de nenhuma forma nem por
qualquer meio, seja este electrónico,
químico, mecânico, de gravação
ou fotocópia, sem prévia autorização
escrita do editor.

Esta publicação tem o apoio da
FCT – Fundação para a Ciência
e a Tecnologia

NOTA DO EDITOR

Sempre que possível, os gráficos, desenhos e tabelas cedidos pelos autores foram redesenhados de forma a aumentar a clareza de leitura e a manter a uniformidade da publicação.

PAPEL

Este livro foi impresso em papel Munken Lynx 100 g/m². O Munken Lynx é um papel ECF (*Elementary Chlorine Free*) e cumpre os requisitos da Swan, a *eco-label* nórdica.

TIPOGRAFIA

Minion © *Robert Slimbach*

SUMÁRIO / TABLE OF CONTENTS

9	1 INTRODUÇÃO / INTRODUCTION <i>Armando Coelho Ferreira da Silva</i> <i>Paula Menino Homem</i>
15	2 LIGAS METÁLICAS: ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CONSERVAÇÃO DE OBJECTOS CULTURAIS <i>Virginia Costa</i>
29	3 APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES TO THE CONSERVATION OF METAL ARTEFACTS: A REVIEW <i>Christian Degriigny</i>
47	4 EBSD OF CORROSION, DEFORMATION AND PRECIPITATION IN THE GUNDESTRUP CAULDRON <i>R.J.H Wanhill</i> <i>T. Hattenberg</i> <i>J.P. Northover</i>
63	5 IRON AND SILVER OBJECTS – LONGEVITY THROUGH PLASMA? APPLICATION OF PLASMA REDUCTION ON IRON AND SILVER ARTEFACTS <i>Katharina Schmidt-Ott</i>
75	6 INVESTIGATION INTO ROLE OF INERT DUSTS IN CORROSION AND CORROSION MITIGATION IN AN AGRESSIVE MARITIME ENVIRONEMENT <i>David Thickett</i>
91	7 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA PREVENÇÃO DA ALTERAÇÃO DOS OBJECTOS METÁLICOS EXPOSTOS EM MUSEUS – O CASO DO CHUMBO <i>António João Cruz</i> <i>João Pires</i> <i>Ana Paula Carvalho</i> <i>Manuela Brotas de Carvalho</i>
107	8 RETÁBULO DA NATIVIDADE – UM PROJECTO INTERDISCIPLINAR À MEMÓRIA DE ARMÉNIO FONTES <i>Belmira Maduro</i> <i>Isabel Tissot</i>
127	9 NETWORKING PROFESSIONALS WORKING ON THE CONSERVATION OF METAL ARTEFACTS: A POSSIBLE ROLE FOR THE ICOM-CC METAL WORKING GROUP <i>C. Degriigny</i>

1

INTRODUÇÃO

Armando Coelho Ferreira da Silva

Paula Menino Homem

Marco significativo na inovação tecnológica, desde a Pré-história, a utilização de metais foi alargando progressivamente o seu horizonte, abrangendo ligas de metais nobres e menos nobres e constituindo um conjunto patrimonial de referência económica e sociocultural. A sua utilização para os mais diversos fins, utilitários, decorativos, rituais, vestiu-os de essencialidade e de prestígio, denunciando recursos, mestrias profissionais, modas e requintes das elites em contraste com os do cidadão comum.

O seu estudo, até há poucas décadas limitado a descrições tipológicas e análises químicas isoladas, foi sendo reestruturado e aprofundado em torno de objectivos bem definidos, através de projectos interdisciplinares. Poderosa, a aliança entre as ciências exactas e as ciências humanísticas tem permitido importantes avanços no conhecimento dos processos de fabrico, centros de produção, circuitos de distribuição e do polimorfismo da sua aplicação. Tem, ainda, alicerçado a consciência da sua simultânea riqueza e fragilidade, ao convergir linhas de investigação de múltiplos sectores com vista a um melhor entendimento dos mecanismos da sua alteração e à definição de metodologias eficazes e sustentáveis de preservação e conservação.

Para além da sua importância nos domínios da economia e da tecnologia, a alteração dos metais e suas ligas é um assunto que se reveste de significado especial quando relacionado com a preservação de património cultural metálico, quer integrado em museus ou quaisquer outras instituições culturais públicas ou privadas quer em colecções particulares, tenha ou não sido sujeito a um ambiente arqueológico de enterramento.

Se os objectos metálicos dos tempos modernos obedecem a padrões industriais, o que agiliza e reduz os esforços quando se pretende levar a cabo o seu estudo e preservação, os objectos metálicos de tempos mais recuados tendem a apresentar uma diversidade e riqueza tecnológicas que espelham um carácter intrínseco de irrefutável preciosa fonte documental. É, pois, essencial, que sejam protegidos dos vários agentes de deterioração de modo a serem preservados, quer para nosso deleite perante a sua beleza quer para observação e estudo pelo seu interesse científico e tecnológico.

A importância de tais objectivos e a complexidade dos desafios inerentes, motivaram a reunião de vários especialistas europeus num Encontro Internacional que debateu o problema das *Ligas Metálicas: Investigação e Conservação* durante os dias 13 e 14 de Novembro de 2003, por iniciativa e organização de dois elementos do Conselho de Coordenação Técnica do Laboratório de Conservação e Restauro do Departamento de Ciências e Técnicas do Património (DCTP), organismo pertencente à Faculdade de Letras da Universidade do Porto.

Grandes esforços foram encetados para que se reunissem as individualidades e os organismos nacionais que, por toda a sua actividade científica no passado e na actualidade, muito têm contribuído para que os objectivos definidos sejam progressivamente alcançados. A eles, aliaram-se outros de nacionalidades diferentes mas de comuns preocupações, dedicação e esforços. As palestras ultrapassaram as elevadas expectativas e a audiência foi, gratificadamente, participativa e dinâmica nos debates.

Digno de realce pela sua importância, o facto de, nesse Encontro, ter sido definido o representante de Portugal no *Grupo de Trabalho em Metal* do Conselho Internacional de Museus – Comité de Conservação (ICOM-CC, *Metal Working Group*), etapa fulcral para a inserção de um substancial número de investigadores portugueses na rede internacional de profissionais a trabalhar para a preservação e conservação de artefactos em ligas metálicas e para o estabelecimento de profícuas relações de colaboração.

O balanço do evento exigiu a publicação dos resultados, algo que não havido sido contemplado no início dadas algumas limitações financeiras, posteriormente ultrapassadas. Foi tempo para reunião de textos, o que não foi possível concretizar na sua totalidade por contingências pessoais e profissionais de alguns palestrantes. Aos que conseguiram corresponder ao nosso pedido, expressamos aqui o nosso profundo reconhecimento pelo esforço adicional e fazemos votos para que as investigações em curso prossigam no sentido de dar respostas válidas às questões que a todos, de forma geral, preocupam, em prol da preservação do património que nos cabe deixar como legado.

INTRODUCTION

Armando Coelho Ferreira da Silva

Paula Menino Homem

Significant landmark in the technological innovation, since Pre-history, the metal use was widening its horizons gradually, enclosing noble and less noble metal alloys and constituting a patrimonial set of economical and socio-cultural reference. Its use for the most diverse ends, utilitarian, decorative, ritual, dressed them of essentialness and prestige, denouncing professional resources, masterships, fashions and refinements of the elites, in contrast with the ones of the common citizen.

Its study, until a few decades' limited to typological descriptions and isolated chemical analyses, was being reorganized and gone deep around well defined objectives, through interdisciplinary projects. Powerful, the alliance between exact and humanistic sciences has allowed important knowledge advances about production processes, production centres, distribution circuits and the polymorphism of its application. Moreover, it consolidated the conscience of its simultaneous wealth and fragility, when converging lines of research of multiple sectors towards a better understanding of its alteration mechanisms and to the definition of efficient and sustainable preservation and conservation methodologies.

Besides its importance in the economy and technology domains, the alteration of metals and its alloys is a subject with special meaning when related with the preservation of metallic cultural heritage, either integrated in museums, or in any other public or private cultural institutions, or in particular collections, having or not been subject to an archaeological context.

If the metallic objects of the modern times obey the industrial standards, which speeds and reduces efforts when the intentions are its study and preservation, the ones of ancient times tend to present a technological diversity and wealth that reflects its intrinsic character of irrefutable precious documentary source. It is, therefore, essential that they are protected from deterioration agents in order to be preserved, either for our delight before its beauty or for observation and study for its scientific and technological interest.

The importance of such objectives and the complexity of the inherent challenges, motivated the gathering of some European specialists in an International Meeting to debate the problem of *Metallic Alloys: Research and Conservation*, on November 13th and 14th 2003, an initiative and organization of two elements of the Council of Technique Coordination of the Conservation and Restoration Laboratory of the Department of Sciences and Techniques of Heritage (DCTP), organism pertaining to the Faculty of Letters of the University of Porto.

Great efforts had been done to congregate national individualities and organisms, which, for all their scientific activity in the past and in the present, have contributed so much for the defined objectives. Others have joined them, of different nationalities but with common concerns, devotion and efforts. The lectures exceeded the high expectations and the audience was, rewardingly, participative and dynamic in the debates.

Worthy of distinction for its importance, the fact that the delegate of Portugal in the Metal Working Group of ICOM-CC has been defined in this Meeting, which was important for the insertion of a substantial number of Portuguese researchers in the international net of professionals working for the preservation and conservation of metallic artefacts and for the establishment of profitable relations of cooperation.

The feedback of the initiative demanded the publication of the results, something that had not been contemplated at the beginning given some financial limitations, which were later overcome. It was time for gathering texts, which was not possible to materialize in its totality due to personal and professional contingencies of some lecturers. To those who managed to correspond to our late request, we express here our deep recognition for the additional effort and wish for the research in course to continue, in order to give valid answers to the questions that, in general, worry us all: the preservation of the Heritage that we are supposed to leave as legacy.

ABSTRACT

Metallurgy can be considered as the art of making alloys. Besides the extraction of metals from minerals, the evolution of metallurgical techniques allows as well to the know how to combine chemically one metal with another or more elements in such a way that an endless diversity of properties and applications could be envisaged. The present paper aims at presenting some benefits brought by the utilization of alloys and also pointing out important aspects to consider when examining, analysing and conserving metallic objects.

KEYWORDS

Metallic objects, characteristics, deterioration processes, intervention.

2

LIGAS METÁLICAS: ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CONSERVAÇÃO DE OBJECTOS CULTURAIS

Virginia Costa

RESUMO

A metalurgia pode ser considerada como a arte de fazer ligas. Além da extração de metais a partir de seus minérios, a evolução das técnicas metalúrgicas possibilitou também a combinação química de um metal com outros elementos, formando ligas metálicas, de modo que uma grande variedade de propriedades e aplicações pudesse ser alcançada. O presente trabalho apresenta características peculiares de certas ligas, apontando aspectos relevantes a considerar durante o exame, análise e conservação de objectos culturais metálicos.

PALAVRAS-CHAVE

Objectos metálicos, características, processos de deterioração, intervenção.

INTRODUÇÃO

Diferentes materiais têm acompanhado a humanidade desde seus primórdios, tendo sido usados para produzir uma grande variedade de objetos, entre os quais ferramentas, utensílios, armas, objetos decorativos. Sua utilização em determinadas épocas foi tão importante que períodos antigos foram denominados a partir do material neles predominantemente utilizado. A substituição de um material por outro trazia sempre novas aplicações e a transição entre os diferentes períodos era progressiva, tendo ocorrido em épocas diferentes em cada região do mundo. Os metais, inicialmente usados em seu estado nativo e, mais tardiamente, extraídos de minérios, apresentavam inúmeras vantagens em relação à pedra: eles podiam ser vazados na forma final, deformados e endurecidos por trabalho a frio ou amolecidos por aquecimento.

No continente europeu a utilização de ligas metálicas remonta ao terceiro milênio AC, quando o homem calcólico descobriu, por experiência ou coincidência, que a combinação de certos elementos metálicos — formando ligas — melhorava as propriedades do material, ampliando consideravelmente as possibilidades de aplicação. No caso específico do cobre, a introdução de arsênio, estanho e chumbo, além de melhorar a fluidez durante o vazamento, produzia diretamente um material com dureza superior ao metal puro, sem necessidade de martelamento subsequente.

A seguir foi a vez do ferro, usado inicialmente proveniente de meteoritos e mais tarde, a partir de minerais que eram certamente refinados à alta temperatura em presença de carvão. Tal processo provoca a difusão do carbono na superfície do ferro, formando uma liga, o aço, substancialmente mais dura que o bronze. Além disso, devido à abundância de ferro na crosta terrestre e facilidade de mineração, o aço foi progressivamente substituindo o bronze em muitas aplicações. Curiosamente, apesar

do avanço tecnológico alcançado com a produção de aço (altas temperaturas, fornos adequados, propriedades variadas), somente no século XVIII o papel central desempenhado pelo carbono como elemento de liga foi claramente compreendido [1].

Enfim, o avanço tecnológico responsável pela elaboração da ampla gama de ligas metálicas atuais teve sua origem há pelo menos quase cinco mil anos, quando a maior parte dos efeitos produzidos pela introdução de elementos de liga — aumento da resistência, diminuição do ponto de fusão, endurecimento por trabalho a frio, amolecimento por aquecimento, reatividade química diferenciada — já era conhecida, como o atestam objetos encontrados em Ur (2600 AC) [2].

O presente trabalho revisa características específicas de ligas metálicas, apresentando algumas áreas de aplicação, bem como formas de deterioração particulares e aspectos a considerar para a conservação de objetos culturais.

LIGAS METÁLICAS: TIPOS E PROPRIEDADES

Um metal puro é constituído por átomos de uma única espécie, que se encontram regularmente distribuídos num determinado reticulado cristalino [Figura 1a]. A introdução de átomos de elementos estranhos neste sistema altera a rede cristalina inicial, dando origem ao aparecimento de uma nova fase¹, diferente daquela que existia quando o metal era puro. Uma liga é assim formada, consistindo na associação dos diferentes elementos em proporções variáveis [Figura 1b-c]. Quando os teores dos constituintes são alterados de forma contínua, as propriedades físicas e químicas da liga variam também. Ligas metálicas se distinguem de compostos químicos, nos quais os elementos ocorrem em proporções bem definidas.

A extensão em que as proporções de cada constituinte podem ser variadas é limitada e depende principalmente da miscibilidade dos elementos em questão no estado sólido. Em certos casos a afinidade dos dois elementos é completa, levando à formação de uma única fase para todo o intervalo de composição, como ocorre com ligas Ag-Au e Cu-Ni. Estas ligas são chamadas *monofásicas*, e suas propriedades podem ser ligeiramente alteradas pela variação das proporções dos elementos constituintes [Figura 1b-c].

Em outros sistemas — a maioria dos que apresentam aplicação prática — a miscibilidade dos elementos não é total, um deles admitindo apenas uma quantidade limitada do outro. Nestes casos, uma vez ultrapassado o teor máximo possível do elemento adicionado (limite de solubilidade sólida), uma fase adicional será formada, rica no elemento excedente. Ligas deste tipo serão então formadas por duas ou mais

1 Fase : substância química e estruturalmente homogênea, fisicamente separada de outras, de composição,

estado físico ou estrutura cristalina diversos, por um limite bem definido [3].

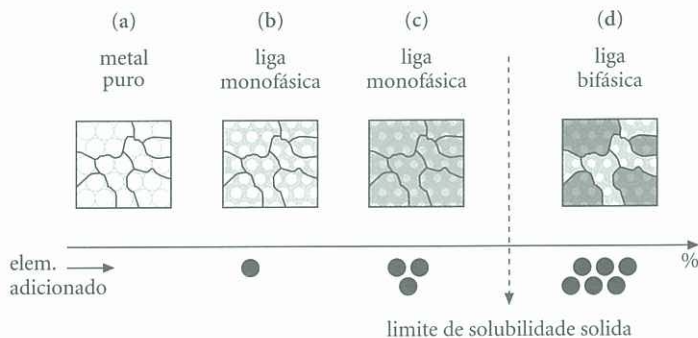


Fig. 1 Formação de nova(s) fase(s) pela introdução de elemento de liga. A estrutura de um metal puro apresenta grãos com diferente orientação cristalográfica, constituídos por apenas um tipo de átomo (a). A adição de outro elemento (•) dá origem a uma liga pela formação de nova fase, constituída por uma solução sólida do átomo introduzido no reticulado existente. A proporção dos elementos pode variar, mas todos grãos da liga monofásica têm a mesma composição química (b) e (c). Quando a quantidade de átomos adicionados é maior do que o reticulado pode admitir, o limite de solubilidade sólida é ultrapassado, e uma nova fase, rica neste segundo elemento, é formada. Neste caso os grãos apresentam composição química diferente, alguns mais ricos em uma fase e outros em outra fase (d).

fases (*liga polifásica*), cada uma delas apresentando características cristalinas particulares [Figura 1d]. Além disso, como a solubilidade sólida varia com a temperatura, é possível utilizar seqüências adequadas de aquecimento/resfriamento com velocidades diferentes (tratamento térmico) a fim de ampliar consideravelmente as propriedades que podem ser obtidas com ligas polifásicas. Assim pode ser explicada a ampla gama de características e multiplicidade de aplicações de ligas deste tipo, como Ag-Cu, Pb-Sn e, principalmente Fe-C (aços e ferros fundidos).

Finalmente existem casos de imiscibilidade completa, onde não há formação de novas fases, mas simples justaposição dos dois elementos. Um exemplo é o sistema Cu-Pb, no qual o chumbo fica concentrado em glóbulos dispersos na matriz de cobre, originando um material adequado para usinagem e peças que trabalham sob atrito.

A extensão das alterações provocadas pela presença de elementos de liga depende basicamente da afinidade entre os constituintes (sistema cristalino, raio atômico, etc), a qual é específica para cada sistema. Somente com base na quantidade absoluta de elemento adicionado não é possível prever se uma ou mais fases serão formadas: enquanto que para os latões teores de 20% Zn ainda formam ligas monofásicas, quantidades muito inferiores de carbono no ferro (0,03%) ou cobre no chumbo (0,05%) já formam uma segunda fase e, assim, uma liga bifásica!

ALGUMAS DAS MÚLTIPLAS APLICAÇÕES DE LIGAS METÁLICAS

As alterações estruturais ocasionadas pela formação de ligas conduzem a importantes modificações das propriedades originais do material, que encontram uma gama variada de aplicações, algumas das quais passarão a ser descritas a seguir.

Desde o processo de elaboração a introdução de elementos de liga traz vantagens econômicas importantes, pois em geral o metal nobre é parcialmente substituído por outro de menor valor, fato que também reduz o custo energético da produção pelo abaixamento do ponto de fusão do material.

No que diz respeito à qualidade do produto final, ela pode ser consideravelmente melhorada pela adição de elementos desoxidantes (Al nos aços, Zn nos bronzes), que evitam a formação de poros devido à evolução gasosa durante a solidificação, e também elementos que melhoram a fluidez durante o vazamento (Pb em bronzes). Durante a montagem do objeto, os materiais utilizados para solda são todos constituídos por ligas de diversos elementos, reunidos em proporção tal que o conjunto tenha o mais baixo ponto de fusão possível. Assim, a fundição e manipulação de tais materiais é facilitada, sem o risco de superaquecimento do objeto a soldar. Os tipos de solda mais comuns são a ‘solda prata’, que, além deste elemento, contém também cobre e muitas vezes zinco, baixando o ponto de fusão para aproximadamente 720°C e a ‘solda estanho’, uma liga Pb-Sn, com ponto de fusão ainda mais baixo, em torno de 190°C [4].

Talvez uma das principais razões para o desenvolvimento de tão grande diversidade de ligas metálicas tenha sido a busca de propriedades mecânicas especiais. De modo geral, devido à perturbação do reticulado cristalino, as alterações estruturais provocadas pela introdução de elementos de liga levam a um aumento da resistência mecânica e da dureza do material, diminuindo sua ductilidade [Figura 2a]. Estas tendências opostas podem ser equilibradas ou ainda mais acentuadas pela aplicação de tratamentos térmicos, os quais, através de ciclos de solubilização de certas fases produzem materiais com características especiais. Estas modificações não dependem apenas das quantidades relativas dos elementos, mas são função das características de cada um: teores reduzidos de carbono têm um efeito muito mais pronunciado sobre as propriedades dos aços do que quantidades consideravelmente maiores de estanho para o cobre [Figura 2b].

A busca de materiais mais resistentes à corrosão também contribuiu para o desenvolvimento de tipos especiais de liga, como os aços inoxidáveis. Neste caso, elementos formadores de filmes passivos — níquel e cromo — são adicionados a um material com boas características mecânicas e custo relativamente baixo, como é o caso dos aços ao carbono. Se as condições para a formação de filmes estáveis e impermeáveis (concentração mínima de elementos adicionados, bom acabamento superficial) forem satisfeitas, o material resultante apresenta resistência à corrosão muitas vezes superior aos aços comuns, podendo ser exposto diretamente às intempéries

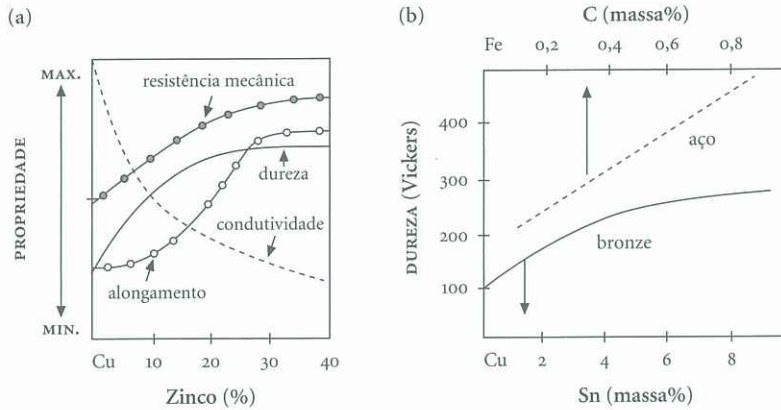


Fig. 2 (a) Efeito da adição de teores crescentes de zinco sobre as propriedades do latão; (b) Dureza do aço e do bronze em função da composição (encruamento 80%) [adaptado de 1].

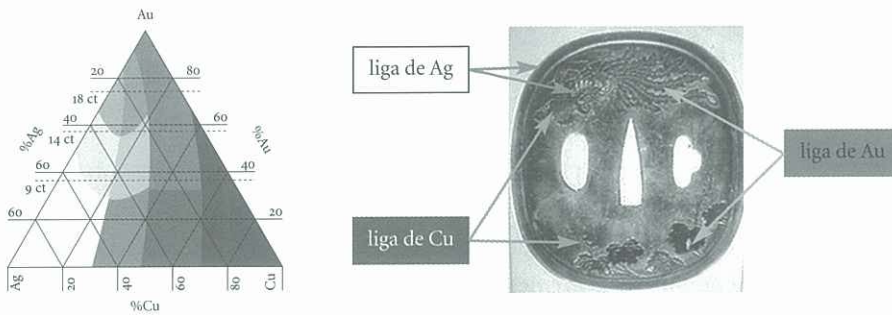


Fig. 3 Ligas Au-Ag-Cu: (a) Diagrama de fases mostrando as possibilidades de obtenção de coloração pela variação das proporções dos três elementos [adaptado de 5]; (b) Guarda de sabre japonês: diferentes ligas compõem os detalhes dos motivos decorativos [adaptado de 6];

sem necessidade de proteção superficial. No caso de utilização da liga em atmosferas agressivas contendo cloretos outros elementos, como o molibdênio, também são adicionados para estabilizar o filme protetor.

Ligas metálicas também foram desenvolvidas visando a obtenção de efeitos visuais e estéticos particulares. O caso mais conhecido é talvez o das ligas de Au-Ag-Cu, as quais, dependendo da proporção relativa de cada um dos elementos, podem apresentar uma grande diversidade de coloração [Figura 3a]. Tais ligas foram usadas para confecção de elementos decorativos, como as incrustações, presentes em alguns ornamentos de costumes guerreiros merovingianos e guardas de sabre japonês [Figura 3b].

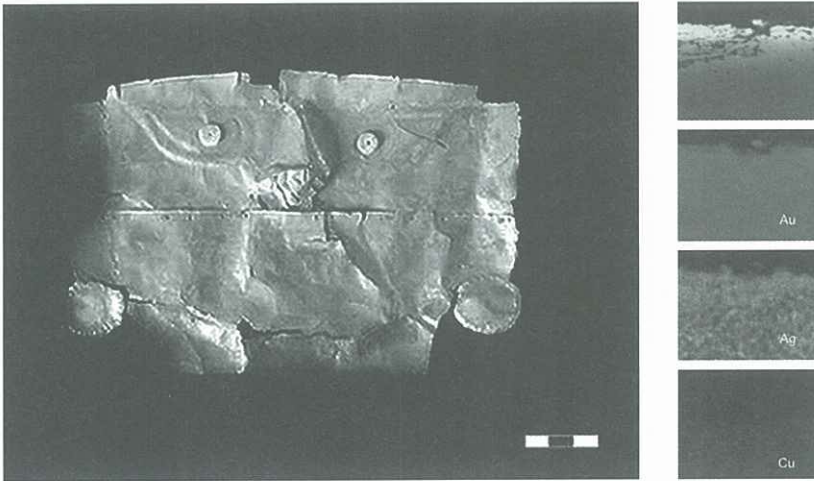


Fig. 4 Máscara peruana: as imagens de cartografia da secção de corte evidenciam o empobrecimento superficial em cobre por ataque seletivo (depletion gilding) e presença de duas fases (Cu-Au e Ag-Au no seio do material) exemplo de obtenção de coloração por ataque seletivo.

O fenômeno de difusão também foi bastante utilizado para obter modificações superficiais em liga metálicas. Aquecendo o objeto em um ambiente propício à introdução ou remoção de certos elementos, é possível alterar somente a composição química superficial, mantendo as características originais do núcleo. São muitos os exemplos de enriquecimento superficial, destacando-se a introdução de zinco no cobre para formar latões e de estanho para produzir espelhos de bronze [7], as técnicas de douração (gilding) e granulação, além do processo conhecido como ‘cimentação’, para introdução de carbono na superfície dos aços, tornando-os mais resistentes à abrasão [1]. Ao contrário, no caso das ligas sul-americanas conhecidas como ‘tumbaga’, se procedia a uma remoção seletiva (empobrecimento) do metal menos nobre [8], o cobre, resultando um objeto que, pelo seu aspecto, poderia ser facilmente tomado por ouro [Figura 4].

Bastante singular é a utilização de ligas Pb-Sn em tubos de órgão: para teores de chumbo entre 35 e 65%, a estrutura da liga apresenta duas fases com propriedades distintas, que se contraem diferentemente durante a solidificação, produzindo uma textura especial responsável pelo efeito sonoro de ótima qualidade [2] [Figura 5].

PARTICULARIDADES DA DETERIORAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

Justamente devido às modificações introduzidas para obtenção e propriedades tão ricas e especiais como as que foram citadas acima, as ligas metálicas apresentam

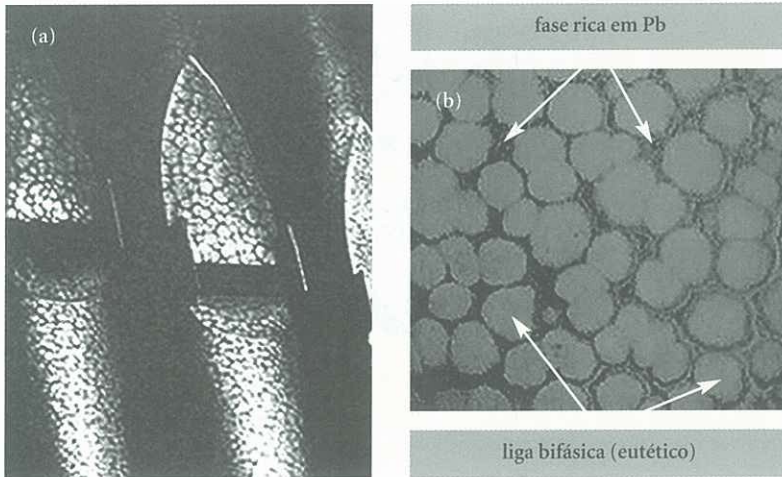


Fig. 5 Liga Pb-Sn com características sonoras especiais
 (a) tubos de órgão;
 (b) superfície da chapa de 1,5 mm de espessura, mostrando células da liga binária que solidificou primeiro entremeadas com a fase rica em chumbo, que concentra as contrações de final de solidificação [adaptado de 2].

estrutura bem mais heterogênea do que aquela dos elementos puros, o que pode levar a formas bastante particulares e insidiosas de deterioração.

As alterações podem ter sua origem em fatores internos, inerentes ao próprio material, como a presença de fases metaestáveis (obtidas por solidificação fora do equilíbrio ou severo trabalho a frio), que tendem a se transformar com o tempo para atingir um nível energético mais baixo, fenômeno conhecido como *envelhecimento*, que resulta em fragilização do material [2].

Além disso, tensões residuais combinadas a fatores externos desfavoráveis, como longos períodos de exposição a ambientes agressivos, conduzem a um tipo especial de deterioração conhecido como *corrosão sob tensão*. Como o nome bem o define, os dois fatores estão associados para acelerar o processo de deterioração, e mesmo que uma camada superficial relativamente protetora tenha sido formada inicialmente, ela será rompida pelas solicitações mecânicas provenientes das tensões internas, expondo sucessivamente material desprotegido a um novo ataque da corrosão [Figura 6].

Uma forma de deterioração quase que exclusiva de ligas metálicas é a *corrosão seletiva*, freqüentemente observada em materiais apresentando mais de uma fase, como objetos de latão e de prata. Nestes casos a estrutura é composta por duas fases, cujas características diferenciadas serão acentuadas pela exposição a um ambiente agressivo: uma diferença de potencial se estabelece então entre ambas, dando origem à corrosão preferencial da fase rica em elemento menos nobre.



Fig. 6 Peitoral peruano em liga Ag-Cu: material severamente trabalhado a frio (encruado); secção de corte evidencia a corrosão preferencial ao longo das linhas de deformação.



Fig. 7 Fíbula...:
 (a) antes da limpeza: presença de produtos de corrosão esverdeados indica liga cuprosa;
 (b) após limpeza: na realidade se trata de uma liga Ag-Cu, com baixo teor em cobre, apresentando detalhes dourados [adaptado de 6].

Latões com alto teor em zinco sujeitos à corrosão seletiva se apresentam recobertos por produtos esbranquiçados, devido à dissolução preferencial do zinco. Uma vez removidos tais produtos, a superfície subjacente tem um aspecto metálico avermelhado, que corresponde ao enriquecimento local em cobre. Fenômeno similar ocorre com as ligas de prata (Ag-Cu): neste caso a fase rica em cobre (elemento ativo) corrói preferencialmente, deixando o objeto recoberto por um produto esverdeado, sob o qual a superfície é enriquecida em prata [Figura 7].

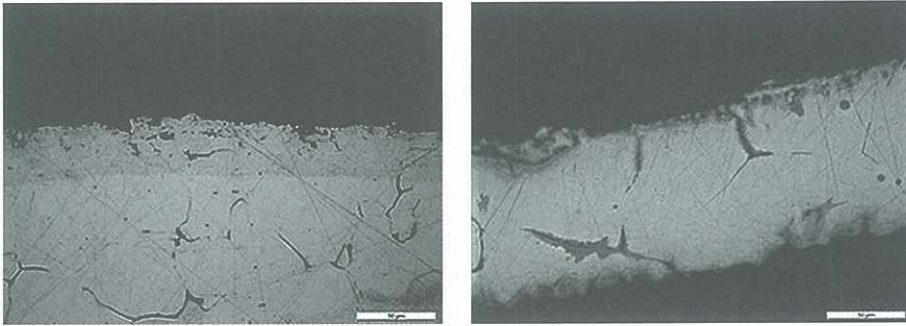


Fig. 8 Secção transversal de ligas Ag-Cu apresentando corrosão intergranular; em certos locais já não há mais coesão entre os grãos.

A *corrosão intergranular* é observada em ligas polifásicas, especialmente Ag-Cu, Al-Cu e aços inoxidáveis. Neste caso as fases não estão uniformemente distribuídas, geralmente uma delas se encontrando concentrada em contornos de grão ou ao longo de linhas de deformação, como resultado de difusão devida ao ‘envelhecimento’ ou então aquecimento para solda ou recozimento.

Esta distribuição heterogênea dá origem à formação de uma pilha entre o contorno e o interior do grão, acelerando a dissolução da parte menos nobre e podendo levar à completa desintegração do grão [Figura 8]. Quando a origem da heterogeneidade não está no material, mas fora dele, como no caso de ruptura de filme passivo, o fenômeno se denomina *corrosão localizada* (inox, Al, Ti). Neste caso, a região suscetível não é o contorno de grão, mas qualquer local da superfície onde a película passiva for perturbada ou removida, expondo o metal subjacente ao meio agressivo. O processo corrosivo evolui então em profundidade, pois a região vizinha ainda se encontra protegida pelo filme passivo.

CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES PARA A CONSERVAÇÃO DE OBJETOS CULTURAIS

Tendo em vista a ampla variedade de composição e propriedades das ligas metálicas, assim como as inúmeras formas de deterioração que elas podem sofrer, é possível compreender o quão complexa pode ser a conservação de objetos culturais.

Para conservar um objeto é necessário primeiramente identificá-lo, processo dificultado no caso de artefatos culturais pela diversidade histórica, geográfica e temporal de processos e materiais que os compõem, tornando-os exemplares únicos. Um minucioso exame preliminar do objeto é indispensável para reconhecer suas partes constituintes e estabelecer algumas hipóteses que auxiliarão a definir o tipo de análise a ser realizada, bem como os locais de coleta de material. Objetos antigos são química e estruturalmente heterogêneos, e resultados provenientes de análise realizada

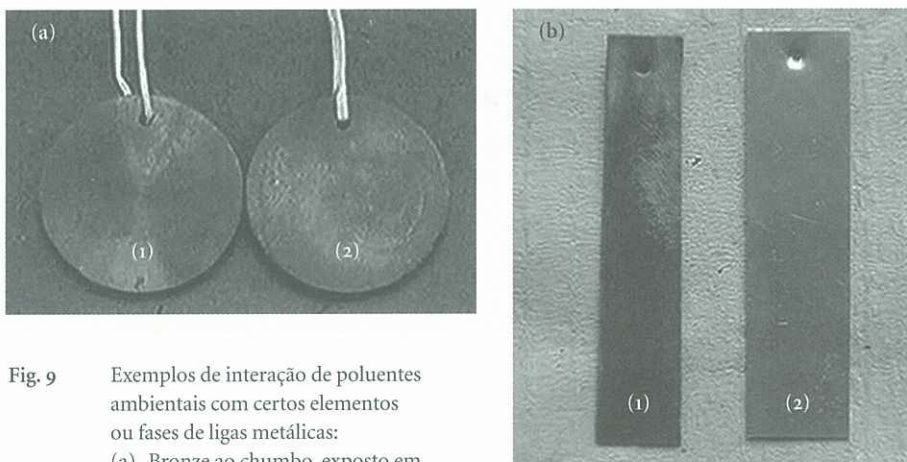


Fig. 9 Exemplos de interação de poluentes ambientais com certos elementos ou fases de ligas metálicas:
 (a) Bronze ao chumbo, exposto em atmosfera úmida sem (1) e com madeira MDF (2);
 (b) Dois tipos de liga Ag-Cu expostas em ambiente úmido contendo amônia: (1) liga com 20% Cu; (2) liga com 1% Cu.

em local não representativo poderão ser completamente errôneos, por mais sofisticada que seja a técnica analítica empregada. Além da determinação da composição química, outros tipos de exames, como a metalografia, também são necessários para avaliar o estado de estabilidade do material (distribuição de fases, extensão da deterioração).

Uma vez definida a natureza e o estado de conservação do objeto, sua consideração juntamente com aspectos estéticos, históricos e deontológicos poderá indicar a necessidade de uma intervenção, etapa que apresenta dificuldades adicionais. No caso de tratamento químico, por exemplo, os compêndios de restauração indicam apenas algumas receitas de ordem geral, classificadas por tipo de metal, ignorando completamente a possibilidade de se tratar de uma liga, cuja reatividade ao produto aplicado é desconhecida e poderá trazer conseqüências irreversíveis. Um exemplo é a 'fórmula' amplamente usada para limpeza de objetos de prata — silver dip — que utiliza um complexante em meio aquoso levemente ácido [9]. Embora a solução pareça ser inofensiva para a prata pura, está provado que sua aplicação em ligas provoca considerável dissolução seletiva da fase rica em cobre... E como todos objetos de prata são constituídos por ligas... Outro exemplo é a aplicação indiscriminada de inibidores, como o BTA, cuja indicação no caso de superfícies de cobre (metálicas e limpas) foi comprovada, mas cujo efeito sobre ligas como latão e bronze, apresentando diferentes estados de superfície (pátina, concreção, corrosão) é ignorado [10].

O mesmo questionamento se coloca com relação ao à aplicação de técnicas utilizando calor, como é o caso de solda ou recozimento para desamassar um objeto. Está comprovado que as alterações estruturais provocadas durante o aquecimento de ligas metálicas (recristalização, crescimento de grão, difusão e precipitação de fases minoritárias) são consideráveis e irreversíveis [2].

No que diz respeito à *conservação preventiva*, a consideração do tipo de liga de que é feito o objeto é decisiva para a definição das condições ambientais mais adequadas à manutenção de sua estabilidade a longo prazo. Por exemplo, peças em latão ou bronze que são conservadas em locais apresentando elevada concentração de ácidos orgânicos (madeira, colas) sem que seja feita uma avaliação preliminar do teor de chumbo presente na liga [Figura 9a]. Ou então, a escolha do ambiente para exposição ou estocagem de objetos de prata, que raramente considera o fato de que se trata de ligas com cobre, devendo ser evitados não somente poluentes que ataquem a prata, mas também aqueles nocivos ao cobre [Figura 9b].

Em conclusão, metais diferentes (ou mesmo metais constituídos por fases diferentes) não devem necessariamente ser tratados ou conservados da mesma maneira e o fato de objetos culturais metálicos serem constituídos por ligas representa um grande desafio para sua conservação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUMMEL, Rolf E. (1998), *Understanding Materials Science: history, properties, applications*, New York: Springer Verlag.
- [2] SMITH, Cyril S. (1981), *A Search for Structure*, Cambridge, Massachusetts: MIT Press.
- [3] VAN VLACK, Lawrence H. (1977), *Princípios de Ciência dos Materiais*, São Paulo, Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda.
- [4] UNTRACHT, Oppi (1985), *Jewelry*, London: Rober Hale.
- [5] SCHWEDT, Georg (1993), *Atlas de poche des methodes d'analyse*, Paris: Flammarion.
- [6] MEYER-ROUDET, Hélène (1999), *A la recherche du métal perdu: les nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*, Paris, France: Errance.
- [7] MEEKS, Nigel (1993), Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze, in Susan LaNièce et al. (orgs), *Metal Plating and Patination*, Londres: Butterworth-Heinemann.
- [8] LECHTMAN, Heather (1973), The gilding of metals in Pre-Columbian Peru, in William J. Young (org), *Application of science in examination of works of art - proceedings of the seminar: June 15-19, 1970, conducted by the Research Laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts*, Boston: Museum of Fine Arts.
- [9] COSTA, Virginia (2001), 'The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation', *Reviews in Conservation* 2, pp. 18-34.
- [10] AMMELOOT, F., MILLEET, B., FIAUD, C., ROBBIOLO, L., SUTTER, E. (1998), 'Characterization of naturally grown oxide layers on copper with and without BTA by electrochemical and photoelectrochemical measurements', in I.D. MacLeod, S. Pennec, L. Robbiola (eds), *Metal 95*, London: James and James, pp. 95-98.

NOTA BIOGRÁFICA

Engenheira metalúrgica de formação, *Virginia Costa* é professora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil), tendo-se especializado na área da corrosão e protecção de metais. Obteve o seu doutoramento em electroquímica de superfícies semicondutoras em 1993 no Fritz Haber Institut, da Max Planck Gesellschaft (Berlim). Desde então, vem aplicando os seus conhecimentos técnicos e científicos na área da conservação de bens culturais metálicos, ministrando cursos e actuando como consultora para diversos museus no Brasil.

A morar em França, coordena actualmente um estudo sobre a utilização de aços inoxidáveis no restauro de monumentos históricos, no Laboratoire de Recherche de Monuments Historiques. É professora no Institut National du Patrimoine, onde lecciona estrutura, propriedades e deterioração de metais (Secção Arts du Feu – Métal). Colabora também com o Centre de Recherche et Restauration des Musées de France (Paris) e com o Institut Royal du Patrimoine Artistique (Bruxelas) sobre conservação de objectos de prata.

RESUMO

As técnicas electroquímicas são muito usadas pelos cientistas que trabalham na ciência da corrosão para estudar mecanismos de corrosão e resistência à corrosão dos materiais em ambientes específicos e sistemas de protecção. Tais técnicas foram utilizadas também no campo da conservação, para compreender particularmente os mecanismos de corrosão que afectam os artefactos históricos e arqueológicos de metal, onde a composição da liga desempenha um papel principal. O estudo da corrosão activa nos artefactos de bronze e a corrosão por picada de ligas de alumínio são exemplos bem conhecidos.

Os conservadores usam técnicas electroquímicas para monitorizar a reserva de artefactos metálicos bem como para os limpar, estabilizar e proteger. No entanto e frequentemente, técnicas originalmente projectadas para resolver um aspecto específico de conservação são tratadas como receitas e aplicadas a qualquer tipo de material sem que os seus efeitos laterais sejam considerados. Uma técnica electroquímica que resulte bem com um material não é necessariamente apropriada para outro. Os electroquímicos da conservação definiram recentemente alguns protocolos para limitar estes efeitos laterais e conseguir tratamentos melhores. Embora estes estudos tenham sido publicados, os conservadores hesitam ainda em usar estas técnicas devido a uma falta de treino prático.

Este artigo apresenta estudos de casos e projectos de investigação relacionados com a conservação de ligas metálicas que envolvem técnicas electroquímicas. Dá ênfase às metodologias adaptadas especificamente a aspectos da conservação, ao treino dos conservadores no uso de técnicas electroquímicas (por exemplo monitorização de parâmetros electroquímicos) e à necessidade de uma colaboração próxima entre electroquímicos e conservadores durante um projecto de conservação. *Sistemas electroquímicos e electrolíticos, parâmetros, corrosão, valor, limpeza, estabilização.*

PALAVRAS-CHAVE

3

APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES TO THE CONSERVATION OF METAL ARTEFACTS: A REVIEW

Christian Degriigny

ABSTRACT

Electrochemical techniques are extensively used by scientists working in corrosion science to study corrosion mechanisms and corrosion resistance of materials in specific environments and protection systems. Such techniques have also been utilized in the conservation field, particularly to understand corrosion mechanisms affecting historic and archaeological metal artefacts where the composition of the alloy plays a major role. The study of active corrosion on bronze artefacts and pitting corrosion of aluminium alloys are well known examples.

Conservators use electrochemical techniques to monitor the storage of metal artefacts and to clean, stabilise and protect them. Often however, techniques designed originally to solve a specific conservation issue are treated as recipes and applied to any kind of material without consideration of side effects. An electrochemical technique that works well with one material is not necessarily suitable for another. Conservation electrochemists have recently designed some protocols to limit these side effects and achieve better treatments. Although these studies have been published, conservators still hesitate to use these techniques due to a lack of practical training.

This paper will present case studies and research projects related to the conservation of metallic alloys involving electrochemical techniques. Emphasis will be on the build-up of methodologies specifically adapted to conservation issues, the thorough training of conservators in the use of electrochemical techniques (e.g. monitoring of electrochemical parameters) and the necessity of a close collaboration between electrochemists and conservators during a conservation project.

KEYWORDS

Electrochemical and electrolytic systems, parameters, corrosion, value, cleaning, stabilization.

INTRODUCTION

Electrochemical techniques are extensively used by scientists working in corrosion science to study corrosion mechanisms, corrosion resistance of materials in specific environments and protection systems.

Such techniques have also been utilized in the conservation field, particularly to understand corrosion mechanisms affecting historic and archaeological metal artefacts where the composition of the alloy plays a major role. The study of active corrosion on bronze artefacts and pitting corrosion of aluminium alloys are well known examples.

Conservators use electrochemical techniques to monitor the storage of metal artefacts and to clean, stabilise and protect them. Often however, techniques designed originally to solve a specific conservation issue are treated as recipes, and applied to

any kind of material without consideration of side effects. An electrochemical technique that works well with one material is not necessarily suitable for another.

Conservation electrochemists have recently designed some protocols to limit these side effects and achieve better treatments. Although these studies have been published, conservators still hesitate to use these techniques due to a lack of practical training.

This paper presents case studies and research projects related to the conservation of metal artefacts involving electrochemical techniques. Emphasis will be on the build-up of methodologies specifically adapted to conservation issues, the thorough training of conservators in the use of electrochemical techniques (e.g. monitoring of electrochemical parameters) and the necessity of a close collaboration between electrochemists and conservators during a conservation project.

A BIT OF HISTORY

If electrolytic techniques¹ have been used since the beginning of the 20th century to stabilise and clean archaeological artefacts [1–5], it is only since the 1990s that these treatments were correctly monitored. One of the first scientist to employ them was certainly Rathgen (Berlin, Germany) who at the turn of the century applied cathodic polarisation to stabilise bronze artefacts [3]. He was followed in USA by Fink and Eldridge who worked extensively on Egyptian artefacts [4]. They designed the so-called “Fink method” that was later on criticised because of the formation with time of a blue-green excrecence that disfigured the artefacts.

New developments were performed in the middle of the century by Plenderleith (London, UK) [6] not only on bronze but iron based artefacts. He preferred though electrochemical² to electrolytic processes and was convinced that these treatments should be used in combination to mechanical ones. He suggested specific current values to clean and stabilise active artefacts. Cleaning of iron could be performed at 10A/dm² and lower current densities (2A/dm²) were given for iron. Once again this knowledge moved to the USA where Hamilton developed it for the conservation of marine artefacts [7]. North (Australia) [8] further developed this approach and suggested to work at constant voltages to stabilise marine wrought (5V) and grey cast iron (3V).

Some major improvements were brought by the Valectra division of Electricity of France which reviewed the treatment of marine artefacts using electrolytic techniques from 1985 to 1995 [9]. Unlike previous approaches, cathodic potentials were

1 Techniques which use an external generator as a source of current.

2 The source of current is provided by the oxidation of a “sacrificial anode” such as zinc or aluminium or any other oxidation process.



Fig. 1 Bell recovered from the wreck of the *Sundsborg* (1929) (credit EVTEK).

chosen to monitor the cleaning and stabilisation processes. In 1988 this laboratory was in charge of the conservation of the first 2000 objects recovered from the *Titanic wreck* and new electrolytic techniques (electrolytic pencil, electrophoresis for organic materials) were developed at that occasion [9].

Since 1995, another French laboratory Arc'Antique specialised in the treatment of marine artefacts has been conducting research projects to assess the affect of electrolytic techniques on artefacts and to monitor properly the treatments considered [10]. As a result electrolytic parameters for the cleaning and the stabilisation of iron, copper, lead, silver are now well known and electrolytic techniques are considered as safe if used properly [11]. Further developments of these techniques are in progress [12]. Scientists try indeed to optimise the existing treatments [13] and to apply them to composites artefacts (metal/ waterlogged wood or textile) [14, 15].

SOME WELL KNOWN APPLICATIONS

Major applications of these treatments concern both movable artefacts (metals and composite artefacts) and immovable structures [wall to desalinate (use of electrophoresis) and sculptures to protect (by cathodic protection)].

As regards movable artefacts the objective of the treatments is often to optimise results already achieved through the more traditional mechanical or chemical techniques, to work in much safer conditions (mechanical cleaning of soft metals might cause serious damage and the use of chemicals only might change drastically the appearance of some artefacts) and to have a more homogeneous action on the surface of the whole artefact. Some examples are presented below.

Cleaning and stabilisation of marine artefacts Apart from the removal of marine crust with hydrogen gas that evolves at the surface of the remaining material polarised cathodically, another important application is the stabilisation of active corrosion (due to chlorides salts) on copper or iron based alloys. Figure 1 shows a bell from the



Fig. 2 Treatment of two of the bronze cannons recovered from the wreck of the San Diego (credit ART-Métal).

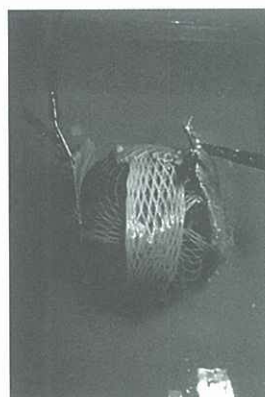


Fig. 4 Electrophoresis performed on a ball of hemp recovered from the charge of a cannon (credit Arc'Antique).



Fig. 3 Cleaning of iron stains on a ceramic recovered from the wreck of the Titanic (credit EDF-Valectra).

wreck of the *Sundsborg* (1929, Finland) that presents areas of active corrosion (formation of green powdery atacamite and paratacamite). The cathodic polarisation of artefacts at required potentials permits the progressive removal of most of the chloride species at a faster rate than by immersion [Figure 2]. Sodium sesquicarbonate ($\text{pH}=10$) is used for copper based alloys [16] and potassium or sodium hydroxide for iron based alloys [17].

Innovative protocols have been designed for cleaning iron stains on non metallic artefacts such as the electrolytic pencil [Figure 3] or for removing iron salts from organic materials [Figure 4].

Cleaning of silver tarnish Silver tarnish is difficult to clean mechanically without damaging the surface of the precious metal. The application of a cathodic polarisation at a constant potential allows to get a less invasive and more homogeneous cleaning through the reduction of silver corrosion products (Ag_2S and AgCl) in silver. Figure 5 shows the different steps of the cleaning process on a silvered brass saxophone from the Music Museum of Paris [18].

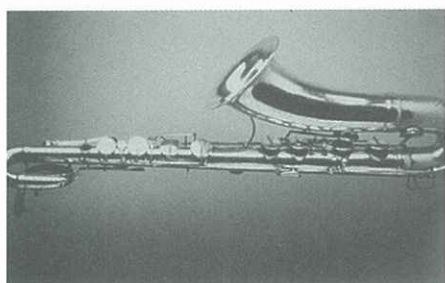
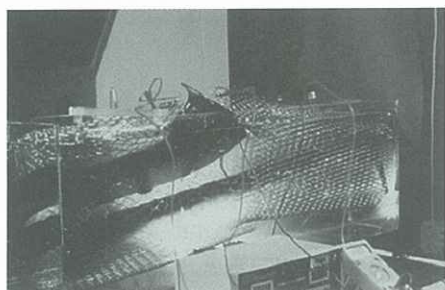


Fig. 5 The different steps of the cleaning of silver tarnish on the surface of a Sax saxophone of the Music Museum of Paris.
(a) before treatment.
(b) during treatment.
(c) after electrolytic cleaning and fine polishing with cotton (credit ART-Métal).

USE OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN CONSERVATION: A REVIEW

Most conservation professionals have heard of the Nernst equations that refer to oxydo-reduction reactions and the E-pH diagrams (so-called Pourbaix diagrams [19]). Unfortunately most of them use electrochemical processes as recipes (cleaning provoked by the bubbling of hydrogen) without any consideration of the specificity of each material.

There is a need then of a better understanding of the role of some essential parameters such as E_{CORR} (corrosion potential) that requires the use of a reference electrode, the pH of the electrolyte and the cathodic and anodic potentials applied to the artefacts. These different parameters are reviewed in the following where the information gained from electrochemical systems without external current and electrolytic ones requiring an external current are clearly separated.

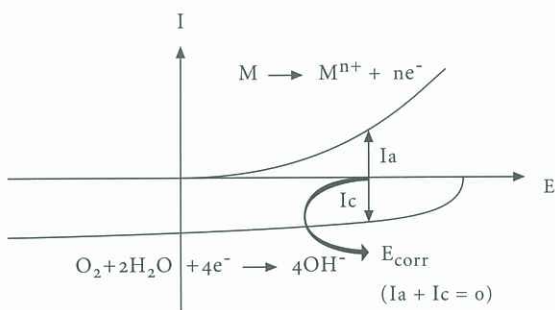


Fig. 6 Determination of E_{corr} in the case of two half reactions occurring on a metal surface.

Without external current When referring to electrochemical processes without any external current the most important parameter to use is E_{corr} . This potential represents all electrochemical reactions occurring on the metal surface while immersed in a solution. For a metal M immersed in water these reactions would be:



As a result the precipitate $M(OH)_n$ is obtained. Each half electrochemical reaction gives a specific current (I_a : anodic current for the oxidation and I_c : cathodic current for the reduction) represented on the I - E diagram of Figure 6. E_{corr} is the potential for which $I_a + I_c = 0$. Only one potential respects this condition.

E_{corr} can be measured easily with a reference electrode (calomel, sulphate mercury, silver/silver chloride...) and a multimeter. Both instruments have first to be checked to make sure that the potential measured is correct. The silver/silver chloride reference electrode is often used in conservation. Its potential versus the Standard Hydrogen Electrode (SHE) is $0.2V/SHE$.

The choice of the appropriate electrolyte for a conservation treatment is based on E - pH diagrams. These diagrams give fields of stability of metallic species: either the metal is immune (M), corrodes (M^{n+}) or passivates ($M(OH)_n$). Figure 7a presents the E - pH diagram for Fe in standard conditions and Figure 7b a simplified version. Note that the potentials are given versus SHE. Furthermore the two diagonals (a and b) give the field of stability of the aqueous solvent. Above the upper diagonal water is decomposed in oxygen, below the lower diagonal it is decomposed in hydrogen.

The Fe Pourbaix diagram shows that to be safe the treatment should be performed in alkaline solutions (where passivation is observed). Often we use diluted NaOH or KOH solutions having a pH of 13 [17].

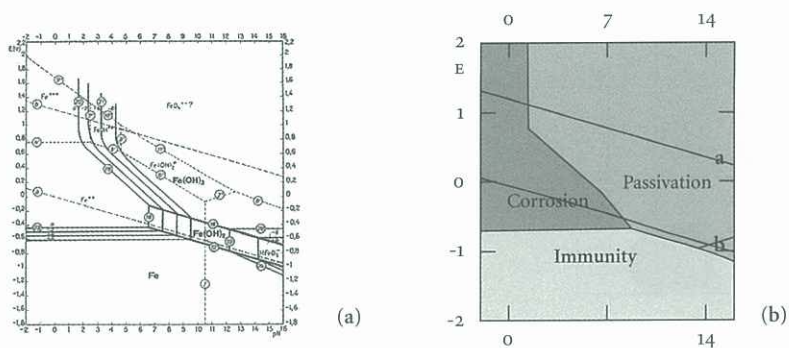


Fig. 7 E-pH diagram for Fe from Pourbaix [19].
 (a) Standards conditions.
 (b) [species]= 10^{-6} M.

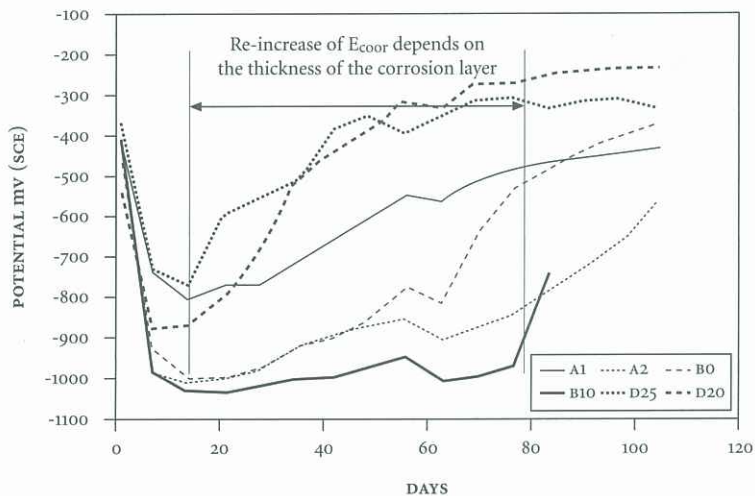


Fig. 8 E_{CORR} vs. time for iron archaeological artefacts immersed in 0.5 M sodium hydroxide [20]. The preliminary decrease of E_{CORR} is due to the reaction/transformation of the corrosion layer with the electrolyte. The thicker the layer is, the longer it takes to the potential to re-increase (normal trend of iron in sodium hydroxide).

E_{CORR} measurements can be used to monitor the behaviour of a metal surface with time in a specific solution. The plot obtained shows whether the metal passivates (increase of E_{CORR} with time) or corrodes (decrease of E_{CORR} with time). These trends are slightly modified when real archaeological artefacts are considered. Indeed thick corrosion layers covering the remaining metal surface are reacting with the electrolyte and change then the electrochemical behaviour of the artefact [Figure 8].

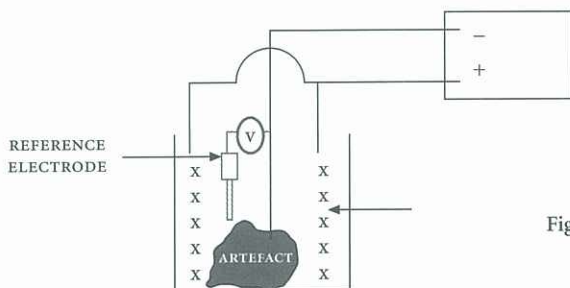


Fig. 9 Electrochemical device using a power supply to polarise cathodically an artefact.

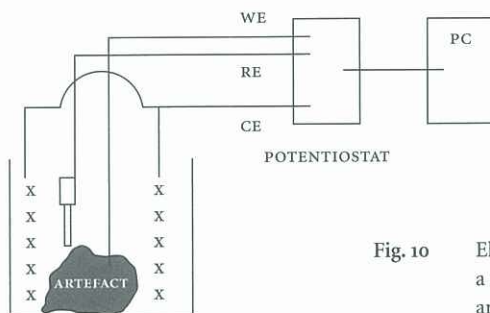


Fig. 10 Electrochemical device using a potentiostat to polarise an artefact.

The understanding of electrochemical processes through the measurement of E_{CORR} is essential when studying the corrosion of an artefact conserved *in-situ* (in a burial or marine environment) and monitoring artefacts stored or stabilised in specific solutions [13].

With external current The potential of an artefact can be artificially modified with a power supply (or generator). The polarisation (or modification) is performed in the cathodic (decrease of potential from E_{CORR}) or anodic (increase of potential from E_{CORR}) fields. The objective here is to favour a specific electrochemical reaction for the more effective cleaning or stabilisation of an artefact. The use of a reference electrode is required to impose the correct potential as well as a counter electrode [anode (+) if the artefact is the cathode (-) or the other way round — see Figure 9]. An amperemeter can be added in the circuit to measure the current. The disadvantage of the technique is that the potentials applied are not easy to monitor when the power supply is of a poor quality (often the case). Furthermore the reactivity of the artefact might appear different than expected due to the presence of unknown corrosion products which electrochemical behaviour has still to be studied.

A simple application of this technique is the use of sacrificial anodes for the *in-situ* conservation of marine iron artefacts. In that case the power supply will be a zinc or aluminium anode and the potential applied will depend on the surface of the sacrificial anode.

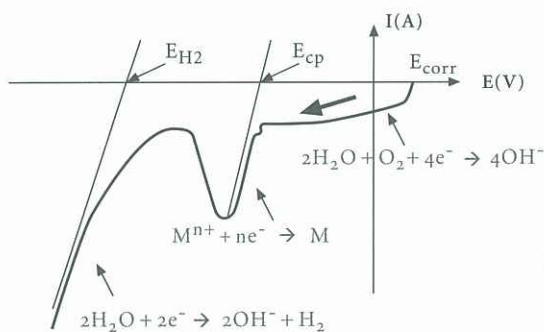


Fig. 11 Voltammetric curve obtained on an artefact covered with a specific corrosion product and polarised in the cathodic field from E_{corr} to the evolution of hydrogen.

A more advanced way of controlling electrochemical reactions on a metal surface is through the use of a potentiostat. This “sophisticated” power supply has three terminals instead of two [Figure 10]. The artefact is the Working Electrode (WE). The second terminal is for the counter electrode (CE) and the third one for the reference electrode (RE). Not only this instrument allows to work at constant potential (either cathodic or anodic) and to monitor the current with time but measurements can be made to define the conditions of a treatment. These measurements often start from E_{corr} and the potential of the artefact is scanned (at a rate between 1 to 60mV/s) in the cathodic or anodic fields to reveal the different electrochemical reactions that can occur before the decomposition of water in hydrogen (cathodic side) or oxygen (anodic side).

Once the conditions of the treatment have been established a simple power supply can be used to apply the required potential. There are exceptions though where it is safer to use a potentiostat. For instance when the artefact is very small and requires very low current or when unknown corrosion products are present at the surface of the artefacts and need to be studied. The potentiostat can be controlled via a PC equipped with a corrosion software.

As an application Figure 11 shows how would react a metal surface covered with a specific corrosion product immersed in a solution that is electrochemically inactive. When its potential is scanned in the cathodic field from E_{corr} to the decomposition of the aqueous solution in hydrogen, the voltammetric curve shows first a plateau corresponding to the reduction of oxygen dissolved in the solution. A peak starting at E_{cp} (cp refers to cathodic peak) appears afterwards and corresponds to the reduction of the metallic species M^{n+} . Finally the important wave corresponds to the evolution of hydrogen, starting at E_{H_2} . We are here below the field of stability of the aqueous electrolyte.

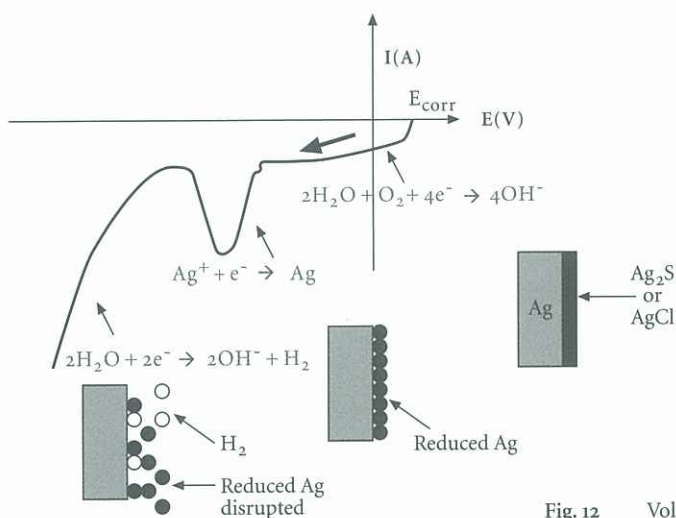


Fig. 12 Voltammetric curve obtained on tarnished silver polarised cathodically.

Voltammetric curves are sometimes difficult to interpret, particularly in the case of real artefacts where complex corrosion layers are present. Several peaks might overlap and no clear conclusion can be drawn as regards the corrosion products present (no characteristic E_{cp} can be determined). Therefore to define the conditions of a treatment, voltammetric curves are plotted on artificial coupons that simulate real artefacts but are covered with thin corrosion layers made of specific corrosion products.

A BETTER DEFINITION OF ELECTROLYTIC PARAMETERS AND MONITORING OF CONSERVATION TREATMENTS: SOME CASE STUDIES

Cleaning of silver tarnish The reduction of Ag_2S (or $AgCl$) in Ag only occurs when the potential of the peak corresponding to the reduction of Ag^+ in Ag is reached [18, 22]. Attention has to be paid not to apply a too negative potential otherwise the silver reduced as small particles might be disrupted with the evolution of hydrogen [Figure 12]. It is common practise in fact to perform the reduction at the maximum of the reduction peak. The reduction process can then be monitored by plotting the current versus time as represented on Figure 13.

Problems occur when the artefact is not made of pure silver but contains some copper or is made of a silvered copper alloy. In that case there is some chance that copper corrosion products form on the metal surface. Because the reduction of copper oxide and copper sulphide happen almost at the same potential as the reduction of silver sulphide, the formation of reduced copper is expected. If in large proportion, this reduced copper will change the appearance of the metal surface.

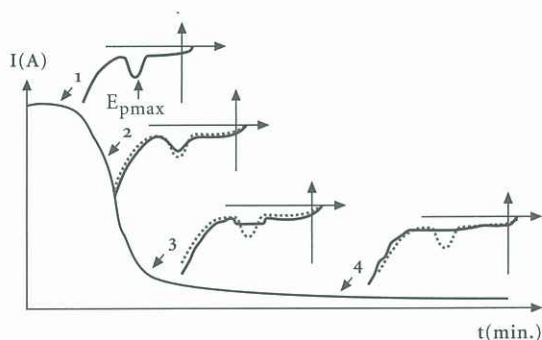
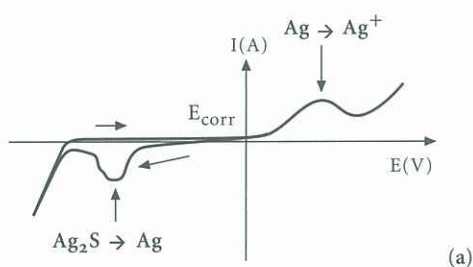


Fig. 13 Monitoring of the reduction process on tarnished silver through the measurement of the current versus time at E_{pmax} . The decrease of the current corresponds to the progressive disappearance of the cathodic peak as indicated by steps 1 to 4.



(a)



(b)

Fig. 14 Use of a potentiostat to establish the electrolytic parameters required for the cleaning of silver tarnish formed on the gilt silver plates of the shrine of St Sigismond's children (St Maurice Abbaye, CH).

Silver tarnish (Ag_2S or $AgCl$) form too on gilt silver due to the diffusion of silver through the gold layer in atmospheres rich in sulphur species. If reduced in a same way as before, the surface of the gold will be covered with reduced Ag. For that reason another electrolytic step is required to dissolve the reduced Ag in Ag^+ . This time the artefact is polarised anodically at the potential corresponding to the maximal oxidation of Ag in Ag^+ (Figure 14a – [23]). Such an approach (preliminary cathodic polarisation followed by an anodic polarisation) has been used to clean the gilt silver plates of the shrine of St Sigismond's children (St Maurice Abbaye – CH) at the Laboratory of the Museum of Art and History (Geneva, CH). Figure 14b shows the treatment of one of the plates monitored with a potentiostat.

After the cleaning process the artefact is often quite dull and to recover the initial shine a slight polishing with cotton is needed.

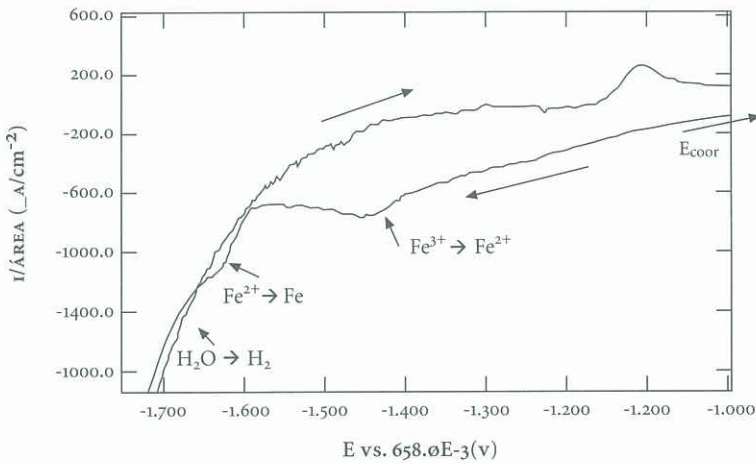


Fig. 15 Detail of the voltammetric curve for iron in 1%w/v KOH solution. Scanning rate=30mV/s.

Conservation of marine metal artefacts Figure 7b shows that depending on the value of the potential of the metal above or below diagonal b, the aqueous solution will or will not decompose in hydrogen. Still the potential at which this electrochemical reaction occurs has to be determined kinetically with a potentiostat. Figure 15 is showing the voltammetric curve for iron in 1% (w/v) KOH solution (pH=13). When scanning the potential from E_{corr} to the evolution of hydrogen two peaks are revealed. The first one corresponds to the reduction of Fe^{3+} in Fe^{2+} and the second of Fe^{2+} in Fe before the wave of the decomposition of water in hydrogen

If cleaning of the marine crust is required, the potential to apply will have to be below $-1.6V/ESS$ (sulphate mercury reference electrode: $0.658V/SSHE$). In this range of values Fe^{2+} will be reduced in Fe too. Once the crust is removed the stabilisation of the iron artefact can proceed at a lower potential. Since iron oxyhydroxide ($bFeOOH$) containing chloride species are decomposed at around $-1.45V/ESS$, this potential is chosen for the stabilisation process.

Electrolytic cleaning and stabilisation are applied systematically on encrusted marine grey cast iron artefacts. These artefacts are usually covered with a conductive graphitic corrosion layer that retains the original shape of the artefact. Wrought iron artefacts have often lost their original surface. Cleaning is performed mechanically then. Electrolytic stabilisation follows but it requires special care. Since no hydrogen bubbling is permitted, researchers have developed an innovative technique based on the use of pulsed currents [17] that favour fast electrochemical reactions (reduction of Fe^{3+} in Fe^{2+}) instead of slow processes (such as the decomposition of the solution in hydrogen).

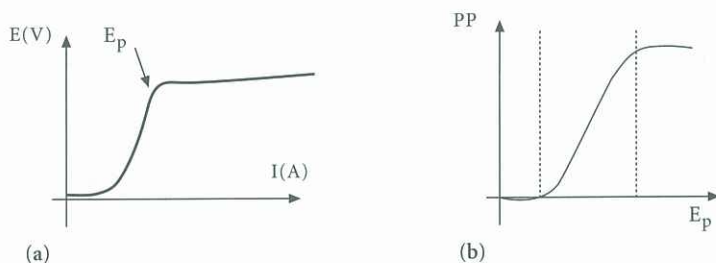


Fig. 16 Definition of pitting potential and probability of pitting (PP) on aluminium alloys versus the pitting potentials measured.

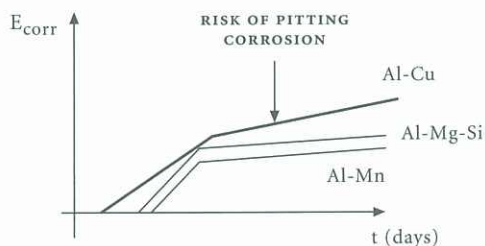


Fig. 17 Monitoring of E_{corr} vs time for some aluminium alloys in a buffered neutral solution containing 10^{-3}M chlorides.

Other applications Aluminium alloys are very sensitive to pitting corrosion. This form of corrosion is characterized by a potential above which the corrosion develops very fast (the corresponding current increases drastically) as indicated on Figure 16a. This pitting potential is not an exact value but there is a range of potentials in which the probability of pitting increases [Figure 16b].

Aluminium alloys (Al-Cu, Al-Mg-Si, Al-Mn) from elements recovered from marine aircrafts remains are impregnated with chlorides. Their stabilisation requires to immerse them in a neutral buffered solution (sodium citrate) [24]. The process can be monitored through the measurement of E_{corr} versus time. It has been noticed that E_{corr} increases faster for Al-Cu alloys than for Al-Mg-Si and Al-Mn [Figure 17]. Therefore the probability of pitting of the former alloys increases as well and requires more regular change of the stabilisation solution.

CONCLUSION

Electrochemical processes are quite complex ones. They require some basic theoretical knowledge before using them in the conservation field. Parameters such as E_{corr} and the effect of pH, corrosion layers on its values are particularly important. Furthermore the information given by voltammetric curves are essential and conservators should be able to read them.

Still in parallel to this scientific knowledge a broad experience in the use of these techniques is needed if conservation professionals want to use them as efficiently as other more traditional techniques.

It is clear that the limited use of these techniques in the conservation of metal artefacts is due to the lack of practise. Training schools should absolutely insert the use of electrochemical and electrolytic treatments in conservation in the curriculum of the students. Furthermore more conservation laboratories specialised in these techniques should offer placements to students in order for them to gain the practical experience that they will never get otherwise.

REFERENCES

- [1] DRAYMAN-WEISSER, T. (1994), "Perspective on the history of the conservation of archaeological copper alloys in the USA", *Journal of the American Institute for Conservation*, 33, 2, 6, pp. 141–152. Can be downloaded at the following address: http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic33-02-006_2.html.
- [2] GILBERG, M. (1987), "Friedrich Rathgen: the father of modern archaeological conservation", *JAIC*, 26, 2, 4, pp. 105–120. Can be downloaded at the following address: http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic26-02-004_indx.html.
- [3] RATHGEN, F. (1905), *The Preservation of Antiquities*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [4] FINK, C. and ELDRIDGE, C.H. (1923), *Efficient Method for Restoration of Antique Bronzes Badly Corroded or Crusted Over*. Unpublished typescript. Walters Art Gallery.
- [5] NICHOLS, H. W. (1930), *Restoration of Ancient Bronzes and Cure of Malignant Patina*, Field Museum of Natural History, Chicago.
- [6] PLENDERLEITH, H.J. and WERNER, A.E.A. (1971), *The conservation of Antiquities and Works of Art*, 2nd Ed., Oxford University Press, London.
- [7] HAMILTON, D.L. (1996), *Basic Methods of Conservation Underwater Archaeological Material Culture*, US. Legacy Resource Management Program, U.S. Department of Defense, Washington, D.C. Can be downloaded from <http://nautarch.tamu.edu/class/anth605/File0.htm>
- [8] NORTH, N.A. (1987), "Conservation of metals", in *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Ed. C. Pearson, Butterworths, London, pp. 207–252.
- [9] MONTLUÇON, J. et LACOUDRE, N. (1989), *Les objets du Titanic – La Mémoire des Abîmes*, Ed. Hermé JFG.
- [10] LACOUDRE, N. et DEGRIGNY, C. (1999), "Les traitements électrolytiques", in *A la Recherche du Métal Perdu – Les Nouvelles Technologies dans la Restauration des Métaux Archéologiques*, Ed. H. Meyer-Roudet, Errance, Paris, pp. 114–127.
- [11] DEGRIGNY, C. (2001), "Du dégagement des canons par électrolyse à la consolidation-réductrice des plombs altérés (ou l'histoire de l'optimisation des techniques de restauration du métal par voie électrolytique)", *Cahier Technique de l'Araafu*, n.° 7 : 16^{ème} Journées des Restaurateurs en Archéologie, ARC-Nucléart – 12–13 Octobre 2000, pp. 32–35.
- [12] COSTA, V. (2002), "Electrochemistry as a conservation tool: an overview", in *Conservation Science 2002*, Edinburgh, 22–26 May 2002, Ed. Joyce H. Townsend, K. Eremin and A. Adriaens, Archetype, London, pp. 88–95.
- [13] LEYSSENS, K., ADRIAENS, A., PANTOS, E. and DEGRIGNY, C. (2004), "Study of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilisation processes of archaeological copper artefacts", in *METAL 04 Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Canberra, Ed. J. Ashton and D. Hallam, National Museum of Australia, Canberra, pp. 332–343.
- [14] ARGYROPOULOS, V., DEGRIGNY, C. and GUILMINOT, E. (2000), "Monitoring treatments of waterlogged iron-wood composite artifacts using Hostacor IT – PEG 400", *Studies in Conservation*, 45, pp. 253–264.
- [15] DEGRIGNY, C., BARON, G., CHRISTODOULOU, P., TRAN, K. and HIRON, X. (2002), "Conservation of a collection of waterlogged composite rifles dating from the 17th century recovered from the Brescou II marine site", *ICOM-CC Woam Conference*, Stockholm (2001), Publ., Bremerhaven, pp. 399–411.
- [16] BERTHOLON, R., BELL, B., BLENGINO, J.-M. and LACOUDRE, N. (1995), "Stabilisation de la corrosion d'un objet archéologique en alliage cuivreux par électrolyse à faible Polarisation dans le sesquicarbonate de sodium", in *METAL 95 Proceedings of the International Conference on Metal Conservation*, Semur-en-Auxois, Ed. Ian D. Macleod, Stéphane L. Pennec and Luc Robbiola, James & James, London, pp. 209–219.
- [17] DALARD, F., GOURBEYRE, Y. and DEGRIGNY, C. (2002), "Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current", *Studies in Conservation*, 47, pp. 117–121.
- [18] DEGRIGNY, C. and JERÔME, M. (1993), "Mise au point d'une procédure de traitement d'instruments de musique en laiton argenté sulfuré", *Science et Technologie de la Conservation et de la Restauration des Œuvres d'Art et du Patrimoine*, 3, pp. 60–65.

- [19] POURBAIX, M. (1963), *Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier-Villars, Paris.
- [20] HJELM-HANSEN, N., VAN LANSCHOT, J., SZALKAY, C. D & TURGOOSE, S. (1994), *Criteria for the Stability of Archaeological and Historical Artefacts and Standards for the Assessment of Conservation Procedures, Final Report*, Contrat Européen n.º STEP-CT90-115, 50.
- [21] DEGRIGNY, C and SPITERI L. (2004), "Electrochemical monitoring of marine iron artefacts during their storage / stabilisation in alkaline solutions", in *METAL 04 Proceedings of the ICOM-CC Metal WG Interim Meeting METAL 04*, pp. 315–331.
- [24] DEGRIGNY, C., JERÔME, M. and LACOUDRE, N. (1993), "Surface cleaning of silvered brass wind instruments belonging to the Sax collection", *Corrosion Australasia*, 18, pp. 16–18.
- [23] DEGRIGNY, C., WÉRY, M., VESCOLI, V. et BLENGINO, J-M. (1996), "Altération et nettoyage de pièces en argent doré", *Studies in Conservation*, 41, pp. 170–178.
- [24] DEGRIGNY, C. (1993), "La mise au point d'un traitement cathodique de stabilisation de vestiges aéronautiques immergés en alliages d'aluminium", in *Saving the Twentieth Century: the Conservation of Modern Materials*, Ed. D. Grattan, Canadian Conservation Institute, Ottawa, pp. 373–379.

BIOGRAPHIC NOTE

Christian Degrigny obtained his engineering degree from the National School of Electrochemistry and Electrometallurgy in Grenoble in 1985, and later received a Ph.D. in analytical chemistry from the University of Paris VI (1990). He has conducted research in various conservation laboratories: Valectra group at Electricité de France, Conservation Annex of the Australian War Memorial, Laboratories ART Métal and Arc'Antique where he specialized in the development of electrolytic treatments in conservation. He then moved to Finland to coordinate training programmes at the Conservation Department at EVTEK – Institute of Art and Design. In 2003 he moved again to Malta to work as the head of the Diagnostic Science Laboratories at the Malta Centre for Restoration.

Since 2002 he is the coordinator of the ICOM-CC Metal WG and has been very active in promoting worldwide networking in metal conservation.

As a partner in different EU or international projects (COST Actions, INCO-MPCI PROMET, IAEA regional projects) he has been trying to use the funding possibilities of these projects to create bridges and meeting opportunities (training schools, workshops, seminars) to enlarge the skills and knowledge of conservation professionals. Currently he is a freelance expert, lecturing in different conservation schools (Oslo, La Chaux de Fond (CH), Amsterdam, Malta) and contributing to different EU projects (PROMET, COST D42). He is as well a member of the working group of Synchrotron SOLEIL/Cultural Heritage. Very recently he moved back to France to start with a colleague a cultural and scientific project at Château de Germolles, the only remaining palace of the Dukes of Burgundy (14th c.) in France. One of the objectives of the project is to setup summer schools, workshops dedicated to conservation professionals and (of course) related to a multidisciplinary approach of conservation.

RESUMO

Foi usada a difracção de electrões retrodifundidos (EBSD) para estudar amostras do Caldeirão de Gundestrup, uma obra-prima do trabalho em prata da Europa da Idade de Ferro. Uma amostra não apresentava, essencialmente, nem corrosão nem deformação. Outras três exibiam corrosão e deformação a frio, em proporções variadas. Uma outra diferença importante era que a amostra isenta de deformação evidenciava precipitação nos limites de grão, que veio a provar-se ser descontínua por EBSD. Uma vez que as amostras possuíam composições comparáveis, os resultados indicam que a deformação a frio residual era muito mais prejudicial para a resistência à corrosão do que a precipitação descontínua. Isto tem implicações para a conservação, visto que os artefactos e as partes dos artefactos que contêm deformação a frio residual serão provavelmente mais danificados pela corrosão, e mais susceptíveis aos danos continuados. Um outro resultado significativo, contrário a sugestões precedentes, é que as características da precipitação descontínua não podem ser usadas determinar a idade, e daí a autenticidade, dos artefactos de prata.

PALAVRAS-CHAVE

Prata antiga, corrosão, deformação a frio, precipitação.

4

EBSD OF CORROSION, DEFORMATION AND PRECIPITATION IN THE GUNDESTRUP CAULDRON

*R.J.H Wanhill*¹; *T. Hattenberg*¹; *J.P. Northover*²

ABSTRACT

An Electron Backscatter Diffraction (EBSD) was used to study samples from the Gundestrup Cauldron, a masterpiece of European Iron Age silverwork. One sample was essentially uncorroded and deformation-free. Three others contained varying amounts of corrosion and cold-deformation. Another important difference was that the deformation-free sample showed grain boundary precipitation, proven by EBSD to be discontinuous precipitation. Because the samples had comparable compositions, the results indicate that remanent cold-deformation was much more detrimental to corrosion resistance than discontinuous precipitation. This has implications for conservation, in that artefacts and parts of artefacts containing remanent cold-deformation will likely be more damaged by corrosion, and more susceptible to continuing damage. Another significant result, contrary to previous suggestions, is that the discontinuous precipitation characteristics cannot be used to determine the age, and hence authenticity, of silver artefacts.

KEYWORDS

Ancient silver, corrosion, cold-deformation, precipitation.

INTRODUCTION

Automated Electron Backscatter Diffraction (EBSD) has become available in the last decade. Used with a Scanning Electron Microscope (SEM), EBSD is a powerful technique for microstructural analysis, including crystallographic texture, grain orientations and shapes, grain boundary and other boundary characteristics, deformation microstructures and phase identification. In the present study EBSD has been used, combined with a Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG SEM), to analyse small samples from the Gundestrup Cauldron. The results are directly relevant to conservation of ancient silver, and there are other implications too.

THE GUNDESTRUP CAULDRON

Figure 1 shows the reassembled Gundestrup Cauldron, which is 69 cm in diameter and 42 cm high. It is the largest surviving silverwork from the European Iron Age, dating to the 2nd or 1st century BCE, and was found dismantled in a peat bog in Denmark in 1891. Owing to its size, high quality workmanship and iconographic variety, the Cauldron has been the subject of many studies, particularly about its origin, which is still controversial.

- 1 National Aerospace Laboratory NLR, Amsterdam, The Netherlands. 2 Department of Materials, University of Oxford, Oxford, UK.



Fig. 1 The Gundestrup Cauldron.

The Cauldron consists of twelve plates and a bowl of 95–98% silver. Chemical analysis shows comparable compositions, with copper as the main, and varying, impurity element. This limited variation in composition is useful for archaeometallurgical studies.

EXPERIMENTAL INFORMATION

Four small samples taken from different parts of the Gundestrup Cauldron and embedded in a conducting resin were prepared for metallography by standard polishing and etching methods. The etchant was ammoniacal hydrogen peroxide. The samples were examined using a FEG SEM equipped with EBSD. As indicated in the introduction to this paper, the EBSD technique provides many analysis options. We found the following options of most use:

- Inverse pole figure (IPF) colour coded maps.
- Boundary rotation angle maps.
- Coincidence site lattice (CSL) maps.

Chemical analyses (wt.%) The samples had the following compositions:

Sample	Cu	Au	Pb	Bi	Traces
361	4.64	0.29	0.39	0.07	Fe, Ni
363	1.76	0.35	0.52	0.13	Fe, Zn
365	2.17	0.33	0.58	0.11	Fe, Ni, Zn
366	3.44	0.36	0.64	0.11	Fe, Ni, Zn

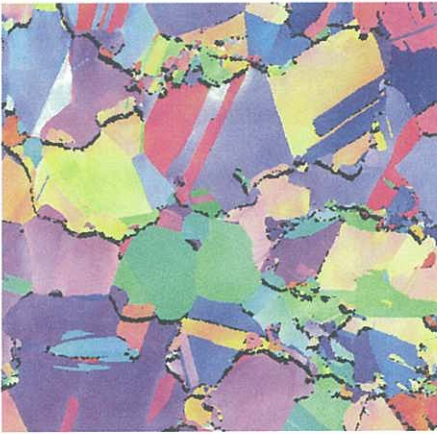
Analysis types	Figure numbers	Observations and interpretations
IPF colour coded map	2	<ul style="list-style-type: none"> · random orientation equiaxed grains containing annealing twins · “black” ledges due to selective etching at precipitate boundaries
Boundary rotation angle map	3a	<ul style="list-style-type: none"> · mainly 45° – 60° boundaries, mostly annealing twins; few low-angle (1° – 15°) boundaries
CSL map for Σ_3 boundaries	3b	<ul style="list-style-type: none"> · Σ_3 boundaries mostly annealing twins; grain boundaries and precipitates visible
IPF map/SEM image (details)	4	<ul style="list-style-type: none"> · precipitate nucleation and growth, diagnostic for discontinuous precipitation

Table 1 EBSD analyses of sample 366.

Apart from the copper contents the samples had fairly similar amounts of other elements.

EBSD of sample 366 SEM imaging showed this sample to be virtually free of corrosion and cold-deformation, i.e. it had not undergone further mechanical processing after a final annealing heat-treatment. The EBSD analyses are shown in Figures 2–4, and their interpretation is given in Table 1. The most significant results are a random microtexture and extensive precipitation at grain boundaries. Figure 4 compares details of Figure 2, the IPF colour coded map, with SEM images. These comparisons demonstrate that the precipitation is the type known as discontinuous³ precipitation (Smith 1953; Williams and Edington 1976; Gust 1979; Doherty 1996). The precipitation is due to copper, first shown by Fraenkel (1926) and Norbury (1928).

3 The term “discontinuous” can be confusing. It refers to an abrupt change in alloy matrix composition, not the precipitate technology.



40 μm

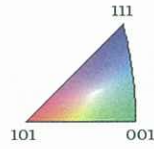
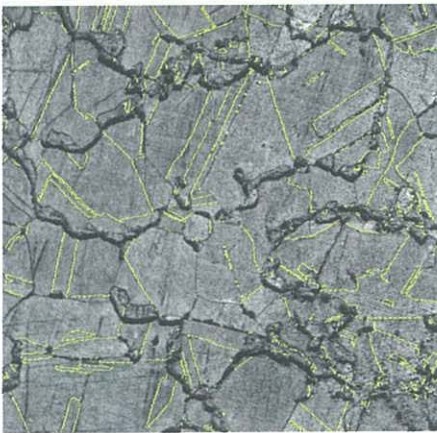
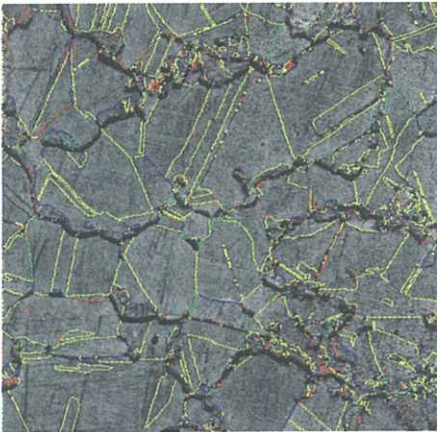


Fig. 2 Inverse pole figure (IPF) [001] colour coded map.



40 μm

Fig. 3 Boundary maps for sample 366.
 (a) Image quality (IQ) map with rotation angles.
 (b) Coincident site lattice (CSL) map with Σ_3 boundaries.








BOUNDARIES: ROTATION ANGLE			
	Min.	Max.	Fraction
	1°	15°	0.178
	15°	30°	0.047
	30°	45°	0.158
	45°	60°	0.602
	60°	75°	0.015
	75°	90°	0.000
	90°	180°	0.000



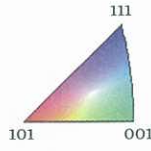
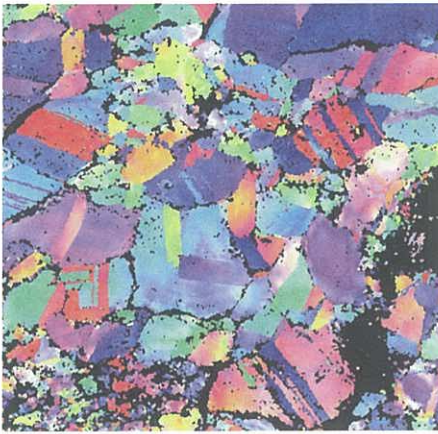
Fig. 4 Details of precipitate nucleation and growth in sample 366.

Analysis types	Figure numbers	Observations and interpretations
IPF colour coded map	5a	<ul style="list-style-type: none"> random orientation equiaxed grains containing annealing twins; deformation-induced minor orientation changes within grains and twins
IPF colour coded maps	6a, 7a	<ul style="list-style-type: none"> deformation-induced local texturing; annealing twins increasingly less visible
IPF colour coded map	5a, 6a, 7a	<ul style="list-style-type: none"> corrosion-induced cracking (“black” regions) mainly along grain boundaries and intensive in areas of small recrystallized grains, see figures 5a and 6a
boundary rotation angle maps	5b, 6b, 7b	<ul style="list-style-type: none"> increasing amounts of low-angle (1° – 15°) boundaries from deformation by slip increasing numbers of deformation twins (narrow, irregular pairs of yellow colour-coded boundaries)
IPF and boundary rotation angle maps	7	<ul style="list-style-type: none"> corrosion-induced transcrystalline cracking, some along deformation twins

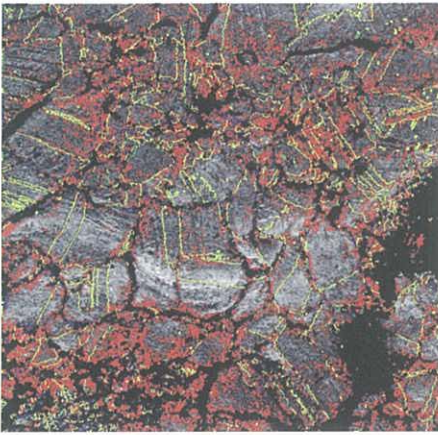
Table 2 EBSD analyses of sample 361, 363 and 365.

EBSD of samples 361, 363, 365 SEM imaging showed these samples to be damaged by corrosion and to contain remanent cold-deformation. The EBSD analyses are shown in Figures 5–7, and their interpretation is given in Table 2. The most significant results are increased corrosion damage, visible as cracking, with increased remanent cold-deformation, and no evidence of precipitation at grain boundaries. The corrosion-induced cracking occurred mainly at grain boundaries, but was also transcrystalline, as is best seen in Figure 7a








The link between corrosion and cold-deformation agrees with results from investigating an Egyptian silver vase (Wanhill *et al.* 1998) and re-interpretation of damage in an Indian silver coin (Thompson and Chatterjee 1954; Wanhill 2002). In particular, the Egyptian vase investigation showed that transcrystalline corrosion occurred along slip lines and deformation twin boundaries.



30 μm

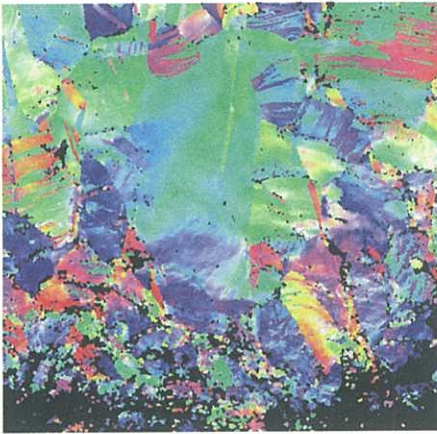


BOUNDARIES: ROTATION ANGLE

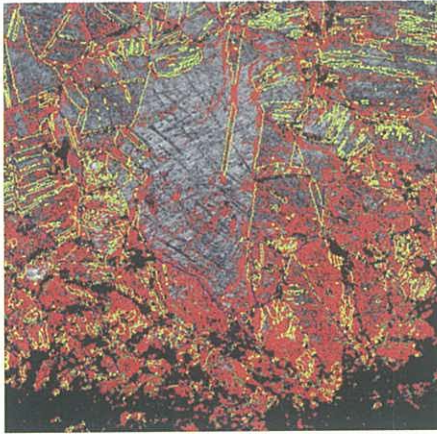
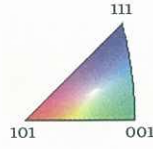
	Min.	Max.	Fraction
	1°	15°	0.678
	15°	30°	0.025
	30°	45°	0.053
	45°	60°	0.236
	60°	75°	0.008
	75°	90°	0.000
	90°	180°	0.000

30 μm

Fig. 5 IPF and (IQ) maps for sample 361.
 (a) Inverse pole figure (IPF) [001] colour coded map.
 (b) Image quality (IQ) map with rotation angles.



45 μm



45 μm

BOUNDARIES: ROTATION ANGLE








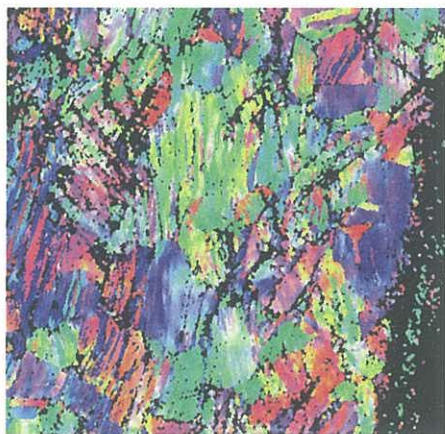
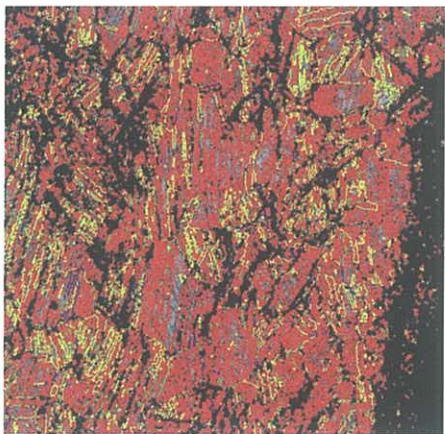
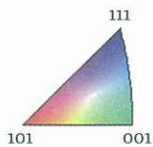
	Min.	Max.	Fraction
	1°	15°	0.724
	15°	30°	0.033
	30°	45°	0.032
	45°	60°	0.201
	60°	75°	0.010
	75°	90°	0.000
	90°	180°	0.000

Fig. 6 IPF and (IQ) maps for sample 363.
 (a) Inverse pole figure (IPF) [001] colour coded map.
 (b) Image quality (IQ) map with rotation angles.



45 μm



45 μm

BOUNDARIES: ROTATION ANGLE








	Min.	Max.	Fraction
	1°	15°	0.798
	15°	30°	0.031
	30°	45°	0.021
	45°	60°	0.143
	60°	75°	0.007
	75°	90°	0.000
	90°	180°	0.000

Fig. 7 IPF and (IQ) maps for sample 365.
 (a) Inverse pole figure (IPF) [001] colour coded map.
 (b) Image quality (IQ) map with rotation angles.

DISCUSSION

Corrosion, deformation, precipitation and conservation The present study indicates that remanent cold-deformation is much more detrimental to the corrosion resistance of ancient silver, *in casu* the Gundestrup Cauldron, than discontinuous precipitation. This is remarkable because the eminent metallurgist Cyril Stanley Smith opined that grain boundaries along which discontinuous precipitation has occurred seem to be highly susceptible to corrosion (Smith 1965). On the other hand, the present findings are consistent with previous work by one of us (JPN) on ancient Bactrian silver. This showed intergranular corrosion and cracking despite copper contents less than 1 wt.%, which is almost certainly too low for discontinuous precipitation to occur, even at above-ambient temperatures: see Figure 10 in Wanhill (2002), which replots data by Ageew *et al.* (1930).

From the above it is evident that conservation of ancient silver should include assessment for remanent cold-deformation. Artefacts and parts of artefacts containing cold-deformation will likely be more damaged by corrosion, and more susceptible to continuing damage. Typical areas likely to contain cold-deformation are chased and stamped decorations, whereby it is noteworthy that for sheet-metal artefacts the *reverse* or *internal* sides may be more susceptible to corrosion (Wanhill *et al.* 1998; Wanhill 2002). Chasing and stamping can result in tensile strains on the reverse or internal sides, and these tensile strains promote corrosion that is analogous — or possibly identical — to a type of stress corrosion cracking (Wanhill 2002; Lichter *et al.* 2001).

Discontinuous precipitation Several aspects of the discontinuous precipitation in silver are of archaeometallurgical and fundamental interest:

- Precipitate widths and morphology.
- Non-occurrence in samples containing remanent cold-deformation.
- Nucleation and growth.

- (1) *Precipitate widths and morphology.* The discontinuous precipitation in sample 366 had widths up to 7 mm and a finely-mottled appearance, see Figures 3 and 4. Some precipitate widths were therefore well beyond 2 mm, which is the maximum predicted for 2000 years of precipitation at ambient temperatures (Wanhill 2002). This prediction assumes Arrhenius-type reaction kinetics and requires extrapolation from experimental data obtained at temperatures of 200 °C and higher. Thus, either Arrhenius reaction kinetics do not apply to ambient temperature precipitation, or else the precipitation in sample 366 occurred at an elevated temperature. Neither possibility can be presently excluded.

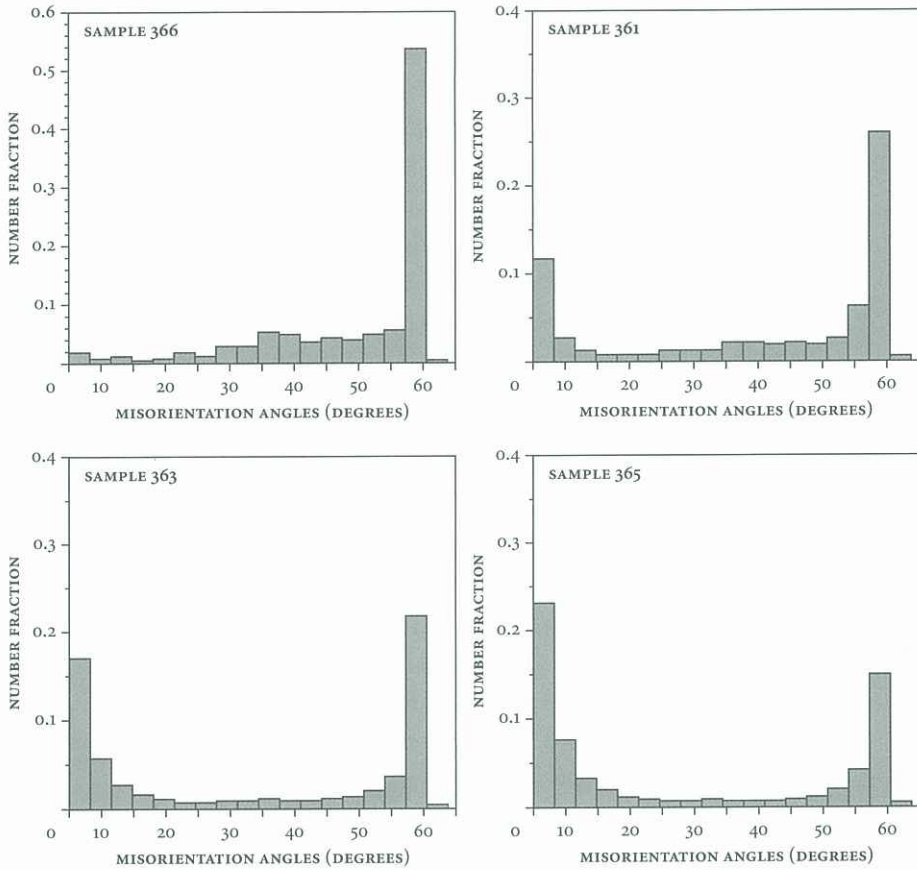


Fig. 8 Misorientation angle histograms for samples 366 (annealed) and 361, 363, 365 (remnant cold-deformation).

The precipitate's finely mottled appearance is consistent with many other results, for both modern and ancient silver (Norbury 1928; Gayler and Carrington 1947; Rose 1957; Smith 1965; Leo 1967; Predel and Ruge 1968; Scharfenberger *et al.* 1972; Schweizer and Meyers 1978a, 1979).

Taken as a whole, the sample 366 precipitate widths and finely-mottled appearance refute a suggestion that the precipitate could be used to determine the age, and hence authenticity, of silver artefacts (Schweizer and Meyers 1978b, 1979). First, many of the precipitate widths were unpredictably large. Second, the precipitate does not form regular lamellae whose spacing might depend on the ageing temperature such that one could distinguish

between genuine long-term precipitation at ambient temperatures and short-term precipitation at elevated temperatures (Schweizer and Meyers 1979).

- (2) *Non-occurrence in samples 361, 363 and 365.* Tests have shown that cold-deformation can reduce the growth rate, and hence width, of discontinuous precipitation in silver-copper alloys at elevated temperatures, and this could be due to deformation-induced continuous precipitation within the grains (Scharfenberger *et al.* 1972). A similar effect could have been operating in samples 361, 363 and 365 (note that sample 361 contains more copper than sample 366), even to the extent that discontinuous precipitation was prevented. However, verification of this will require Transmission Electron Microscopy (TEM).
- (3) *Nucleation and growth.* The nucleation and growth characteristics illustrated in Figure 4 are hallmarks of discontinuous precipitation (Smith 1953; Williams and Edington 1976; Gust 1979; Doherty 1996). An interesting problem is how it is possible for discontinuous precipitation to grow in opposite directions from adjacent sites on the same grain boundary (Williams and Edington 1976; Doherty 1996). An explanation for aluminium-lithium alloys has been proposed (Williams and Edington 1976), but this cannot be a general one or applicable to silver-copper alloys.

Grain boundaries and grain sizes Watanabe (1984, 1993, 1994) and Watanabe *et al.* (1980, 1989) suggested dividing grain boundaries into three character-determined categories: low-angle boundaries with misorientation angles less than 15° ; high-angle CSL boundaries with low Σ coincidence (less than Σ_{29}); and high-angle random boundaries. The basic distinguishing property is that low-angle and low Σ coincidence boundaries are low-energy boundaries, while random boundaries are high-energy boundaries.

This distinction between grain boundary types and structures is relevant to archaeological silver artefacts. These were usually made by combinations of mechanical working (cold-deformation) and annealing heat-treatments. The resulting microstructures would therefore be expected to contain a majority of high-angle random grain boundaries, by analogy with results for aluminium (Watanabe 1984) and iron-silicon alloys (Watanabe *et al.* 1989).

Figure 8 shows misorientation angle histograms for the Gundestrup Cauldron samples. The annealed sample 366 had an evident majority of high-angle misorientations. These corresponded mainly or entirely to high-angle random grain boundaries, since other EBSD measurements showed very few CSL boundaries apart from the Σ_3

annealing twin boundaries. The samples 361, 363 and 365 had progressively decreasing *relative amounts* of high-angle misorientations, but this is because cold-deformation introduced many low-angle boundaries due to slip dislocations.

On balance, we may conclude that the sample grain boundaries were mainly high-angle random boundaries, as expected for most archaeological silver artefacts, see above. This evidence and general supposition lead to two potentially important consequences (Wanhill 2002). First, archaeological silver will contain many grain boundaries susceptible to impurity element segregation, including discontinuous precipitation of copper, but also possible segregation of microstructurally-embrittling elements such as lead and bismuth. Second, if the silver contains cracks, then the grain size is important.

In general, a large grain size is detrimental to archaeological silver embrittlement, whether it is due to corrosion or segregation of microstructurally-embrittling elements (Wanhill 2002). Figures 5a and 6a might seem to contradict this, since they show intensive corrosion-induced cracking in areas of small recrystallized grains. However, the damage is relatively superficial and does not penetrate deeply into the samples. This latter aspect is more important for the overall integrity of an artefact.

CONCLUSIONS

Two main conclusions can be drawn from automated Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analyses of samples from the Gundestrup Cauldron, a famous silver artefact over 2000 years old:

- (1) Remanent cold-deformation was much more detrimental to the corrosion resistance than grain boundary discontinuous precipitation. Conservation of ancient silver should include assessment for remanent cold-deformation.
- (2) The characteristics of discontinuous precipitation cannot be used to determine the age, and hence authenticity, of silver artefacts.

REFERENCES

- AGEEW, N., HANSEN, M., and SACHS, G. (1930), "Entmischung und Eigenschaftänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen", *Zeitschrift für Physik*, 66, pp. 350–376.
- DOHERTY, R.D. (1996), "Diffusive phase transformations in the solid state", Chapter 15 in *Physical Metallurgy* (Editors R.W. Cahn and P. Haasen), Volume 11, pp. 1456–1458, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- FRAENKEL, W. (1926), "Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 154, pp. 386–394.
- GAYLER, M.L.V., and CARRINGTON, W.E. (1947), "Metallographic study of the precipitation of copper from a silver-rich silver-copper alloy", *Journal of the Institute of Metals*, 73, pp. 625–639.
- GUST, W. (1979), "Discontinuous precipitation in binary metallic systems", *Phase Transformations*, Volume 11, 11-27 – 11-68, The Institution of Metallurgists, London, U.K.
- LEO, W. (1967), "Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ausscheidung in aushärtbaren Silber-Kupfer-Legierungen", *Zeitschrift für Metallkunde*, 58, pp. 456–461.
- LICHTER, B.D., LU, H., and FLANAGAN, W.F. (2001), "Strain-enhanced dissolution: a model for transgranular stress-corrosion cracking", in *Proceedings of the 2nd International Conference on Environment Sensitive Cracking and Corrosion Damage* (Editors M. Matsumura, H. Nagano, K. Nakasa and Y. Isomoto), pp. 271–278, Nishiki Printing Ltd., Hiroshima, Japan.
- NORBURY, A.L. (1928), "The effect of quenching and tempering on the mechanical properties of standard silver", *Journal of the Institute of Metals*, 39, pp. 145–172.
- PREDEL, B., and RUGE, H. (1968), "Untersuchung der Kinetik der diskontinuierlichen Entmischung übersättigter Silber-Mischkristalle", *Zeitschrift für Metallkunde*, 59, pp. 777–781.
- ROSE, R.G. (1957), "The precipitation of copper from a silver-5.5% copper solid solution at 220° C", *Acta Metallurgica*, 5, pp. 404–405.
- SCHARFENBERGER, W., SCHMITT, G., and BORCHERS, H. (1972), "Über die Kinetik der diskontinuierlichen Ausscheidung der Silberlegierung mit 7,5 Gew.-%Cu", *Zeitschrift für Metallkunde*, 63, pp. 553–560.
- SCHWEIZER, F., and MEYERS, P. (1978a), "Structural changes in ancient silver alloys: the discontinuous precipitation of copper", Paper 78/23/5 in *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, 1978, Zagreb, Yugoslavia.
- SCHWEIZER, F., and MEYERS, P. (1978b), "Authenticity of ancient silver objects: a new approach", *MASCA Journal*, 1, pp. 9–10.
- SCHWEIZER, F., and MEYERS, P. (1979), "A new approach to the authenticity of ancient silver objects: the discontinuous precipitation of copper from a silver-copper alloy", in *Proceedings of the 18th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection*, Rheinland-Verlag GmbH, pp. 287–298, Cologne, Germany.
- SMITH, C.S. (1953), "Microstructure" (1952 Edward deMille Campbell Memorial Lecture), *Transactions of the American Society for Metals*, 45, pp. 533–575.
- SMITH, C.S. (1965), "The interpretation of microstructures of metallic artifacts", in *Application of Science in Examination of Works of Art* (Editor W.J. Young), pp. 20–52, Boston Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts, U.S.A.
- THOMPSON, F.C., and CHATTERJEE, A.K. (1954), "The age-embrittlement of silver coins", *Studies in Conservation*, 1, pp. 115–126.
- WANHILL, R.J.H., STEIJAERT, J.P.H.M., LEENHEER, R., and KOENS, J.F.W. (1998), "Damage assessment and preservation of an Egyptian silver vase (300–200 BC)", *Archaeometry*, 40, pp. 123–137.
- WANHILL, R.J.H. (2002), "Archaeological silver embrittlement: a metallurgical inquiry", *NLR Technical Publication NLR-TP-2002-224*, National Aerospace Laboratory NLR, Amsterdam, The Netherlands.
- WATANABE, T. (1984), "An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals", *Res Mechanica*, 11, pp. 47–84.

- WATANABE, T. (1993), "Grain boundary design and control for high temperature materials", *Materials Science and Engineering*, A166, pp. 11–28.
- WATANABE, T. (1994), "The impact of grain boundary character distribution on fracture in polycrystals", *Materials Science and Engineering*, A176, pp. 39–49.
- WATANABE, T., FUJII, H., OIKAWA, H., and ARAI, K.I. (1989), "Grain boundaries in rapidly solidified and annealed Fe-6.5 mass % Si polycrystalline ribbons with high ductility", *Acta Metallurgica*, 37, pp. 941–952.
- WATANABE, T., KITAMURA, S., and KARASHIMA, S. (1980), "Grain boundary hardening and segregation in alpha iron-tin alloy", *Acta Metallurgica*, 28, pp. 455–463.
- WILLIAMS, D.B., and EDINGTON, J.W. (1976), "The discontinuous precipitation reaction in dilute Al-Li alloys", *Acta Metallurgica*, 24, pp. 323–332.

BIOGRAPHIC NOTE

Russell Wanhill studied metallurgy at the University of Manchester (UMIST) in the 1960s. After his first doctorate, on fatigue and fracture of a zirconium alloy, he studied corrosion fatigue and stress corrosion of titanium alloys at the University of Pennsylvania in 1969–70. In 1970 he joined the National Aerospace Laboratory NLR in the Netherlands, and since then has investigated fatigue and fracture of all classes of aerospace alloys. He is co-author of the book "Fracture Mechanics" (1984), which is now into a second edition. Since 1994 he has also been investigating fracture phenomena in ancient silver, and has published three peer-reviewed papers on this topic.

From 1978 to 1996 Russell was Head of the Materials Department of the NLR, and in 1979–80 Adjunct Professor of Materials at Delft University of Technology. In 1995 he obtained a second doctorate, from Delft University, for a dissertation on the engineering properties of aerospace aluminium alloys. In 2002 the Board of the Foundation NLR awarded him the first Dr.ir. B.M. Spee Prize, for outstanding contributions in the field of aerospace materials. Currently he is a Principal Scientist in the Aerospace Vehicles Division of the NLR.

RESUMO

A redução por plasma de baixa pressão tem sido aplicada para a conservação de metais há uma série de anos. O uso do plasma puro de Hidrogénio e os seus efeitos em superfícies de ferro e de prata são descritos neste estudo. Para artefactos em ferro, a redução química facilita a remoção mecânica de camadas desfigurantes de corrosão bem como ajuda a acelerar o processo de dessalinização do sulfito alcalino. O plasma oferece também uma alternativa interessante aos métodos de limpeza de prata comuns, causando menos danos à superfície. Para evitar mudanças na informação metalográfica, a temperatura real dos artefactos durante o tratamento é mantida a um mínimo. Em todos os casos estava abaixo de 100° C.

PALAVRAS-CHAVE

Redução por plasma de Hidrogénio, ferro arqueológico, artefactos históricos em prata.

5

IRON AND SILVER OBJECTS – LONGEVITY THROUGH PLASMA?

APPLICATION OF PLASMA REDUCTION ON IRON AND SILVER ARTEFACTS

Katharina Schmidt-Ott

ABSTRACT

Low pressure plasma reduction has been applied for the conservation of metal for a number of years. The use of pure hydrogen plasma and its effects on iron and silver surfaces are described in this study. For iron artefacts the chemical reduction facilitates the mechanical removal of disfiguring corrosion layers as well as helps to accelerate the alkaline sulphite desalination process.

Plasma also offers an interesting alternative to common silver cleaning methods causing less damage to the surface. To avoid changes in metallographic information the actual temperature of the artefacts during treatment is kept to a minimum. In all cases it was below 100° C.

KEYWORDS

Hydrogen plasma reduction, archaeological iron, historical silver artefacts.

INTRODUCTION

The use of gas plasmas in metal conservation was first reported in 1979 and it continues to be a major subject in conservation research. (Daniels V., Holland, L. and Pascoe, C., 1979, Vepřek S., Eckmann C. and Elmer J., 1988, Patscheider J. and Vepřek S., 1986).

At the Centre for Conservation of the Swiss National Museum, plasma reduction has become an integral part of the conservation treatment procedures for archaeological iron since 1994. It has also been successfully applied to the conservation of historical silver artefacts.

There are two major advantages to using plasma for iron artefacts. Firstly, the reduction of iron oxides in the conglomerate layer causes slight volume changes thus having a loosening effect on that layer. The removal of the disfiguring corrosion products by mechanical cleaning is facilitated. Secondly, and probably also due to volume alteration, the penetration of the agent is made easier and the desalination process with alkaline sulphite is accelerated (Schmidt-Ott K., 1997).

Applied to silver corrosion layers the hydrogen plasma reduces silver sulphide and silver chloride to silver which then stays at the object's surface, at the same time the gaseous products, hydrogen sulphide and chloride, are pumped off.

METHOD AND MATERIALS

For conservation purposes a low ionization plasma is used, formed by a mixture of ions, electrons and neutral gas. Subjected to plasma, the object becomes negatively charged.

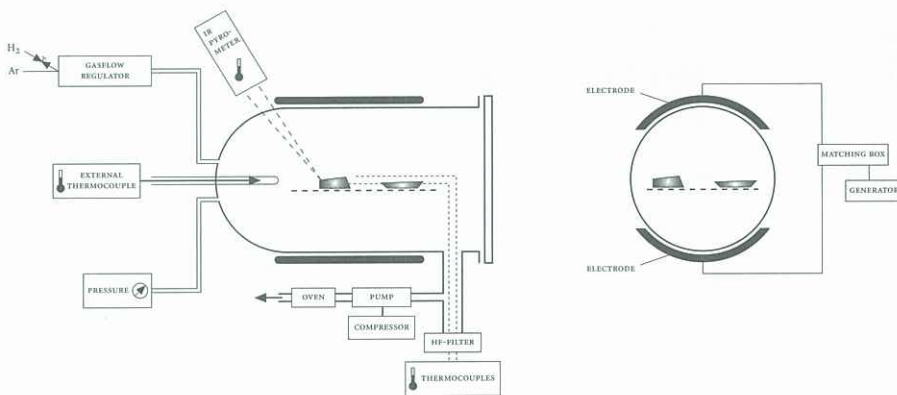


Fig. 1 Plasma apparatus of the Swiss National Museum.

Positive ions accelerated in the potential sheet bombard the object's surface. As atomic hydrogen is a strong reducing agent, iron corrosion products will be chemically reduced to lower oxidation states. Silver corrosion products are reduced to metallic silver.

The applied plasma is produced by a 27 MHz RF-generator in a 0.7 m³ quartz vessel at a gas pressure of about 15 to 40 Pa (0.1–0.3 Torr). This reactor is equipped with gas inlets, mass flow meters for hydrogen and argon, as well as a pumping system. Power supplies, matching network, thermocouples for direct temperature measurement of objects, and a digital recording of all treatment parameters are parts of this system, see Figure 1.

To prevent the loss of metallographic information within the object, temperature during plasma treatment is limited. For example, iron artefacts originally subjected to a quenching process can have a metallurgical structure that is susceptible to temperatures higher than 100° C. (Tylecote and Black 1980, Archer and Barker, 1987). A direct measurement of the artefact during the plasma treatment is necessary. With the use of thermocouples this was achieved (Voûte A., 1997, Schmidt-Ott K. and Boissonnas V., 2002). Silver artefacts may also be affected if the temperature during treatment reaches the recrystallization temperature (Scott D.A., 1991) or age hardening occurs (Thompson F.C. and Chatterjee A.K., 1954, Schweizer F. and Meyers P., 1978). As a valuable measure, therefore, object temperature is determined continuously throughout the plasma reduction process. Specific differences of surface condition, colour and composition are respected.

Investigations have been carried out thus far on a variety of archaeological iron artefacts from Swiss sites, on sterling silver panels with artificially produced layers of silver sulphide and chloride and on various art-historical silver objects. The quality of the conservation is examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy

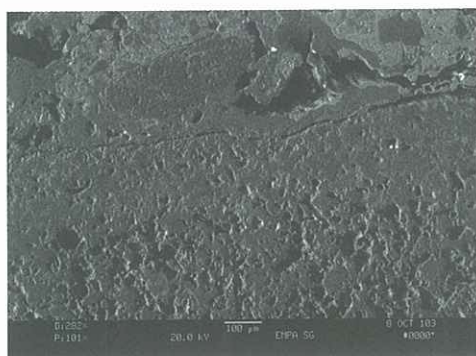


Fig. 2 Scanning electron microscope image of a microsection of a roman nail after hydrogen-argon plasma reduction, treatment time 6 hours, maximum temperature 104° C, (magnification of 100 times).

Dispersive x-ray fluorescence analysis (EDX). If possible the same sector of the surface is examined before and after plasma application.

TREATMENT OF IRON ARTEFACTS

All conservation treatments are aimed to preserve the information contained in each artefact as well as the integrity of the piece. Furthermore, for exhibition purposes or archaeological investigation oftentimes, the original surface of an artefact is uncovered and so it is important that precision be involved in the removal of the outer corrosion layers.

Iron corrosion products constitute generally oxides, oxyhydroxides, chlorides and sometimes carbonates. There may be a preserved metallic core surrounded by a compact inner corrosion layer, the boundary of which compares in shape to the original specimen. Further outside is a layer, a mixture of corrosion products and components of the soil (Neff, D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P., Bertholon R., 2004).

Upon excavation, an iron artefact becomes highly unstable. In the presence of atmospheric oxygen and humidity, the chloride which is present from burial plays an active part in the further corrosion of the artefact (Selwyn L., 2004). Akaganéite [β -FeO(OH)] a chloride containing corrosion product can be formed. This iron oxy chloride is insoluble in water and contains high amounts of chloride. The removal of chlorides is important to the long term stabilisation of iron objects, including those unsolvable in water. This can be done by desalination in alkaline sulphite.

It is supposed that during reduction in hydrogen plasma various iron oxides are transformed to lower oxidation states. Density and structural changes give an indication of this being so. As a consequence and being an asset of the plasma method an easier separation between compact inner layer and disfiguring outer layer becomes the result. Figure 2 shows a micro section of a roman iron nail after plasma reduction as seen under a scanning electron microscope. A separation between the outer

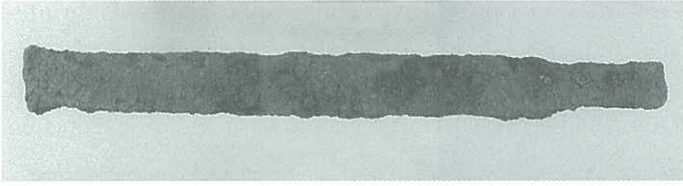


Fig. 3

Iron file status on arrival in conservation laboratory.

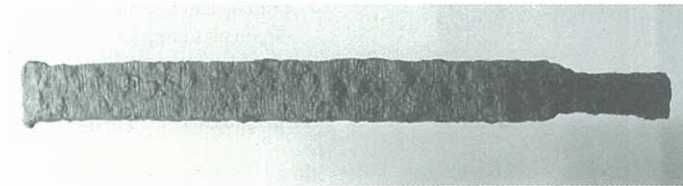


Fig. 4

Conserved iron file, after plasma reduction, mechanical cleaning with air abrasion, desalination in alkaline sulphite and coating with acrylic resin.

voluminous corrosion layer on top and the hard dense corrosion layer below, can be seen, the lower layer approximating the original shape of the object. In the mechanical cleaning that follows, the disfiguring outer corrosion crust can be removed by means of air abrasion.

It is important to note that a partial reduction is often preferable as compared to a complete reduction, causing less brittleness overall.

Figures 3 and 4 show a middle-age iron file before and after its conservation. It comes from the site Rheinau-Austrasse and was excavated by the archaeology service of the Kanton Zurich. It should be emphasised that the file marks to be seen in Figure 4 probably would not have been visible and would not have survived mechanical cleaning with a micro motor. This would have been a common cleaning method prior to the use of air abrasive cleaning. The combination of plasma reduction and mechanical cleaning by air abrasion resulted in an exemplary status.

PLASMA PARAMETERS FOR IRON CONSERVATION

Gas mixtures of methane and/or nitrogen in addition to hydrogen and argon have been proposed at an earlier stage of investigation (Vepřek S., Eckmann C. and Elmer J., 1988). It was assumed at the time that such mixtures would work to both clean and provide surface protection, without the need for additional desalination.

Today gas mixtures such as these are regarded as being less than ideal (Schmidt-Ott, 1997). Firstly, it has been found that desalination remains essential to the process of slowing deterioration in iron artefacts. Secondly, the introduction of carbon and nitrogen to an artefact's surface was found to have a negative effect on both appearance and metallurgical information.

Until recently, mixtures of hydrogen and argon were applied in treatment of iron artefacts, the argon being used to stabilize the discharge and to enhance the effect of surface interaction. Argon ions receive larger momentum than hydrogen ions in the sheath at the surface and if argon is added the object will become warmer during reduction treatment.

From 1994 to 2004 at the Swiss National Museum standard treatment of iron artefacts has consisted of a mixture of ten parts of hydrogen to one part of argon. Treatment time was between 6 and 7 hours, the power of the generator around 1 kW, temperature of the artefacts around 100–120° C during the process.

Nowadays the use of pure hydrogen plasmas is shown favourably and as a consequence treatment temperature has been lowered to 80–90° C (Schmidt-Ott K., 2004).

The hydrogen gas pressure ranges from 15 to 40 Pascal. The pressure at constant pumping is regulated by the gas flow. Surface temperature of the object depends on the pressure setting. Normally, a RF power of 1 kW and a plasma treatment time of 6 hours are used. This is sufficient to yield the easier mechanical cleaning operation.

A complete removal of chlorides in the plasma reduction has not been possible and making a subsequent desalination process using alkaline sulphite solution a necessary follow up to the operation (Schweizer F., Rinuy A., 1982; Greif S., Bach D., 2000).

Micro fissures, which might result from density changes in the inner corrosion layer during plasma treatment, facilitate the release of chlorides. Tests with and without plasma use, showed that a plasma treatment will shorten the desalination time (Schmidt-Ott K., Boissonnas V., 2002).

After plasma, desalination and mechanical cleaning, the specimen is in a stabilised state. Further corrosion however, can not be completely prevented by conservation alone. The object would have to be stored continually under ideal conditions (e.g. protective gases) to obtain full stability. Because artefacts are usually kept in everyday conditions during transport, handling and exhibitions, protective coatings are a necessity to the conservation treatment. An acrylic resin, Paraloid B44, has shown good results.

TREATMENT OF SILVER ARTEFACTS

Atomic hydrogen reacts with silver corrosion products. The interaction is more complete than in the case of iron artefacts. Silver sulphide and silver chloride can be reduced to silver with hydrogen. The reduced silver layer remains on the artefact's surface. If a pure hydrogen plasma is used practically no removal of silver takes place. The formed hydrogen sulphide or hydrogen chloride are pumped off.

During earlier experiments gas mixtures from hydrogen and argon were also used. Argon ions with larger momentum however might more easily cause sputtering and



Fig. 5 Daguerreotype from 1850, before treatment showing heavy tarnishing from silver sulphide. Details of the picture are therefore not visible.



Fig. 6 The same daguerreotype after 54 minutes hydrogen plasma treatment, at a maximum temperature of 85° C.

therefore a loss of silver. For silver objects pure hydrogen plasma has been applied as a standard at the Swiss National Museum since 2001.

Without occurrence of sputtering, hydrogen has been proven to be very effective in silver conservation (Schmidt-Ott K., 2004).

The average treatment time for silver artefacts is 5 to 60 minutes, depending on the thickness of the corrosion layer. The artefact's temperatures usually range from 40–90° C and the pressure in the vessel is 13–40 Pa. The treatment in the reactor can be interrupted for observation of the artefact and continued a new without problem to the process.

A special realm of the hydrogen plasma is the conservation of daguerreotypes. These consist of a polished copper plate with an extremely thin layer of a light sensitive silver compound. By light exposure and development a photographic picture constituted by the silver distributions is formed (Hopkins M., 1887).

The daguerreotype in **Figure 5** is darkened by exposure to H_2S (hydrogen sulphide) contained in air. Such artefacts can not be cleaned mechanically because the picture itself would be removed during the process. In **Figure 6** the object is shown after a series of treatments in a hydrogen plasma with a total treatment time of 54 minutes. The temperature of the daguerreotype had been at a maximum of 85° C.



Fig. 7 Silver box before plasma reduction showing tarnished areas including fingerprints.



Fig. 8 Silver box after treatment in pure hydrogen plasma for 55 minutes, the maximum temperature being 93° C. The tarnish is removed.

While invisible before details of picture, like the floral elements on the tablecloth, can be recognised. Following plasma reduction sensitive artefacts such as daguerreotypes should not undergo any subsequent treatment, storage in a controlled and pollutant free environment being enough to protect the object from new corrosion.

Figures 7 and 8 show a silver box before and after plasma reduction. It was treated in a hydrogen plasma for 55 minutes, the object's temperature at a maximum of 93° C. For artefacts with a 3-dimensional decoration, plasma proved to be ideal since the reduction is more effective in the higher areas than in the pits, leaving a lively silver surface.

For the treatment of such objects, it has proven effective to gently burnish the freshly reduced surface with pure cotton wool. The surface of a heavily tarnished silver generally is slightly enlarged through the corrosion process; subjected to plasma reduction the reduced silver will remain on the surface. A gentle burnishing can give the surface a higher density without introducing new scratches and will therefore make it less susceptible to further corrosion.

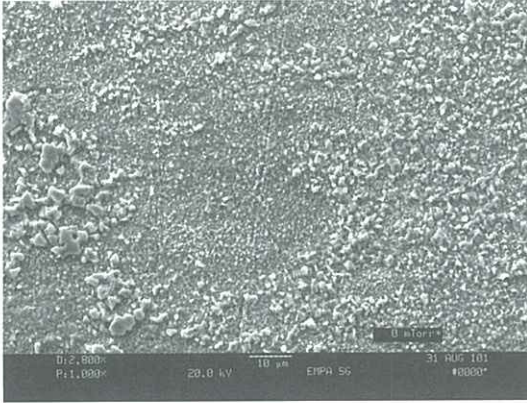


Fig. 9 Sterling silver plate with an artificially produced layer of silver sulphide at a magnification of a 1000 times.

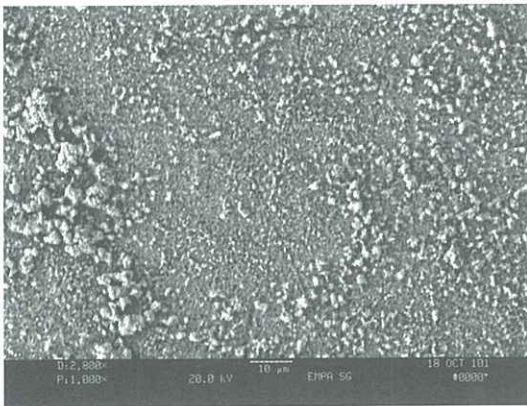


Fig. 10 The same plate as in Figure 9 after 5 minutes of hydrogen plasma reduction (magnification 1000 times).

Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive x-ray fluorescence analysis (EDX) were applied on artificially produced silver sulphide surfaces on sterling silver plates to show the quality of corrosion product removal by plasma reduction. Figures 9 and 10 show the same area of a silver sample with such an artificially produced layer of silver sulphide before and after 5 minutes of hydrogen plasma reduction. The removal of the sulphur causes the surface to become slightly enlarged, yet it can be seen that no surface damage occurs, as will happen in mechanical cleaning.

Figure 11a shows EDX analysis of the sample with silver sulphide layer prior to plasma reduction, the sulphur can be clearly measured. Figure 11b shows the EDX result of the same surface after hydrogen plasma reduction, the sulphur having been removed and only the metallic silver remaining.

Similar results have been shown for silver chloride surfaces before and after plasma treatment.

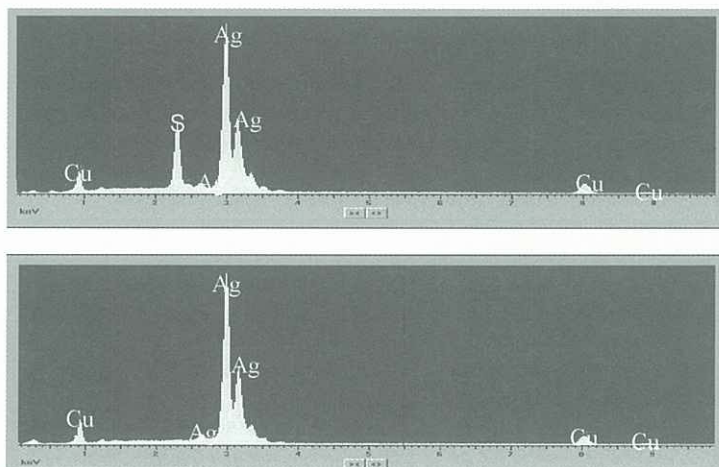


Fig. 11 EDX results obtained for the plates as shown in Figures 9 and 10.
 a) Sulphur is seen from the untreated surface.
 b) No sulphur can be detected after hydrogen reduction.

RESULTS

Our present investigations have shown that hydrogen plasma reduction is effective and successful when applied as an integral part of a series of treatment steps in the cleaning and stabilization of archaeological iron. Furthermore, plasma reduction can be successfully employed for the conservation of silver artefacts. It is especially useful for objects that cannot be cleaned mechanically or in solutions because of their sensitivity. A particular advantage of hydrogen plasma reduction using the right parameters is that there is no loss of metal and that no damage occurs to the surface.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed at the Swiss National Museum Zurich in collaboration with the Ph.D. programme in object conservation at the State Academy of Art and Design Stuttgart. The Swiss National Museum is thanked for the conducive working conditions that contribute towards the realisation and Prof. Dr. G. Eggert, State Academy of Art and Design Stuttgart, for his ongoing interest in this project.

The author would also like to thank Alexander Voûte whose help was crucial for the realisation of the measurement devices as well as Wolf-Dieter Schmidt-Ott and Kim Travis for their support and the colleagues at the Swiss National Museum.

Further the author would like to thank the archaeological service of the Kanton Zurich for the supply of iron artefacts used for metallurgical sampling and study purposes. Special thanks are also due to the Swiss Federal Laboratories for Materials' Testing and Research (EMPA) in St. Gallen, especially for making possible the use of the SEM and EDX equipment.

REFERENCES

- ARCHER P.J. and BARKER B.D. (1987), "Phase changes associated with the hydrogen reduction conservation process for ferrous artefacts", *Journal of the Historical Metallurgy Society* 21, pp. 86–91.
- DANIELS V., HOLLAND, L. and PASCOE, C. (1979), "Gas plasma reactions for the conservation of antiquities", *Studies in Conservation* 24, pp. 85–92.
- GREIF S., BACH D. (2000), "Eisenkorrosion und Natriumsulfidentsalzung: Theorie und Praxis", *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 2000 (2), group 1, pp. 319–339.
- HOPKINS M. (1887), "The Daguerreian Process", *Scientific American*, 56, No. 4, pp. 47–52.
- NEFF, D., REGUER S., BELLOT-GURLET L., DILLMANN P., BERTHOLON R. (2004), "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms", *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, pp. 739–745.
- PATSCHIEDER J. and VEPŘEK S. (1986), "Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artefacts", *Studies in Conservation*, 31, pp. 29–37.
- SCHMIDT-OTT K. (1997), "Application of low pressure plasma treatment at the Swiss National Museum and assessment of the results", *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*, 54, pp. 45–50.
- SCHMIDT-OTT K. und BOISSONNAS V. (2002), "Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron", *Studies in Conservation*, 47, pp. 81–87.
- SCHMIDT-OTT K. "Plasmareduktion von Silberoberflächen", Exposure 2001 Institute of Conservation, Hildesheim 7th–10th November 2001, publication forthcoming.
- SCHMIDT-OTT K. (2004), "Plasma-reduction: its potential for use in the conservation of metals, In J. Ashton J. & D. Hallam (eds) *ICOM Metal 04*, pp. 235–246 .
- SCOTT D.A. (1991), *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Getty Conservation Institute, (Singapore: Tien Wah Press. Ltd.).
- SCHWEIZER F. and MEYERS P. (1978), "Structural changes in ancient silver alloys: the discontinuous precipitation of copper", *ICOM 5th Triennial Meeting, Zagreb Rapport* 78, 23, 5.
- SCHWEIZER F. and RINUY A. (1982), "Entsalzung von Eisenfunden mit alkalischer Sulfitlösung", *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 1, group 1, pp. 160–174.
- SELWYN L. (2004), "Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge", in J. Ashton J. & D. Hallam (eds) *ICOM Metal 04*, pp. 294–306.
- THOMPSON F.C. and CHATTERJEE A.K. (1954), "The age-embrittlement of silver coins", *Studies in Conservation*, 1, pp. 115–125.
- TYLECOTE R.F. and BLACK J.W.B. (1980), "The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials", *Studies in Conservation*, 25, pp. 87–96.
- VEPŘEK S., ECKMANN C. and ELMER J. (1988), "Recent progress in the restoration of archaeological metallic artefacts by means of low-pressure plasma treatment", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 8 (4), pp. 225–241.
- VOÛTE A. (1997), "The plasma equipment at the Swiss National Museum – observations and improvements", *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*, 54, pp. 41–44.

BIOGRAPHIC NOTE

Katharina Schmidt-Ott is a conservator for archaeological artefacts at the Swiss National Museum. Since 1994 she has been responsible for the development and the use of the hydrogen plasma method and for the conservation of archaeological artefacts. She received her diploma in objects conservation from the Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart,

Germany, in 1993 and lectured objects conservation at the Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart from 1993 to 1994.

The present work is part of her Ph.D. thesis. She is enrolled at the Ph.D. programme in object conservation at the Academy of Art and Design Stuttgart.

RESUMO

A monitorização das taxas de corrosão do aço nos Secret Wartime Tunnels sob o Castelo de Dover mostrou grandes diferenças entre túneis com ambientes similares. As diferenças da taxa de corrosão não podiam ser racionalizadas por diferenças em HR, taxas de deposição de aniões ou concentrações da poluição gasosa e parecem correlacionar-se com as taxas de deposição de pó. O tempo de humidificação, medido com sensores de tipo acumulador, era maior nos túneis mais corrosivos e a HR crítica de molhagem foi abaixada nestes locais. Experiências laboratoriais confirmaram que a HR crítica de molhagem poderia ser abaixada pela presença de poeira inerte numa superfície do metal. As taxas de corrosão dos cupões em aço moderado carregados com sal e partículas de poeira inerte foram determinadas em intervalos de 5%. Estes aumentaram dramaticamente acima das HRs críticas de molhagem medidas. Foi testado um conjunto de estratégias de mitigação nos Secret Wartime Tunnels, em que um inibidor de corrosão comercial aplicado por pulverização provou ser o mais adequado para esse ambiente extremamente corrosivo e para a colecção exposta sob a sua influência.

PALAVRAS-CHAVE

Monitorização ambiental, ligas de aço e de cobre, corrosão, mitigação.

6

INVESTIGATION INTO ROLE OF INERT DUSTS IN CORROSION AND CORROSION MITIGATION IN AN AGGRESSIVE MARITIME ENVIRONMENT

David Thickett

ABSTRACT

Monitoring the corrosion rates of steel in the Secret Wartime Tunnels under Dover Castle has shown great differences between tunnels with similar environments. The corrosion rate differences could not be rationalised by differences in RH, anion deposition rates or gaseous pollution concentrations and appeared to correlate with dust deposition rates. Time of wetness measured with grid type sensors was greatest in the most corrosive tunnels and the critical wetting RH was lowered in these locations. Laboratory experiments confirmed that the critical wetting RH could be lowered by the presence of inert dust on a metal surface. Corrosion rates of mild steel coupons loaded with salt and inert dust particles were determined at 5% intervals. These increased dramatically above the measured critical wetting RHs. A number of mitigation strategies have been tested in the Secret Wartime Tunnels, with a commercial corrosion inhibiting spray proving to be the most suited to that extremely corrosive environment and the collection displayed within it.

KEYWORDS

Environmental monitoring, steel and copper alloys, corrosion, mitigation.

INTRODUCTION

Dover Castle on the south east coast of England has the longest recorded history of any in Britain. Three brick-lined casemate tunnels were excavated under the famous white cliffs to house troops during the Napoleonic Wars. These tunnels housed Rear Admiral Ramsey's headquarters for the evacuation from Dunkirk during World War II. The tunnels are partially presented as they would have been during that period. The presentation includes large amounts of historic steel cabinet type telecommunications equipment in the Repeater Station and Equipment Room, see Figure 1. The Telephone Exchange contains twelve QB10 telephone exchanges. These three rooms contain very large amounts of steel casing, copper wiring and brass fittings. The porous nature of the chalk and close proximity to the sea give rise to an extremely aggressive atmosphere inside the tunnels towards steel and copper alloys. The historic original natural ventilation system for the tunnels was supplemented, for their use as a headquarters, with the addition of sets of fans and filters at the cliff face in each casemate. Mild steel trunking, is used to distribute the air down the length of the casemate. The fans for the central casemate run twenty four hours a day, whilst those for the two outer casemates only run when the site is closed overnight. After a serious outbreak

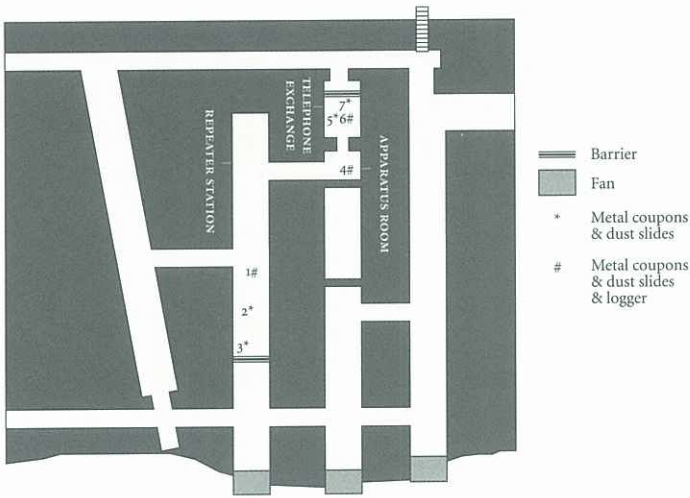


Fig. 1 Monitoring Locations.

of mould in 2002 additional free standing fans and some background heating was introduced in vulnerable areas. The very large visitor numbers attracted to the tunnels, in excess of 200,000 in 2004, caused large amounts of dust to be deposited on surfaces despite chest high open wooden barriers restricting access into many of the collection spaces. An environmental assessment of the tunnels has been carried out for the collections on display. This work reports that part of the assessment for metals.

A number of experiments were undertaken to determine the likely success of several mitigation approaches including; using solid barriers instead of the open wooden ones to reduce dust deposition, different types of fabric covers to cover stored material or block the back of equipment to reduce corrosive dust ingress and the use of protective coatings for the metals including Renaissance Wax and Shield and their reversibility.

MONITORING

The temperature and relative humidity was continuously monitored over three years in four locations within the tunnels using Smartreader SR002 data-loggers, including the Telephone Exchange, Equipment Room and Repeater Station. The locations are marked on Figure 1. Point 5 was inside the back of a QB10 telephone exchange and point 6 on top of that exchange. Figure 2 shows the temperatures and RHs in the Telephone Exchange for a years period 2003/4. All of the spaces are generally damp and show strong seasonal effects with June through September showing the highest RHs. The Telephone Exchange experiences lower RHs and this shows the beneficial

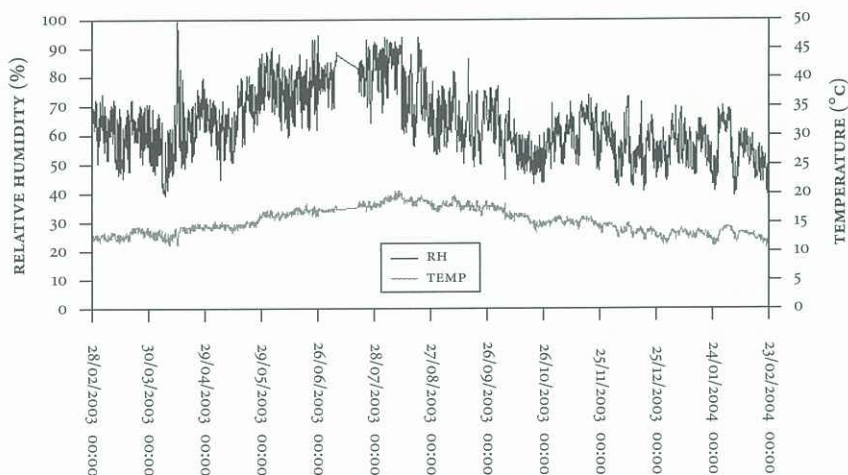


Fig. 2 Years RH Telephone Exchange.

effect of keeping the fan running throughout the day. Table 1 shows the RH data collected at 10% intervals. The Repeater Station has the highest RHs; the Telephone Exchange is lower, with the Apparatus Room sitting between the two. The time of wetness defined by ISO 9223 is that time when the RH is above 80% and the temperature above 0°C, ie the sum of the last two bins (ISO 9223). For a years period the time of wetnesses are shown in Table 1, below. For two separate, one month periods, temperature and RH were monitored at three locations in the Repeater Station and Telephone Exchange to give an idea of the distribution throughout the rooms. This showed that the Repeater Station had a very large RH differential across it with the back generally experiencing 10–15% higher RHs than the front.

Surface wetness was also monitored for eighteen months in the Telephone Exchange and Repeater Station using gold grid type sensors, (Starlog Model 6524) with 0.45 mm grid spacing. Their resistance was recorded using the spare resistance channel on the SR002 loggers. The sensors have a very high resistance when dry and this drops when the surface is wet. Since the RH was also continuously recorded then a critical RH could be determined. This is when the surface changes from being dry to being wet, taken at the point when the resistance dropped below 1,000,000, 500,000, 200,000 or 100,000Ω. Norberg has reported on the uncertainty in the actual resistance that corresponds to wetting of a surface and recommended that such calculations be determined at several resistance values to confirm their robustness (Norberg 1993). Very little difference was observed in the critical RHs from using the different resistance values, confirming the utility of the measurement and value at

200,000 Ω are quoted. A large number of wetting events were observed in all locations and the values quoted. The critical RHs for the three spaces were determined as; 50.19 + 1.25% in the Repeater Station (198 wetting events), 55.99 + 1.27% in the Equipment Room (121 wetting events) and 53.34 + 1.32% in the Telephone Exchange (64 wetting events). Although the nominal tolerance of the RH sensors on the SR002 dataloggers is + 2.5%, calibration checks with the three loggers in 50, 55 and 60% RH atmospheres above glycerol solutions showed the logger sensors reading within 0.5% of each other. The critical RH figures quoted are calculated statistics and hence quoted to a much greater degree of accuracy than the RH measurements from which they are derived. The times of wetness calculated when the resistance was below 200,000 Ω are shown in Table 1.

Location	Time of Wetness (hrs)	
	Surface Wetness Sensor	ISO 9223
Telephone Exchange	4258	2277
Apparatus Room	4091	2041
Repeater Station	6382	3054

Table 1 Time of Wetness by Surface Wetness Sensors and ISO9223.

Dust deposition rates were measured by exposing glass slides for four week periods in each quarter. The locations within the tunnels are shown in Figure 1. The percentage area coverage of the dust was determined by image analysis (Howell 2002). The particle size distribution for each dust sample was also determined. Results from June, the month with the highest visitor numbers during which dust measurements were taken, are shown in Figure 3. The right hand casemate has the highest dust deposition levels. This is at the beginning of the tour route and when the visitors disturb and generate the most dust (Lloyd *et al* 2002). The Telephone Exchange consistently had the lowest dust deposition levels, probably due to the ventilation in this casemate running continuously. There was no statistically significant decrease in dust deposition away from the tour route, the distances on the labels of Figure 3 are from the barriers demarking the tour route. This is a different behaviour to that which has been observed for several historic houses (Lloyd *et al* 2002). The difference may be due to the high level of ventilation required for the tunnels or the relatively high visitor density compared to the previous studies.

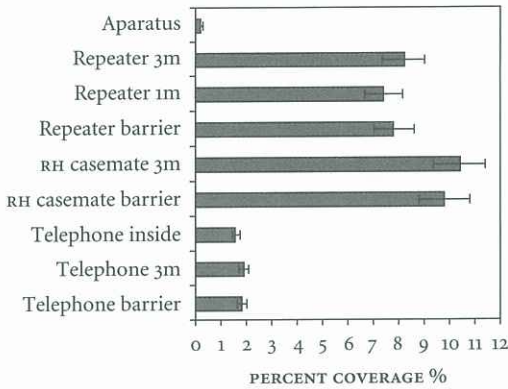


Fig. 3 Deposited dust.

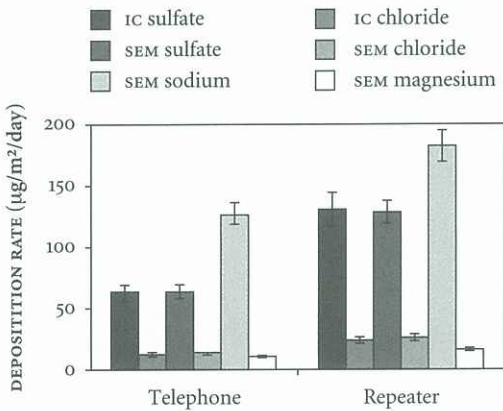


Fig. 4 Anions.

Anion deposition rates were determined by extracting the surfaces of the glass slides with 18.2MΩ water after dust analysis. The extracts were analysed with Ion Chromatography, Dionex DX600, AS14A column with 18mM sodium hydrogen carbonate and 8mM sodium carbonate eluent. The concentrations of anions in the extract were used to calculate the anion deposition rates onto the glass slide surfaces. Four adhesive samplers were also deployed based on adhesive carbon pads (SPI 0507-BA) on aluminium discs. These were exposed adjacent to four of the glass slide samplers. The surfaces were analysed with Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive analysis, Joel 740 with Oxford Link analyser. Analyses were calculated from the averages of twelve 1 mm squares on each surface. Both Ion Chromatography and SEM analyses results are shown in Figure 4. The two sets of results were very consistent. Surprisingly sulphate was the major anion, with relatively little chloride detected. The relative amounts of both anions and cations differed between the three locations.

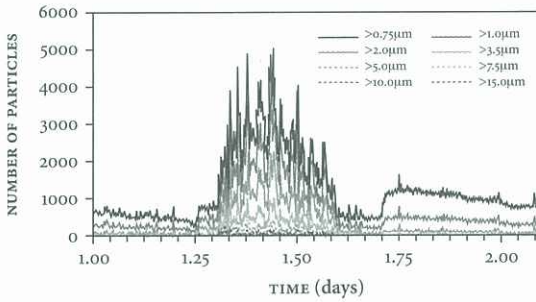


Fig. 5 Airborne dust in Repeater Station.

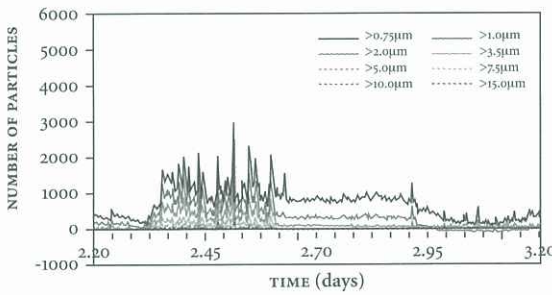


Fig. 6 Airborne dust in Telephone Exchange.

The airborne dust fractions were determined with a Grimm Portable Dust Monitor Version 1.100 particle size analyser over five days, with the sampler in the Repeater Station for three days and the Telephone Exchange for the remaining two days. The sampler gives results in eight particle diameter bands. A twenty four hour period for the Repeater Station is shown in Figure 5 and for the Telephone Exchange in Figure 6. The visitors are conducted through the tunnels in groups. Each group of visitors causes a distinct peak in dust concentrations. Again the Telephone Exchange has much lower levels. Examination of the tour group sizes for the two days graphed in Figures 5 and 6, showed that they were all within 25% of each other and overall the daily totals differed by less than 10%. Integrating the areas under the peaks, and assuming an average density for the dust from the weight gain of the incorporated filter over the sampling period, indicated that the mass of suspended dust in the Telephone Exchange was approximately a third of that in the Repeater Station. This was in good agreement with the deposited dust rates. The finer fractions of the dust, less than 3.5 μm equivalent spherical diameter, act in a different manner to the courser fractions. These finer particles are re-suspended when the ventilation system starts up at approximately 6pm, (1.70 on Figure 5). In the Repeater Station these fine fractions of the dust remain suspended until the following morning, with only a slight drop off

in concentration overnight. The behaviour in the continuously ventilated Telephone Exchange is different. The fine fractions remain suspended after the last tour has departed, but settle much more rapidly and have mainly settled by midnight (3.0 on Figure 6).

Concentrations of pollutant gases; sulfur dioxide, nitrogen dioxide, hydrogen chloride and ozone were measured by exposing diffusion tubes for a four week period in September 2005 in the Telephone Exchange and externally. Results are shown in Table 2.

	Pollutant concentration (ppm)			
	sulfur dioxide	nitrogen dioxide	hydrogen chloride	ozone
External	3.23 + 0.23	8.65 + 0.61	0.96 + 0.07	12.83 + 0.90
Telephone Exchange	0.45 + 0.03	7.82 + 0.69	0.37 + 0.03	2.81 + 0.20

Table 2 Pollutant Gas Concentrations.

The filtration system for the tunnels is designed for particulates only and contains no chemical filtration. The gases with high deposition velocities on calcite, sulfur dioxide and ozone are significantly reduced inside the tunnels, whilst nitrogen dioxide which has a much lower deposition velocity is only slightly reduced (Blades *et al* 2002). The levels detected do not present a significant risk of corrosion towards mild steel (Oesch 1996). Exposing steel for 12 months to 90% RH atmospheres with 0.5ppm sulfur dioxide, 10ppm nitrogen dioxide and 16ppm ozone caused under 0.05mg/m² corrosion (Oesch 1996). Similar exposure experiments with copper have shown a very low corrosion rate at these concentrations (Oesch and Faller 1997).

The corrosion rates for mild steel and copper were measured by exposing coupons in the rooms. The coupons were abraded with 1200 grade silicon carbide paper and degreased with acetone and then weighed. Copper and steel coupons were exposed for twelve months in seven locations. After exposure, coupons were analysed with Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy using Diffuse Reflectance (DRIFTS), Perkin Elmer 16PC. The amount of each of the major corrosion products was estimated from DRIFTS spectra run of commercially purchased high purity standards. This

method has the advantage of not requiring the coupon to be disturbed for analysis, but it is relatively insensitive to magnetite, which will almost certainly be present. The coupons were reweighed and the corrosion removed with cathodic stripping with a Uniscan PG580 potentiostat in 0.1% sodium hydroxide solution (ASTM G1 E5). Copper was found to corrode at a very slow rate, less than 0.02g/m² in all locations. The mild steel results are shown in Table 3.

Location	Corrosion Loss (g/m ²)	Corrosion type
7 Telephone Exchange at barrier	0.099 + 0.007	95% Goethite, 5% Lepidocrite
5 Telephone Exchange 3m in	0.106 + 0.009	90% Goethite, 10% Lepidocrite
6 Telephone Exchange inside unit	0.085 + 0.009	95% Goethite, 5% Lepidocrite
3 Repeater Station at barrier	0.928 + 0.102	80% Goethite, 20% Lepidocrite
2 Repeater Station 1m in	0.874 + 0.984	80% Goethite, 20% Lepidocrite
1 Repeater Station 3m in	0.934 + 0.784	75% Goethite, 25% Lepidocrite
4 Apparatus Room	0.057 + 0.007	95% Goethite, 5% Lepidocrite

Table 3 Corrosion Results.

The coupons have corroded much more rapidly in the Repeater Station than the Telephone Exchange. The main corrosion product is Goethite in all cases, with variable amounts of lepidocrite detected, more in the Repeater Station. The chloride containing Akaganeite has been reported in many coastal locations, its absence in this case is due to the efficient particulate filtration on the ventilation system. Santana Rodriguez *et al* reported on a chloride deposition threshold of 14-16 mg/m²/day for the formation of Akaganeite, which contains approximately 6% chloride in its structure (Santana Rodriguez *et al* 2002, Stahl *et al* 2003). The chloride deposition rates measured in this work are well below the proposed threshold. Considering both the chloride and sulphate deposition rates, Corvo *et al* proposed a numerical model for mild steel corrosion rates (Corvo *et al* 1995). Taking the figures measured at Dover, their model

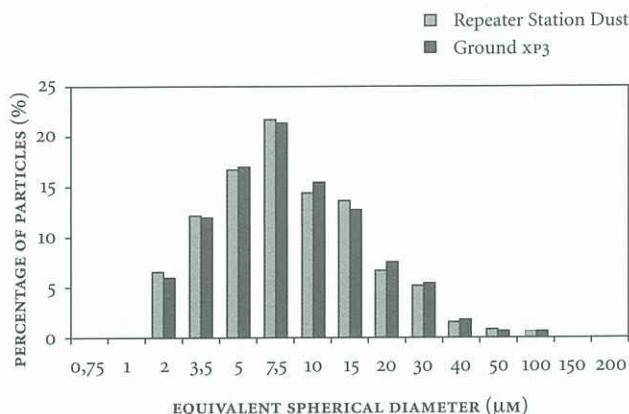


Fig. 7 Particle Size Distributions.

would predict corrosion rates under 0.035 g/m^2 for the Telephone Exchange and under 0.315 g/m^2 for the Repeater Station, somewhat under those measured.

EXPERIMENTAL

The differences in steel corrosion rate between the Repeater Station, Apparatus Room and Telephone Exchange cannot be explained by the differences in RH or anion deposition rates determined. The greater time of wetness and lower critical RH seem to be related to the amounts of dust deposited. In order to investigate this relationship between inert dust and steel corrosion a series of experiments were undertaken. Surface wetness sensors (in duplicate) and mild steel coupons (in triplicate) were loaded with salt mixtures and inert dust from crystabolite sand. The experiments are shown in Table 3. Solutions were made up to resemble the ion deposition measured in the Repeater Station by mixing sodium chloride, sodium sulphate, magnesium chloride and magnesium sulphate. The sensors and steel coupons were dipped into the solutions and shaken to remove excess solution and then allowed to air dry in a desiccator. Inert crystabolite sand was produced by grinding Hepworths XP3 sand in a rotary mill. Experiments determined that 2 hours dry grinding with a loading of 10% sand to alumina media gave a particle size distribution approximating that of the dust deposited in the Repeater Station. Figure 7 shows the averaged particle size distribution of four sets of measurements of dust deposited at point 2 and the distribution for the ground XP3 sand. The distribution is presented in the same particle size bands as the results from the Grimm particle counter for ease of comparison. The combination of the magnification and image analysis parameters used in these measurements means that they are insensitive to dust with an equivalent spherical diameter less than $2\mu\text{m}$. The ground sand was applied to the surfaces by brushing through a $120\mu\text{m}$ sieve, to remove large particles.

Surface Wetness Sensor	Clean	Salt	Dust	Salt and dust	RH interval wetness observed (%)	Critical RH (%)
1	✓				85	81
2	✓				85	81
3		✓			80	78
4		✓			80	78
5			✓		65	63
6			✓		65	63
7				✓	55	54
8				✓	55	54

Table 4 Surface Wetness Sensor Experiments with Salt and Dust Contaminated Surfaces.

Humidity chambers were conditioned to 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 and 90% RH, with glycerol solutions (Grover and Nicol 1940). The surface wetness sensors attached to a SR007 logger were placed in each chamber sequentially from 50% up for two days each to allow equilibration and the RH at which surface moisture was detected is recorded in Table 4.

The surface wetness sensors were then placed in a Perspex drying chamber with the door opening covered with Tyvek. This material is an excellent dust barrier, but allows some water vapour to permeate into the chamber. The room containing the chamber had a very fluctuating RH and the chamber RH underwent significant fluctuations between 35 and 85% which were measured with a SR002 logger. The critical RH for each surface wetness sensor was calculated as before and these are included in Table 1.

The steel coupons were placed in the humidity chambers for 120 days. After exposure the coupons were cathodically stripped in sodium hydroxide and the loss of weight determined. The weight losses are shown in Figure 8. Each set of coupons showed a critical RH where the corrosion rate increased dramatically. These critical RHs were in good agreement with RH levels at which surface moisture was detected with the surface moisture sensors. The salt loaded surface critical RH is also in good agreement with similar work previously reported by Evans for mild steel loaded with sea water (Evans 1981).

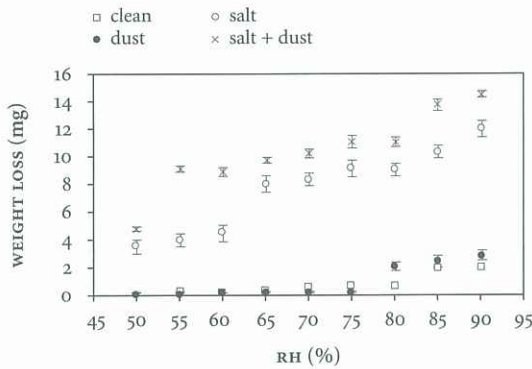


Fig. 8 Corrosion of Mild Steel Coupons.

MITIGATION

A number of methods of mitigating the corrosion risks in the Dover Tunnels were investigated.

Water percolating through the chalk leads to wet highly porous walls surrounding the tunnels. A series of tests were run with the ventilation off and on in the tunnels. The RH was significantly lowered with the ventilation system running. Results from the deposited and air borne dust monitoring also indicate that the ventilation has a significant beneficial effect on dust.

Work in historic houses has shown that 1.5m high barriers can significantly reduce dust deposition which, in that situation, originates mainly from the visitors themselves (Lloyd *et al* 2002). The spaces containing collections in Dover Tunnels all have open wooden barriers. The effect of converting these to solid barriers was investigated by blocking off the barriers in one room with polyethylene sheet. Two series of four week dust measurements were undertaken, one set before the polyethylene was added and one after. No significant reduction in deposition rate was observed with the polyethylene in place.

Much of the equipment in both the Repeater Room and Telephone Exchange is open backed, allowing ready ingress of dust as shown by the monitoring results inside the QB10 exchange shown in Figure 3. A number of fabrics were investigated to determine their suitability to block these open backs stopping dust ingress. However the high potential for mould growth in the tunnels, means that it is important that the RH does not rise inside the fabric backing. The fabrics tested were Tyvek, Gortex and Permatex. The back of the Repeater Station was used for temporary storage for a series of teleprinters. These were covered with Tyvek and the covering was replaced with either Gortex or Permatex for the trials. The trials took place from June to October, the period of highest RH in the Repeater Station. Hanwell Humbug II data loggers were placed under each cover along with surface wetness sensors attached to

a SR007 datalogger. Gortex increased the RH underneath it and the time of wetness. Tyvek and permatex behaved similarly and both caused a slight increase in RH and time of wetness.

Because of the very aggressive conditions within the tunnels much of the metalwork was treated with a propriety corrosion inhibiting spray Shield. The effectiveness of this treatment was compared to Renaissance Wax, the most common surface treatment used for open display in historic houses. Mild steel and copper coupons were surface cleaned, as described previously, and then treated with Shield or Renaissance Wax. The coupons were exposed in the same seven locations as the untreated coupons for twelve months. After exposure the coupons were cathodically stripped as before. The percentage reduction in corrosion compared to the untreated coupons was calculated. Shield gave an average of 99.0% reduction in corrosion rate in the Repeater Station and 98.1% in the Telephone Exchange, whilst Renaissance Wax gave only 31.6% and 30.7% in the same locations. Shield was first applied to equipment four years ago. One of the small units was removed and transported to Birkbeck College, London. A flat surface was analysed with Reflection Absorption on a Durascope on a Perkin Elmer 2000 FTIR. This produced a good spectrum of the 2 μ m coating. The surface was cleaned with white spirit and reanalysed. This showed that the Shield had been fully removed (estimated detection limit is 0.01 μ m) from the surface and was still reversible after four years. There are however some ethical concerns with Shield. Residues of oils have been found on some of the equipment and the use of Shield and its removal with white spirit is likely to interfere with these. In this extremely aggressive environment, the very high corrosion rate of the steel requires mitigation and Shield, whilst interfering with original residues provides the least interventive approach yet considered.

CONCLUSIONS

Inert dusts have been shown to lower the critical RH for wetting a metal surface, increase the actual time of wetness and increase significantly the corrosion rate of mild steel. This is an analogue to Vernon's findings that inert particles increase the corrosion rate of iron in atmospheres polluted with sulphur dioxide (Vernon 1935). The critical RH in the presence of these dusts and deposited ions at Dover was found to be between 50 and 56%. This is very significantly lower than the 80% taken as a standard for wetting in ISO 9223.

Ventilation of the tunnels has been found to be very beneficial both in lowering the RH and dust deposition rates. It is also essential in this instance due to the high propensity for mould growth in the tunnels. Solid barriers were found to be relatively ineffective against dust deposition and the deposition rate did not fall off exponentially as determined in historic houses. This indicates that the mechanisms of dust

generation and transport are very different in this situation. Tyvek and Permatex were found to be suitable as a cover fabric. Further testing is required to determine the reduction in ventilation, as this is of real concern at this site due to mould growth. Shield was found to be a very effective corrosion inhibitor in this extremely aggressive location.

REFERENCES

- ASTM G1 – 90 (1999), *Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens*. American Society for the Testing of Materials, PA, USA, Conshohocken.
- BLADES, N., KRUPPA, D. and CASSAR, M. (2003), "Development of a web based software tool for predicting the occurrence and the effects of air pollution inside museum buildings", in *Preprints of 13th Triennial Meeting of ICOM-CC Rio 2003*, London, James and James, pp. 9–15.
- CORVO, F., BETANCOURT, N. and MENDOZA, A. (1995), "The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel", *Corrosion Science*, 37, pp. 1889–1901.
- EVANS, U.R., (1981) *An Introduction to Metallic Corrosion*, London, Edward Arnold Ltd, 32, pp. 98–121.
- GROVER and NICOL (1940), *Journal of the Society of the Chemical Industry* 59, 177, 20c.
- HOWELL D., BRIMBLECOMBE P., LLOYD H., FRAME K and KNIGHT B. (2002), "Monitoring dust in historic houses", in J.H. Townsend, K. Eremin and A. Adriaens (eds), *Conservation Science 2002*. London, pp. 8–11.
- ISO 9223 (1992), Geneva, (E) International Organisation for Standardization.
- LLOYD, H., LITHGOW, K., BRIMBLECOMBE, P., YOON, Y. H., FRAME, K. and KNIGHT, B. (2002), "The effects of visitor activity on dust in historic collections", *The Conservator*, 26, pp. 72–84.
- NORBERG, P. (1993), "Evaluation of a new surface moisture monitoring system", *Durability of Building Materials and Components*, 6, Ed: S. Nagataki, T. Nireki and F. Tomosawa, pp. 637–646.
- OESCH, S. and FALLER, M. (1997), "Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures", *Corrosion Science*, 39, pp. 1505–1530.
- OESCH, S. (1996), "The effect of SO₂, NO and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel – the results of laboratory exposures". *Corrosion Science*, 38, pp. 1357–1368.
- STAHL, K., NIELSEN, K., JIANG, J., LEBECH, B., HANSON, J.C., NORBY, P. and J. van Lanschot (2003), "On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artefacts", *Corrosion Science*, 45, pp. 2563–2575.
- SANTANA RODRIGUEZ, J.J., SANTANA HERNANDEZ, F.J. and GONZALEZ GONZALEZ, J.E. (2002), "XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain)", *Corrosion Science*, 44, pp. 2425–2438.
- THICKETT, D. (2005), "The use of Infra-red and Raman Spectroscopies for Iron Corrosion Products", in *Postprints of Sixth Infra-Red Users Group*, Florence, Il Prato, Padua, Elsevier, pp. 86–93.
- VERNON, W. H. J. (1935), "Laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. III. Secondary product or rust (influence of sulphur dioxide, carbon dioxide, and suspended particles on the rusting of iron)", *Transactions of the Faraday Society*, 31, pp. 1678–1700.

BIOGRAPHIC NOTE

David Thickett worked for two years in ceramics research before entering conservation science. He joined the British Museum in 1990 working on the deterioration and conservation of stone, metal and glass artifacts and preventive conservation. He currently works in the Collections

Management Team at English Heritage as senior conservation scientist with responsibilities for the research program and preventive conservation. Current research interests include light management, archaeological iron and silver tarnish mitigation on open display.

ABSTRACT

The protection of metallic objects from gases or vapours in museum environment, particularly in showcases, can be done through the placement, in the neighbourhood, of materials that have the capacity to remove those pollutants from atmosphere by physical or chemical processes. In the case of lead it is of particular importance to remove the acetic acid, which can be liberated in that form, from the surrounding materials, or can result from the transformation of other substances, such as aldehydes.

Porous solids can be used with that goal accounting to their adsorptive properties. With the aim of evaluating the more efficient solid adsorbents for the protection of lead objects exposed to acetic acid vapours, several porous materials were tested, namely activated carbons, zeolites, silica-gel and a modified clay, in general commercially available.

Two types of essays were done. Firstly, the adsorbents were exposed to the acetic acid vapours to measure the total saturation capacity and, on the other hand, the isotherms were obtained at low partial pressures, since these are the conditions usually found in museum atmospheres. Secondly, two materials, which showed the more promising results, were then used in real tests of lead protection. In this case the samples of metal were exposed to vapours of acetic acid and water in the presence of the adsorbents. The results obtained showed that the adsorbent materials, particularly one of the activated carbons, significantly reduce the alteration of the lead probes.

KEYWORDS

Lead objects, alteration, volatile organic compounds, protection, adsorbents materials.

7

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA PREVENÇÃO DA ALTERAÇÃO DOS OBJECTOS METÁLICOS EXPOSTOS EM MUSEUS — O CASO DO CHUMBO

António João Cruz

João Pires

Ana Paula Carvalho

Manuela Brotas de Carvalho

RESUMO

Uma das formas de proteger os objectos metálicos dos gases ou vapores libertados pelos materiais ao seu redor, nomeadamente os utilizados nos expositores, consiste na colocação na sua vizinhança de materiais que tenham a capacidade de remover esses poluentes da atmosfera através de processos físicos ou químicos. No caso do chumbo é especialmente importante a remoção do ácido acético, o qual pode ser libertado directamente nessa forma ou resultar da transformação de outras substâncias nomeadamente aldeídos.

Os materiais porosos podem ser utilizados com essa função protectora devido às propriedades adsorptivas que apresentam. Com o objectivo de determinar quais os que melhor protegem os objectos em chumbo do ataque pelos vapores de ácido acético, foram testados vários materiais porosos, designadamente carvões activados, zeólitos, sílica-gel e uma argila modificada, de uma forma geral disponíveis comercialmente.

Foram realizados dois tipos de ensaios. Em primeiro lugar, procedeu-se à exposição dos adsorventes aos vapores de ácido acético, tendo-se determinado, por um lado, a capacidade de saturação dos adsorventes e, por outro lado, as respectivas isotérmicas de adsorção a pressões muito reduzidas. Os dois adsorventes com melhor desempenho foram depois utilizados em testes reais de protecção de chumbo que consistiram na exposição de amostras deste metal a vapores de ácido acético e água na presença dos adsorventes. Os resultados obtidos mostram que os adsorventes, particularmente um dos carvões activados testado, diminuem significativamente a alteração das amostras de chumbo.

PALAVRAS-CHAVE

Objectos em chumbo, alteração, compostos orgânicos voláteis, protecção, materiais adsorventes.

INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal que teve grande importância na Antiguidade, desde então tendo sido utilizado em moedas, medalhas, selos de documentos, estátuas, vitrais e brinquedos, entre outras obras. Embora tenham chegado até aos dias de hoje objectos de chumbo com dois milénios, há situações em que obras deste metal sofrem alterações muito significativas num pequeno intervalo de tempo, podendo mesmo verificar-se a sua perda total (Cronyn 1990, Thickett *et al.* 1998).

Os problemas de conservação suscitados pelos objectos de chumbo existentes nos museus resultam sobretudo da reacção do metal com os compostos orgânicos voláteis, especialmente os ácidos carboxílicos que podem ser introduzidos na atmosfera sob esta forma ou, se o meio for oxidante, ter origem em aldeídos (Raychaudhuri & Brimblecombe 2000). A alteração por acção destas substâncias é de tal forma rápida e significativa que, no estudo de microclimas, já foram utilizadas placas de chumbo como sensores dos ácidos orgânicos presentes na atmosfera (Berndt 1990). Entre estes compostos, o ácido acético parece ser o que tem consequências mais importantes (Thickett *et al.* 1998, Tétreault *et al.* 1998, 2003).

Nas situações mais graves, um objecto metálico, ou parte dele, transforma-se num pó branco que, se for por acção do ácido acético, corresponde a uma mistura em que predominam os carbonatos e os acetatos de chumbo hidratados. No entanto, podem formar-se outros compostos, nomeadamente óxidos, sucedendo que a importância dos vários produtos de alteração depende, entre outros possíveis factores, da concentração do ácido acético na atmosfera, da humidade relativa e do tempo (Tétreault *et al.* 1998).

No interior de um museu, a principal fonte dos poluentes que atacam o chumbo geralmente encontra-se no interior do próprio museu (Kontozova *et al.* 2002), nomeadamente nos materiais utilizados no equipamento, como os expositores (Larsen *et al.* 2000, Tétreault 1992, Tétreault & Stamatopoulou 1997), ou nas embalagens de acondicionamento (Dupont & Tétreault 2000). Com efeito, dos materiais correntemente existentes dentro dos edifícios, um número muito significativo liberta compostos orgânicos voláteis, em que predominam ácidos carboxílicos e aldeídos, que, embora em pequenas quantidades, podem atingir concentrações muito elevadas em pequenos espaços fechados, como acontece nas vitrinas utilizadas em exposições e nas embalagens de acondicionamento. Entre os materiais nestas circunstâncias não só se contam materiais sintéticos que fazem parte de tintas, adesivos e materiais de revestimento, como materiais naturais como a madeira. Em qualquer um dos casos, os materiais ou equipamentos novos são muito mais agressivos do que os antigos, já que a taxa de emissão dos poluentes diminui significativamente com o passar do tempo.

Embora, em geral, a principal forma de prevenção deste problema consista na criteriosa selecção dos materiais a utilizar no interior dos museus (Tétreault 1992, 1993, 1994, 2001), também têm sido usados ou testados materiais adsorventes que removem os poluentes da atmosfera (Brokerhof 2002, Grosjean & Parmar 1991, Hollinger 1994, Ligterink 2002, Parmar & Grosjean 1991, Tétreault 1994).

MATERIAIS ADSORVENTES

A adsorção é um fenómeno geral pelo qual uma espécie química é fixada — ou seja, é adsorvida — à superfície de uma substância — o adsorvente — devido a interacções

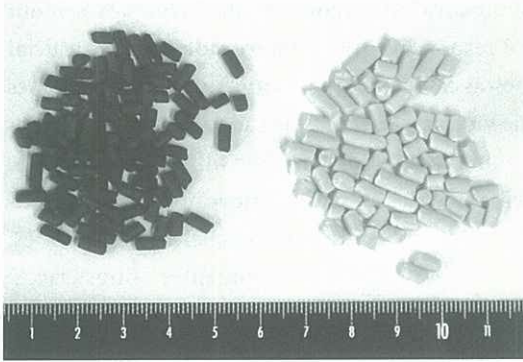


Fig. 1 Dois adsorventes, na forma de granulados, usados no estudo efectuado: à esquerda um carvão activado (RB4); à direita um zeólito [NaX(p)]. A régua está graduada em centímetros.

de natureza física ou química (Adamson & Gast 1997, Yang 2003). No contexto museológico em que foi desenvolvido o presente estudo apenas interessa considerar a situação particular em que moléculas de gases ou de vapores são adsorvidas à superfície de sólidos, pelo que as considerações seguintes são feitas com esta particular situação em mente.

A adsorção é um fenómeno superficial e, portanto, a capacidade de adsorção de um sólido é tanto maior quanto maior é a sua área superficial específica, isto é, a área da sua superfície expressa por unidade de massa, a qual, no caso de materiais com grande porosidade, pode ter valores da ordem de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Os sólidos com maior capacidade de adsorção geralmente são designados como materiais adsorventes. Esta capacidade, porém, igualmente depende da natureza do sólido e das moléculas a adsorver. Em geral, é muito diferente a quantidade de um certo gás ou vapor adsorvido em sólidos de natureza distinta ainda que possuam áreas superficiais específicas equivalentes e, por outro lado, um mesmo adsorvente adsorve quantidades significativamente diferentes de diferentes substâncias. Além disso, a quantidade adsorvida é também influenciada pela concentração dessa substância na atmosfera, a presença de outras substâncias e a temperatura. Quanto maior é a sua concentração e mais baixa é a temperatura, maior é a quantidade adsorvida num certo sólido a qual, por outro lado, diminui com a presença de outras substâncias na atmosfera. O efeito da temperatura é usado na limpeza dos adsorventes, isto é, na remoção das moléculas adsorvidas através de um processo de desadsorção, a qual frequentemente envolve o aquecimento do adsorvente.

Há vários tipos de adsorventes, mas os mais comuns são os carvões activados e os zeólitos (Yang 2003) [Figura 1]. Os primeiros são essencialmente carvões que foram sujeitos a um processo — a activação — que originou uma grande porosidade, têm uma estrutura lamelar e podem estar parcialmente oxidados, caso em que apresentam algumas funções orgânicas, quer ácidas quer básicas, que podem favorecer a adsorção.

Os zeólitos são sobretudo aluminosilicatos cristalinos com estruturas que apresentam uma rede interna de cavidades que é responsável pela sua elevada área superficial específica. A entrada das moléculas nestas cavidades está condicionada às dimensões das suas aberturas para o exterior, que são características de cada zeólito, e às dimensões das moléculas, pelo que pode ser muito diferente a adsorção num certo zeólito de gases ou vapores quimicamente semelhantes mas com diferentes dimensões moleculares. Por essa razão os zeólitos também são conhecidos como peneiros moleculares.

O emprego de materiais adsorventes na remoção de poluentes atmosféricos, independentemente de o contexto ser ou não de natureza museológica, resulta, portanto, da facilidade que estes materiais têm em adsorver essas substâncias, fixando as moléculas na sua superfície. Nos museus podem ser usados na protecção de objectos em expositores, diminuindo a concentração dos poluentes no interior destes. Isso pode ser feito de duas formas: de uma forma passiva, simplesmente colocando o adsorvente junto dos objectos a proteger, ou de uma forma activa, forçando a passagem do ar pelos adsorventes com o recurso a sistemas de circulação de ar (Parmar & Grosjean 1991). Neste caso, os adsorventes podem ser utilizados directamente sem qualquer outra manipulação, como acontece na situação passiva, ou podem estar dispersos num filtro de ar.

O ESTUDO REALIZADO

A rápida alteração do chumbo na presença de compostos orgânicos voláteis, especialmente vapores de ácido acético, e, por outro lado, as possibilidades de protecção proporcionadas pelos materiais adsorventes levam a admitir que estes podem ser usados na remoção dos vapores de ácido acético no interior dos expositores de museus e, assim, diminuir significativamente o problema da alteração dos objectos de chumbo aí expostos.

Recentemente têm sido publicados alguns estudos relacionados com este problema, mas têm incidido sobretudo na caracterização dos produtos de alteração formados à superfície do metal na presença de vapores de ácido acético e de outros compostos orgânicos (Raychaudhuri & Brimblecombe 2000, Tétreault *et al.* 1998, 2003) e na determinação do valor da concentração máxima de ácido acético na atmosfera que não causa danos detectáveis a objectos de chumbo, valor esse que já foi sugerido ser de 0.43 mg/m^3 (Tétreault *et al.* 1998) ainda que não haja consenso a esse respeito (Glastrup 2004, Tétreault 2004). Embora já estejam disponíveis os resultados de várias medições da concentração de ácido acético no interior de museus, em particular no interior dos expositores, tendo sido encontrados valores superiores a 3 mg/m^3 (Kontozova *et al.* 2002), e, por outro lado, embora já tenham sido publicados os resultados de diversos estudos relacionados com a remoção de outros poluentes com materiais adsorventes, alguns dos quais já foram referidos atrás, nada conseguimos

ADSORVENTE	TIPO E PROVENIÊNCIA	FORMA	A_{BET} (m ² /g)	V_{DR} (cm ³ /g)
AL-WYO	Argila com pilares	Pó	270	0.10
CarbTech	Carvão Carbon Tech	Granulado	977	0.41
NaX	Zeólito 13X, BDH	Pó	613	0.26
NaX (P)	Zeólito 13X, BDH	Granulado	533	0.22
NaY	Zeólito Y, Aldrich	Pó	835	0.34
RB1	Carvão RB1, Norit	Granulado	985	0.44
RB3	Carvão RB3, Norit	Granulado	1305	0.53
RB4	Carvão RB4, Norit	Granulado	1320	0.54
SG60	Sílica-gel 60	Pó	490	0.72

Quadro 1 Adsorventes testados e suas propriedades: área superficial específica (A_{BET}) e volume poroso (V_{DR}).

encontrar a respeito da remoção do ácido acético através da pesquisa que efectuámos em algumas bases de dados bibliográficas (nomeadamente *AATA* e *Web of Knowledge*).

Considerando esta situação, pareceu-nos que seria útil realizar um estudo com o objectivo de, em primeiro lugar, determinar quais os adsorventes mais eficazes e as condições mais vantajosas no caso concreto do ataque do chumbo pelos vapores de ácido acético e, em segundo lugar, avaliar as vantagens resultantes desse uso. O estudo está a ser realizado e, até agora, envolveu três fases distintas. Cada uma delas está relacionada com diferentes questões específicas a que se pretendeu dar resposta e diferentes procedimentos e montagens experimentais empregues.

Os principais resultados obtidos são apresentados de seguida; a apresentação e a discussão mais detalhadas do estudo efectuado são feitas noutros locais (Cruz *et al.* 2002, 2004, submetido).

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SATURAÇÃO

A primeira fase do estudo teve como objectivo seleccionar os adsorventes que potencialmente poderão ser os mais adequados à remoção, de forma passiva, do ácido acético da atmosfera dos expositores de museus, usando um conjunto de adsorventes disponíveis no laboratório e já caracterizados noutros estudos (Pires *et al.* 2003). Para isso procedeu-se à determinação da capacidade de saturação dos vários adsorventes, ou seja, à determinação da quantidade máxima de ácido acético que cada um é capaz de adsorver.

Os ensaios foram realizados com vários tipos de adsorventes: carvões activados, zeólitos, sílica-gel e uma argila com pilares de óxido de alumínio [Quadro 1]. Trata-se de um conjunto de adsorventes relativamente variado no que toca à composição química, à porosidade e à forma de apresentação. Deve referir-se que, em termos de

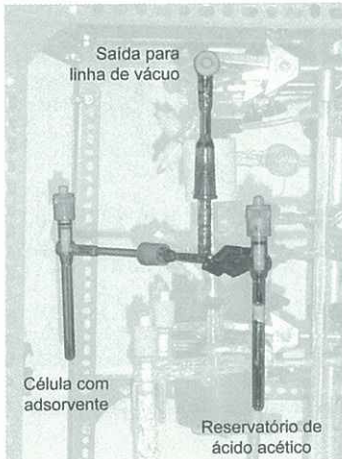


Fig. 2 Montagem experimental usada na determinação da capacidade de saturação dos adsorventes numa atmosfera saturada de vapores de ácido acético.

porosidade, a sílica-gel é o material mais diferente do conjunto de sólidos estudados. Estes adsorventes estão disponíveis comercialmente salvo a argila com pilares de óxido de alumínio (AL-WYO), que foi preparada no laboratório a partir de uma argila de Wyoming (Carvalho *et al.* 1996, Pires *et al.* 1997).

A capacidade de saturação foi determinada expondo os adsorventes aos vapores saturados do ácido acético à temperatura ambiente (entre 22 e 24° C), a que corresponde uma concentração de cerca de 50 g/m³, sendo as quantidades adsorvidas determinadas por pesagem. A Figura 2 mostra a montagem experimental utilizada. Antes de usadas, as amostras de adsorventes foram desgaseificadas a 300° C, durante 2 h, em vácuo.

Os principais resultados estão resumidos no Quadro 2 e mostram que no caso dos carvões activados e do zeólito γ cada 1 g de adsorvente removeu cerca de 0.5 g de ácido acético, enquanto a sílica-gel e a argila adsorveram quantidades inferiores. Para as amostras de carvões activados o volume do ácido acético adsorvido é comparável com o volume poroso (entre 80 e 117 % do volume poroso). Portanto, atendendo às incertezas experimentais, é semelhante ao valor máximo que se pode esperar a partir de argumentos geométricos relacionados com a porosidade dos materiais. No caso do zeólito γ esse valor (135 %) é um pouco superior ao que se pode prever, o que sugere que a remoção do ácido acético da atmosfera não ocorre apenas por adsorção física.

O zeólito 13X, seja em pó, seja granulado, teve um aumento de massa muito mais importante do que os outros materiais (superior a 1.2 g de ácido acético por 1 g de amostra). Inclusivamente, sucede que o processo ainda não tinha terminado ao fim de uma semana enquanto nos outros casos a saturação ocorria, no máximo, em 2 dias. Como a experiência foi interrompida ao fim de uma semana, a capacidade de saturação do zeólito 13X é superior aos valores indicados no Quadro 2. Além disso,

ADSORVENTE	CAPACIDADE DE SATURAÇÃO	
	MASSA (g de ácido acético / g de amostra)	FRACÇÃO DO VOLUME POROSO (%)
AL-WYO	0.28	264
CarbTech	0.50	117
NaX	> 1.25	> 456
NaX (P)	> 0.77	> 335
NaY	0.48	135
RB1	0.47	103
RB3	0.44	80
RB4	0.54	95
SG60	0.07	9

Quadro 2 Capacidade de saturação expressa através da massa de ácido acético adsorvido por 1 g de adsorvente e da fracção do volume poroso do adsorvente preenchido com ácido acético.

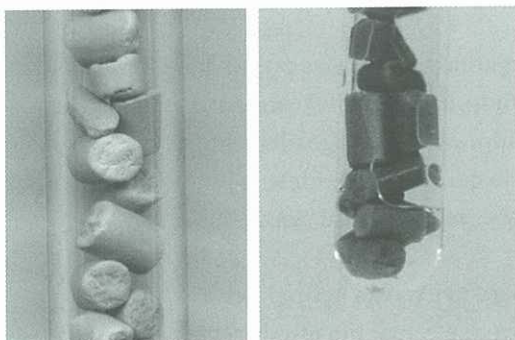


Fig. 3 Zeólito 13X na forma de granulado, NaX(P), no início da experiência de determinação da capacidade de saturação (à esquerda) e após 7 dias de exposição aos vapores saturados de ácido acético (à direita), vendo-se o líquido que entretanto surgiu na célula.

verificou-se que as amostras do zeólito mudaram de aspecto durante a experiência, o que não aconteceu com mais nenhum adsorvente. Após dois dias de exposição aos vapores de ácido acético, adquiriram uma cor mais escura e aspecto molhado e, no caso da amostra NaX(P), observou-se o aparecimento de líquido quer nos pontos de contacto do sólido com as paredes laterais de vidro quer no fundo da célula [Figura 3]. Este fenómeno é o resultado da remoção do sódio do zeólito pelo ácido acético e não se detectou no caso do zeólito γ devido à menor quantidade de iões sódio que este possui e às posições menos lábeis que os mesmos ocupam na estrutura cristalina.

Os resultados obtidos, portanto, permitem concluir que o zeólito 13x, na forma de pó ou de granulado, é o que tem maior capacidade de remoção dos vapores saturados de ácido acético, ainda que não esteja envolvido apenas um processo de adsorção física. Nas condições empregues, o carvão activado RB4 revelou-se como o segundo

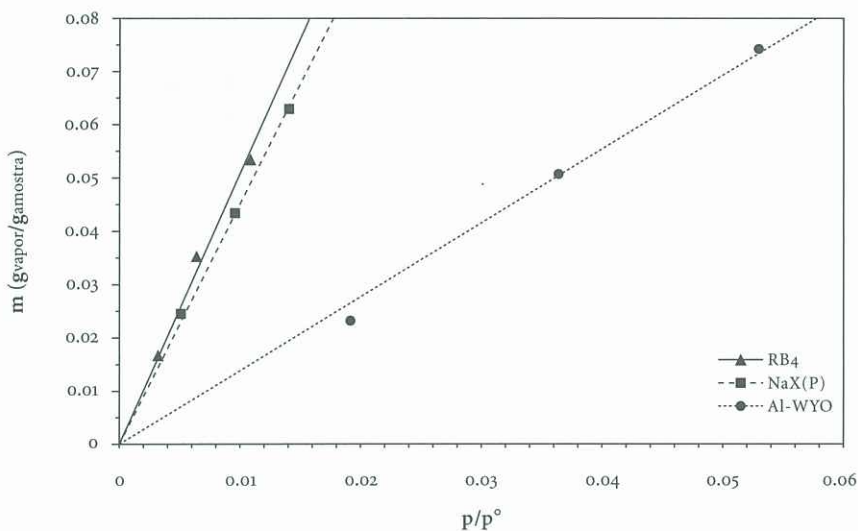


Fig. 4 Isotérmicas de adsorção.

material em termos de capacidade, embora a sua eficácia pouco difira da dos outros carvões activados e do zeólito γ . Contudo, não é possível extrapolar estas conclusões para concentrações inferiores de ácido acético, designadamente as que são mais comuns no interior de um museu, pelo que na fase seguinte se procedeu à obtenção de isotérmicas de adsorção para pressões relativas reduzidas.

ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO A PRESSÕES RELATIVAS REDUZIDAS

Na segunda fase do projecto pretendeu-se efectuar um estudo semelhante ao da fase anterior, mas a concentrações inferiores de ácido acético. No entanto, foi necessário modificar a montagem e os procedimentos. De qualquer forma, os adsorventes foram expostos a vapores de ácido acético com concentração variável (entre 200 e 3000 mg/m³) e, para alguns valores de concentração, procedeu-se à determinação das quantidades adsorvidas, a 25° C, utilizando um sensor de pressão. Limitações experimentais não permitiram fazer medidas a concentrações ainda mais reduzidas.

Como é habitual nos estudos deste tipo, os resultados obtidos são apresentados através de gráficos da quantidade adsorvida em função da concentração a que o adsorvente foi exposto, expressa pela pressão relativa do ácido acético, p/p° [Figura 4]. A linha que nestes gráficos une os vários pontos experimentais obtidos para um mesmo material — ou, mais correctamente, a linha que descreve a tendência definida por esses pontos — é designada por isotérmica. As isotérmicas podem ter diversas formas, mas a pressões relativas reduzidas, como acontece no presente caso, frequentemente têm a forma de rectas que se distinguem pelo seu declive, ou seja, a chamada

ADSORVENTE	k_H (gvapor/gamostra)
Al-WYO	1.06
CarbTech	3.79
NaX	1.50
NaX(P)	4.26
NaY	3.58
RB1	3.32
RB3	3.28
RB4	4.30
SG60	2.76

Quadro 2 Constante de Henry.



Fig. 5 A montagem experimental usada na terceira fase do estudo.

constante de Henry, tal como efectivamente se verifica. Quanto maior é a inclinação da isotérmica, ou seja, a constante de Henry, maior é a quantidade que um adsorvente consegue adsorver a uma certa pressão relativa, ou seja concentração. De acordo com estes resultados, o carvão activado RB4 e o zeólito 13x na forma de granulado, NaX(P), são, por esta ordem, os adsorventes mais eficazes na remoção do ácido acético [Figura 4 e Quadro 3]. Deve notar-se que nestas condições não foram detectados fenómenos de outra natureza, como os evidenciados pelo zeólito 13x, na primeira fase do estudo, a concentrações de ácido acético mais elevadas.

Os ensaios relatados até aqui envolveram sempre uma atmosfera constituída apenas por ácido acético e, assim, não consideram o efeito de outras substâncias que geralmente estão presentes na atmosfera que contacta com os objectos de chumbo. Por outro lado, apenas foi determinada a quantidade de ácido acético que um material pode adsorver, não sendo averiguado o efeito nos metais a proteger, nomeadamente no chumbo. Estes aspectos foram abordados de seguida através de um conjunto de testes que, além disso, foram efectuados com concentrações de ácido acético mais reduzidas, portanto mais próximas das que podem ocorrer num expositor.

TESTES IN VITRO

A terceira fase do estudo teve como principal objectivo determinar qual a protecção efectivamente proporcionada ao chumbo pelos adsorventes. Para dar resposta a esta questão, expuseram-se amostras de chumbo aos vapores de ácido acético no interior de frascos de vidro, fechados, à temperatura ambiente [Figura 5]. Os frascos tinham um volume total de cerca de 600 cm³ e no seu interior foram colocados 5 cm³ de uma solução aquosa de ácido acético a 2 %, a qual origina uma concentração de ácido acético na atmosfera dos frascos compreendida entre 98 e 222 mg/m³ (o intervalo

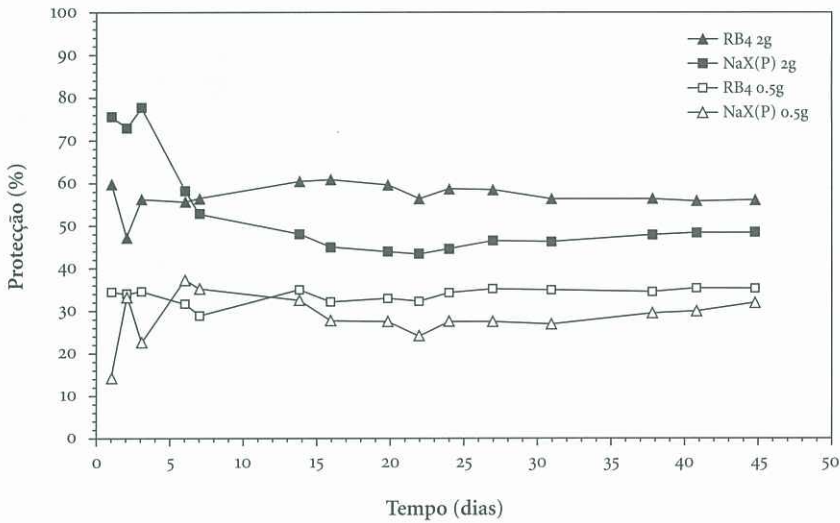


Fig. 6 Protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes na 1.ª série de testes, em que se pretendeu comparar a eficácia dos dois adsorventes.

deve-se à incerteza associada às constantes usadas nos cálculos). Os ensaios foram realizados em três séries de 10 frascos cada e em cada série foram colocados adsorventes em oito dos frascos, ficando os outros dois, que serviram para comparação, sem qualquer adsorvente. Em cada série, desta forma, foram criadas cinco condições diferentes, já que cada uma foi testada em duplicado. Apenas foram utilizados os dois adsorventes que nas fases anteriores se revelaram mais eficazes – o carvão activado RB4 e o zeólito 13X na forma de granulado, NaX(P). Ao longo das experiências, foram pesadas as amostras de chumbo e as amostras dos adsorventes, tendo-se comparado a alteração do chumbo na presença dos adsorventes com a alteração que, na mesma série, ocorreu na sua ausência. Deve salientar-se que a atmosfera a que estiveram expostas as amostras de chumbo, ao contrário do que aconteceu nas determinações efectuadas nas fases anteriores, não continha apenas ácido acético. Continha também todos os compostos habitualmente presentes na atmosfera.

A protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes foi calculada através do parâmetro

$$Protecção = \left(1 - \frac{\Delta m_{pb}}{\Delta m_{pb}^0} \right) \times 100$$

em que Δm_{pb} representa o valor médio da percentagem do aumento de massa das amostras de chumbo na presença de adsorvente e Δm_{pb}^0 é o equivalente valor na ausência de adsorventes. Um valor de 0 % significa que o adsorvente não proporciona qualquer protecção ao chumbo enquanto um valor de 100 % implica que não há qualquer alteração do chumbo.

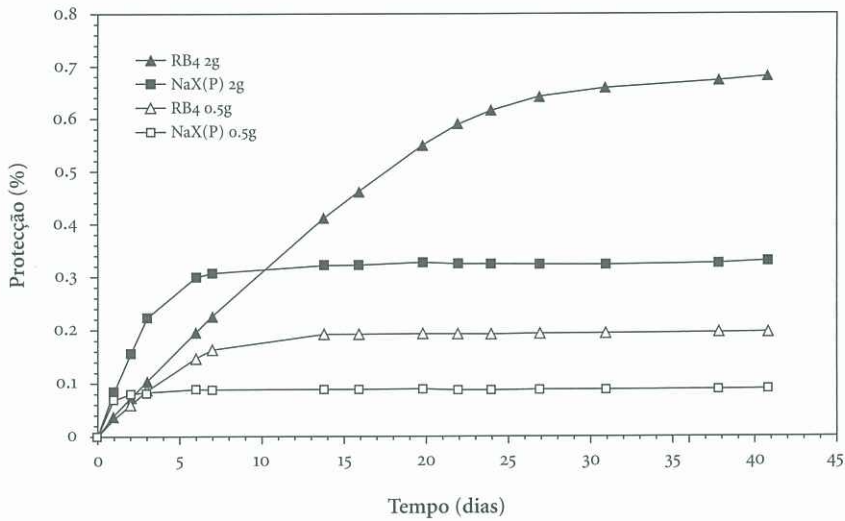


Fig. 7 Aumento da massa dos adsorventes na 1.ª série de testes.

Na 1.ª série de testes pretendeu-se comparar a eficácia dos dois adsorventes, tendo-se usado para o efeito 0.5 e 2 g de adsorvente. Os resultados obtidos, representados graficamente na Figura 6, em primeiro lugar, mostram que a protecção do chumbo é significativa e não é claramente influenciada pelo adsorvente. Com efeito, sucede que nos primeiros dias o zeólito é mais eficaz do que o carvão activado, mas nos ensaios realizados com 2 g a situação inverteu-se ao fim de algum tempo. Os melhores resultados obtidos no início com o zeólito devem estar relacionados com o facto de o processo de adsorção ser mais rápido neste caso, como é testemunhado pelo maior declive observado no gráfico da Figura 7. Por isso este também é o adsorvente que mais rapidamente fica saturado — o que na Figura 7 se traduz no aparecimento de um patamar — e, assim, mais rapidamente deixa de activamente proteger o chumbo. A inversão da situação verificada nos ensaios efectuados com 2 g de adsorvente deverá estar relacionada, precisamente, com a maior duração da acção directa no caso do carvão activado.

De qualquer forma, verifica-se que a protecção se mantém muito depois de os adsorventes estarem saturados, o que se pode explicar considerando que a sua presença tem efeitos directos no processo de alteração do chumbo levando a uma maior formação de produtos de alteração com propriedades passivantes do que aquela que ocorre na ausência dos adsorventes.

Na 2.ª série de testes pretendeu-se averiguar a possibilidade de reutilizar os adsorventes. De uma forma geral, nas três séries de testes efectuados nesta terceira parte do estudo foram usados os adsorventes tal como chegaram do fornecedor, sem

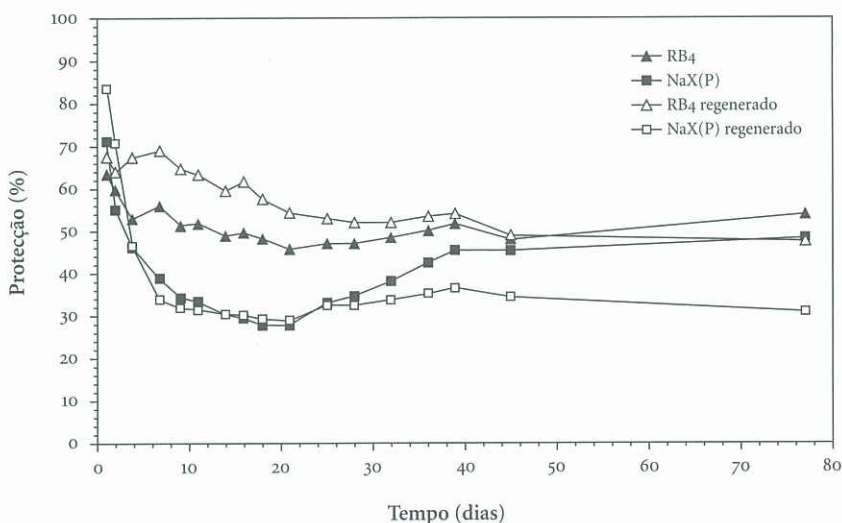


Fig. 8 Protecção proporcionada ao chumbo pelos adsorventes na 2.ª série de testes, em que se pretendeu comparar a eficácia dos adsorventes antes e após regeneração.

qualquer tratamento. Nesta série, porém, usaram-se também os adsorventes da série anterior após regeneração por aquecimento num banho de areia a 120° C durante 24 horas. As condições foram escolhidas de modo a poderem ser facilmente empregues em qualquer museu, independentemente das suas condições.

Os resultados obtidos, apresentados na Figura 8, mostram que o carvão activado regenerado não é menos eficiente do que o adsorvente usado pela primeira vez. No caso do zeólito também se verifica isso durante algum tempo, mas a partir de determinado momento o desempenho do material reciclado começa a degradar-se sistematicamente. Esta situação está relacionada com o facto de os compostos adsorvidos serem mais difícilmente removidos do zeólito do que do carvão, como se verificou por análise térmica, e, conseqüentemente, ser menos eficaz a regeneração do zeólito nas condições moderadas empregues. No caso do carvão activado, a regeneração é quase total. Estes resultados apontam claramente para a vantagem do uso do carvão activado RB4, vantagem esta que se deve acentuar para um maior número de ciclos de utilização.

Na 3.ª e última série de testes pretendeu-se averiguar o efeito da quantidade de adsorvente e obter informação que permita o cálculo da quantidade a usar numa determinada situação. Nestes testes usou-se apenas o carvão activado RB4. Em traços gerais, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado: quanto maior é a quantidade de adsorvente, maior é a protecção [Figura 9]. No final da experiência, a protecção obtida com 2 ou 3 g de RB4 é muito semelhante (cerca de 70 %) enquanto com 1 ou 0.2 g é significativamente inferior. Considerando-se também a economia

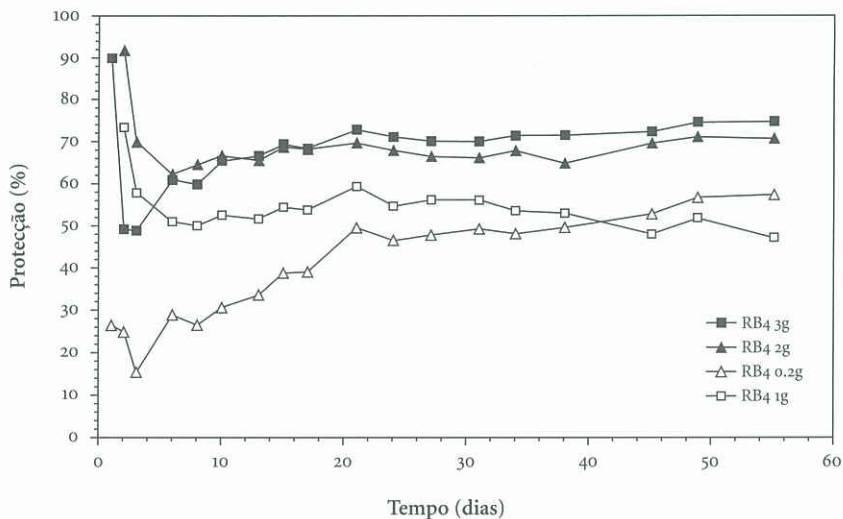


Fig. 9 Protecção proporcionada ao chumbo pelo carvão activado RB4 na 3.ª série de testes, em que se pretendeu averiguar o efeito da quantidade de adsorvente.

de material e a minimização quer do espaço ocupado pelo adsorvente quer da sua visibilidade (o que pode ser importante num museu), parece que 2 g de carvão activado RB4 corresponde à quantidade mais vantajosa nestas condições. Se pudermos generalizar estes resultados, isto significa que num museu deve ser usado 3.3 kg de adsorvente por m³ do volume do expositor.

CONCLUSÃO

O carvão activado RB4 parece ser o mais eficaz dos adsorventes testados, sucedendo que uma quantidade de correspondente a 3.3 kg/m³ diminuiu a alteração do chumbo em cerca de 70 %, mantendo-se esse efeito ao fim de dois meses. Embora nalguns ensaios a atmosfera fosse constituída apenas por ácido acético, a referida protecção foi conseguida na presença de outras substâncias, nomeadamente vapor de água. Acresce ainda que este material tem a vantagem de ser muito mais económico do que outros que também tiveram um bom desempenho nalguns ensaios, como o zeólito 13x, e facilmente pode ser regenerado com bom rendimento.

Deve notar-se, no entanto, que os testes foram realizados com concentrações de ácido acético significativamente superiores às que têm sido detectadas em expositores de museus. Por isso, justifica-se a continuação dos testes in vitro com concentrações de ácido acético mais reduzidas embora dificilmente possam ser efectuados à temperatura ambiente e, portanto, também envolvam condições diferentes das que se encontram no interior dos museus.

Por outro lado, deve sublinhar-se que estes adsorventes, nomeadamente o carvão

activado RB4, não adsorvem selectivamente o ácido acético e o chumbo não é o único material que pode beneficiar da diminuição da concentração dos poluentes atmosféricos. Portanto, os materiais adsorventes protegem quer o chumbo quer outros materiais da acção dos vapores de ácido acético e de outras substâncias, nomeadamente outros ácidos orgânicos. Sem mais dados, no entanto, nada é possível dizer acerca da eficácia da protecção proporcionada nessas outras situações.

AGRADECIMENTOS

AJC agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia a bolsa que permitiu a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, 6.^a ed., New York: Wiley-Interscience.
- BERNDT, H. (1990), "Measuring the rate of atmospheric corrosion in microclimates", *Journal of the American Institute for Conservation*, 29 (2), pp. 207–220.
- BROKERHOF, A. W. (2002), "Application of sorbents to protect calcareous materials against acetic acid vapours", in J. A. Mosk, N. H. Tennent (ed.), *Contributions to conservation: research in conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- CARVALHO, M. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P. (1996), "Characterisation of clays and aluminium pillared clays by adsorption of probe molecules", *Microporous Materials*, 6 (2), pp. 65–77.
- CRONYN, J. M. (1990), *The Elements of Archaeological Conservation*, London: Routledge.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (2002), "Estudo da capacidade de materiais para adsorver vapores de ácido acético com vista à prevenção da alteração dos objectos de chumbo conservados em museus", in *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, León.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (2004), "Studies on the adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museums showcases", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49 (3), pp. 725–731.
- CRUZ, A. J.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; CARVALHO, M. B. (submetido), "Removal of acetic acid vapours from museums showcases by adsorbent materials".
- DUPONT, A. L.; TÉTREAU, J. (2000), "Cellulose degradation in an acetic acid environment", *Studies in Conservation*, 45 (3), pp. 201–210.
- GLASTRUP, J. (2004), "Letters to the Editors", *Studies in Conservation*, 49 (3), pp. 215–216.
- GROSJEAN, D.; PARMAR, S. S. (1991), "Removal of air pollutant mixtures from museum display cases", *Studies in Conservation*, 36 (3), pp. 129–141.
- HOLLINGER, W. K., JR. (1994), "Microchamber papers used as a preventive conservation material", in *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research. Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12–16 September 1994*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- KONTOZOVA, V.; DEUTSCH, F.; GODOI, R.; GODOI, A. F.; P., J.; VAN GRIEKEN, R. (2002), "Characterisation of air pollutants in museum showcases", in R. Van Grieken, K. Janssens, L. Van 't dack, G. Meersman (ed.), *Proceedings of Art 2002 – the 7th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Antwerp: University of Antwerp.
- LARSEN, A.; FROST, L.; FUNCH, L. W. (2000), *Emission of Volatile Organic Compounds from Wood and Wood-based Materials*, København: Miljøstyrelsen.
- LIGTERINK, F. J. (2002), "Notes on the use of acid absorbents in storage of cellulose acetate-based mate-

- rials: competitive absorption of water and acetic acid on zeolite 4A”, in J. A. Mosk, N. H. Tennent (ed.), *Contributions to Conservation: Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN)*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- PARMAR, S. S.; GROSJEAN, D. (1991), “Sorbent removal of air pollutants from museum display cases”, *Environment International*, 17, pp. 39–50.
- PIRES, J.; CARVALHO, M. B.; CARVALHO, A. P. (1997), “Aluminum-pillared clays: Decomposition of the intercalating species and textural properties”, *Zeolites*, 19 (2–3), pp. 107–113.
- PIRES, J.; PINTO, M.; CARVALHO, A.; CARVALHO, M. B. (2003), “Adsorption of acetone, methyl ethyl ketone, 1,1,1-trichloroethane, and trichloroethylene in granular activated carbons”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48 (2), pp. 416–420.
- RAYCHAUDHURI, M. R.; BRIMBLECOMBE, P. (2000), “Formaldehyde oxidation and lead corrosion”, *Studies in Conservation*, 45 (4), pp. 226–232.
- TÉTREAULT, J. (1992), “Matériaux de construction, matériaux de destruction”, in *La Conservation Préventive: Colloque sur la Conservation Restauration des Biens Culturels*, Paris, 8, 9, 10 octobre 1992, Paris: Association des Restaurateurs d’Art et d’Archéologie de Formation Universitaire.
- TÉTREAULT, J. (1993), “Guidelines for selecting materials for exhibit, storage and transportation”, http://www.cci-icc.gc.ca/document-manager/view-document_e.cfm?Document_ID=82.
- TÉTREAULT, J. (1994), “Display materials: the good, the bad and the ugly”, in J. Sage (ed.), *Exhibitions and Conservation*, Edinburgh: The Scottish Society for Conservation & Restoration.
- TÉTREAULT, J.; STAMATOPOULOU, E. (1997), “Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures”, *Studies in Conservation*, 42 (3), pp. 141–156.
- TÉTREAULT, J.; SIROIS, J.; STAMATOPOULOU, E. (1998), “Studies of lead corrosion in acetic acid environments”, *Studies in Conservation*, 43 (1), pp. 17–32.
- TÉTREAULT, J. (2001), “Guidelines for selecting and using coatings = Lignes directrices pour la sélection et l’utilisation de revêtements”, *CCI newsletter = Bulletin de l’ICC* (28), pp. 5–9.
- TÉTREAULT, J.; CANO, E.; VAN BOMMEL, M.; SCOTT, D. A.; DENNIS, M.; BARTHÉS-LABROUSSE, M.-G.; MINEL, L.; ROBBIOLO, L. (2003), “Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapors”, *Studies in Conservation*, 48 (4), pp. 237–250.
- TÉTREAULT, J. (2004), “Letters to the Editors”, *Studies in Conservation*, 49 (3), p. 216.
- THICKETT, D.; BRADLEY, S.; LEE, L. (1998), “Assessment of the risks to metal artifacts posed by volatile carbonyl pollutants”, in W. Mourey, L. Robbiola (ed.), *Metal 98. Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- YANG, R. T. (2003), *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Hoboken: Wiley-Interscience.

NOTA BIOGRÁFICA

António João Cruz licenciou-se em Química (1986) e doutorou-se em Química – Química Analítica (1993) pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Tem desenvolvido actividade relacionada com a aplicação dos métodos químicos e físicos à Arqueologia e ao estudo das obras de arte, tendo colaborado com o Instituto José de Figueiredo (1992–1997), o Instituto Português do Património Arquitectónico, nomeadamente através do Curso de Especialização em Conservação de Pintura Mural (1999–2001) a cuja comissão de coordenação pertenceu, e a Rede Portuguesa de Museus, através da leccionação nos cursos de Introdução às Práticas de Conservação Preventiva (2001–2003).

Leccionou na Escola Superior de Conservação e Restauro (1995–1999) e no Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (1999–2001).

Em 2002 esteve envolvido na criação, no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, de um Curso de especialização em Química Aplicada ao Património Cultural, mais tarde transformado em Curso de Mestrado, integrando as respectivas comissões de coordenação. Desde 2002 vem desenvolvendo um estudo acerca da capacidade de materiais para adsorver gases e vapores oxidantes de metais expostos em museus.

ABSTRACT

The Tríptico of the Natividade, proceeding from the Colegiada of the Nossa Senhora da Oliveira, is currently estate of the Alberto Sampaio Museum, Guimarães. In 2002, the study and intervention of the object had been integrated in the project *Studies and Research on the Mobile and Integrated Heritage*, of the Portuguese Institute of Conservation and Restoration, in the scope of the Operational Plan of Culture (POC). The object is a reference of the Portuguese goldsmithery of the ends of the XIV – beginnings of the XV century. Besides its exceptional dimensions (1330 x 1735 x 105 mm) and technical execution, the triptych has excited, throughout the years, many questions related with its historical meaning. It is constituted by a central panel and two volants, with a wooden structure coated with the parts in silver, golden silver and enamelled and polychromed silver.

The aims of the project are the intervention of conservation and restoration of the triptych and its historical and technological study. For this purpose was gathered an interdisciplinary team of conservators-restorers, art historians, chemists and physicists. The project contemplates the identification, characterization and exhausting diagnosis of the triptych, characterization of the composition of the materials, characterization of the production technique and decoration, intervention of conservation and restoration and proposal for its packing and exhibition.

The objective of this article is to give to know some questions that had been raised by different participants in this project before the beginning of the intervention of conservation and restoration, the answers obtained, the reformulation of some of them and questioning of new problems.

KEYWORDS

Silver, research, conservation and restoration, teamwork, interdisciplinarity.

8

RETÁBULO DA NATIVIDADE ¹ — UM PROJECTO INTERDISCIPLINAR À MEMÓRIA DE ARMÉNIO FONTES

Belmira Maduro

Isabel Tissot

RESUMO

O Tríptico da Natividade, proveniente da Colegiada de Nossa Senhora da Oliveira, é actualmente espólio do Museu de Alberto Sampaio, Guimarães. Em 2002, o estudo e intervenção da peça foram integrados no projecto *Estudos e Investigações sobre o Património Móvel e Integrado*, do Instituto Português de Conservação e Restauro, no âmbito do Plano Operacional da Cultura (POC).

Trata-se de uma peça de referência da ourivesaria portuguesa, dos finais do séc. XIV—inícios do XV. Para além da excepcionalidade da sua execução técnica e dimensional (1330 x 1735 x 105mm), a peça tem suscitado, ao longo dos anos, muitas questões relacionadas com o seu significado histórico. É constituída por um painel central e dois volantes, tendo uma estrutura de madeira revestida a peças em prata, prata dourada e prata esmaltada e policromada.

O projecto tem como principais objectivos a intervenção de conservação e restauro do tríptico e o seu estudo histórico e tecnológico. Para este fim juntou-se uma equipa interdisciplinar composta por conservadores-restauradores, historiadores de arte, químicos e físicos. O projecto contempla a identificação, caracterização e diagnóstico exaustivo do tríptico, caracterização da composição dos materiais, caracterização da técnica de fabrico e decoração, intervenção de conservação e restauro e proposta de acondicionamento e exposição da peça.

O objectivo deste artigo é o de dar a conhecer as várias questões que foram colocadas pelos diversos intervenientes neste projecto antes do início da intervenção de conservação e restauro, as respostas que se obtiveram, a reformulação de algumas delas e o questionar de novos problemas.

PALAVRAS CHAVE

Prata, investigação, conservação e restauro, trabalho de equipa, interdisciplinaridade.

O estudo e intervenção do Retábulo da Natividade proveniente da Colegiada de Nossa Senhora da Oliveira, actualmente espólio do Museu de Alberto Sampaio, Guimarães, foram integrados, em 2002, no projecto “Estudos e investigações sobre o Património Móvel e Integrado”, do Instituto Português de Conservação e Restauro, no âmbito do POC (Plano Operacional da Cultura).

O projecto teve como principais objectivos a intervenção de conservação e restauro do retábulo e o seu estudo histórico e tecnológico. Para este fim juntou-se uma equipa interdisciplinar composta por conservadores-restauradores, historiadores de arte, químicos e físicos.

1 Esta apresentação constitui parte do texto publicado em “Retábulo da Natividade”.

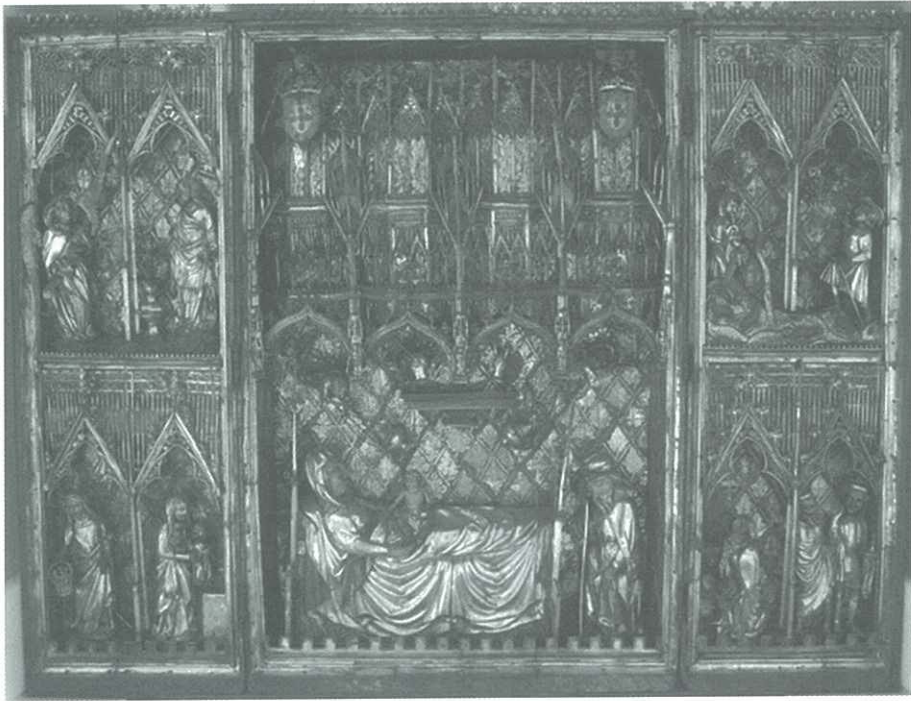


Fig. 1 Retábulo da Natividade.

O projecto contemplou a identificação, descrição, caracterização e diagnóstico exaustivo do retábulo, caracterização da técnica de fabrico e decoração, intervenção de conservação e restauro e proposta de acondicionamento e exposição da peça. A presente publicação descreve a primeira fase do projecto; a descrição e o diagnóstico do retábulo.

DESCRIÇÃO DO RETÁBULO

Peça importante na ourivesaria portuguesa o retábulo da Natividade pode ser considerado uma referência na Arte medieval mundial, dos finais do séc. XIV, inícios do séc. XV. Esta importância pode-lhe ser atribuída por algumas características que o tornam singular, as suas grandes dimensões, a diversidade de técnicas de ourivesaria empregues, e o facto de constituir um altar portátil [Figura 1].

O retábulo é composto por uma estrutura de madeira revestida a peças de prata, prata dourada e policromada. Esta estrutura é constituída por três caixas em madeira, de forma rectangular, articuladas entre si por dobradiças em ferro. A do meio, designada por corpo central, tem 132,1 cm de altura, 86,1 cm de largura e 16,8 cm de profundidade.



Fig. 2 Retábulo da Natividade, verso.

As caixas laterais são denominadas volantes² e têm 132 cm de altura, 42,9 cm de largura e 7,9 cm de profundidade, tendo aplicadas pinturas no exterior [Figura 2]. A composição pictórica, representando o *Anúncio aos Pastores*, distribuída por duas tábuas, executadas e colocadas em época posterior sobre os volantes, em 1537, funcionava como frente do retábulo quando este se encontrava fechado. Removidas as pinturas para tratamento verificou-se que, sobre a madeira do reverso dos volantes, existiam vestígios de uma pintura, não tendo sido possível definir os motivos representados devido ao mau estado de conservação em que se encontravam.

O interior das caixas é revestido por peças de prata, prata dourada, esmaltada e policromada, montadas numa estrutura de madeira de forma a distinguir três planos: o da arquitectura, onde encontramos placas policromadas que designámos por “vitrais”, o das esculturas e o do fundo, formado por losangos decorados com motivos vegetalistas.

2 A leitura do retábulo é feita tomando a peça como referencial; assim, o volante com a representação das cenas da *Anunciação* e da *Apresentação no templo* é designado por

volante direito e o que ostenta as cenas do *Anúncio aos pastores* e *Adoração dos reis magos* por volante esquerdo.

As caixas são rematadas por molduras formadas por segmentos de folha de prata dourada, dobrada em meia cana. Um friso, formado por vários elementos decorados com motivos vegetalistas ou geométricos, faz o contorno exterior. No topo das três caixas, o remate superior das molduras é feito por uma sequência de folhas.

As caixas dos volantes dividem-se em dois registos, inferior e superior, de iguais dimensões, onde as duas cenas são circunscritas pela arquitectura. No corpo central esta divisão, ainda que existente, não é estrutural, estando a estrutura arquitectónica a encimar a narrativa. Distribuídas pelos cinco registos figurativos encontram-se 21 esculturas de vulto, de vulto perfeito e de meio corpo, em prata, prata dourada e polícromada.

Corpo central – Natividade No registo inferior, ocupando metade da sua altura, está representada a *Natividade*, tema que preside à iconografia do retábulo. Ocupando a quase totalidade da composição encontra-se a Virgem, deitada num leito de espaldares altos, com o Menino, sentado sobre o seu regaço, e cujo pé segura com a mão direita. À sua esquerda, São José, está sentado com a cabeça inclinada e os olhos fechados. A face esquerda está apoiada num bordão, rematado em tau. Encimando a cena, dois anjos agitando turíbulo ladeiam as cabeças da vaca, que se inclinam para a manjedoura, ao centro da composição, semelhante a uma mísula, decorada com motivos vegetalistas e rematada por gradinha de flores-de-lis.

Todas as figuras estão adossadas a um fundo de placas em losangos, decoradas com motivos vegetalistas.

O registo superior é constituído por uma estrutura arquitectónica complexa, que se divide em três níveis, assente sobre quatro arcos contracurvados em carena, de onde arrancam cinco mísulas de base quadrangular com os respectivos baldaquinos, em que estão inseridos cinco anjos empunhando brandões. Os três níveis arquitectónicos são formados cada um por quatro corpos cada um constituído por três gabletes separados por contrafortes cogulhados. Os gabletes, geminados, têm na parte inferior placas decoradas e, na superior, três rosáceas abertas no tímpano. A encimar a estrutura arquitectónica do registo superior, fixos nas extremidades do topo interno da caixa de madeira, encontram-se dois anjos que ostentam escudos com as armas reais de Portugal, esmaltados com as cores verde, vermelho e azul.

Volantes

Volante direito – Anunciação e Apresentação no templo O volante direito divide-se em dois registos, de iguais dimensões, cada um com duas edículas, onde estão representadas, enquadradas por uma estrutura arquitectónica, as cenas da *Anunciação* e da *Apresentação no templo*. No registo superior a *Anunciação* tem, na edícula esquerda, a Virgem, de frente, com a cabeça ligeiramente inclinada para o Arcanjo S. Gabriel,

segura um livro com a mão esquerdo. Na edícula direita, o Arcanjo S. Gabriel, com as asas abertas, a esquerda erguida, numa sugestão de movimento. Segura com as duas mãos uma filacteria ondulante onde se pode ler «*ave maria gracia...*». Entre as duas figuras encontra-se um vaso octavado contendo um pé com três açucenas brancas, símbolo da pureza da Virgem. No registo inferior, na *Apresentação no templo*, a Virgem está representada na edícula esquerda, de perfil segurando o Menino sobre o altar, este tem o braço direito flectido, com os dedos da mão num gesto de benção. Na edícula da direita, a profetisa Ana surge de frente, com a mão esquerda segurando um círio, na direita tem um cesto encanastrado com cinco rolas.

Volante esquerdo – Anúncio aos pastores e Adoração dos reis magos De estrutura idêntica ao anterior, o volante esquerdo tem representada a cena do *Anúncio aos pastores* e da *Adoração dos reis magos*. Na primeira, no registo superior, existem dois pastores que guardam um rebanho, figurado por quatro ovelhas e um carneiro. O da direita, sentado de frente sob um carvalho, toca um instrumento de sopro semelhante a uma gaita-de-foles, O pastor da esquerda, de perfil, segura na mão esquerda um cajado e tem o braço direito erguido, com a mão protegendo os olhos do brilho emanado de um anjo que se encontra no canto superior esquerdo da cena. No registo inferior, os três reis magos, segurando oferendas, dirigem-se para a *Natividade* que se encontra no corpo central. À direita, Belchior, de perfil, segura com a mão direita, o pé de um cibório (?) e, na esquerda, a coroa. O segundo rei, Baltazar, representado de frente, coroadado, tem o braço direito erguido, num gesto indicativo e com a mão esquerda segura a oferenda, uma base sextavada com um pequeno vidro encastado no centro. O terceiro rei mago, Gaspar, coroadado, imberbe, é representado de frente com a cabeça ligeiramente inclinada para a direita. Tem a mão direita enluvada, erguida num gesto de saudação, e na esquerda segura um objecto elevado, com anel central e base sextavada.

A estrutura arquitectónica dos quatro registos dos volantes é constituída por edículas preenchidas por dois gabletes geminados, unidos ao centro a uma pilastra contrafortada e rematada por pináculo cogulhado. As bases das edículas apresentam ameias e merlões truncados, assentes em gradinha de quadrifólios recortados. Nas edículas inferiores os merlões são inteiros.

À semelhança do corpo central, os volantes têm o fundo preenchido por losangos decorados.

Estrutura de madeira Os elementos de madeira que constituem a estrutura do retábulo foram executados com recurso a diferentes espécies³, facto que levantou a questão de saber se as madeiras empregues eram ou não originais. Esta diversidade poderá estar relacionada com: a importância dada aos vários elementos aquando da sua execução, as substituições feitas em intervenções anteriores ou, ainda, às duas situações em simultâneo. Os documentos conhecidos sobre os restauros da peça são, no entanto, omissos em relação aos suportes utilizados nessas intervenções.

Estudos sobre retábulos flamengos e brabantinos em madeira, de dimensões semelhantes e desta época [1], com os quais podemos encontrar paralelos na construção e no desenvolvimento das cenas, informam-nos da utilização do carvalho na execução das caixas. No caso do retábulo da *Natividade*, as caixas dos volantes e do corpo central são executadas em duas espécies de madeira, nogueira nas pranchas do fundo e carvalho nas tábuas laterais. Este facto, associado às diferentes espécies encontradas nas almas das esculturas, permite-nos concluir que a peça poderá ter sido desmontada várias vezes e que, possivelmente, as madeiras que se encontravam em mau estado de conservação foram então substituídas.

A assemblagem dos vários elementos de madeira é feita por diferentes tipos de união: malhetes, respigas, cavilhas e pregos.

A observação à lupa binocular da policromia existente no reverso dos volantes permitiu verificar sobreposição de camadas cromáticas, em algumas áreas. Para determinar com rigor o número de camadas existentes, respectivas estruturas e composições, foram efectuados exames laboratoriais, tendo-se detectado a presença de um aglutinante à base de ovo inteiro em todas as camadas, indicando tratar-se de uma pintura a têmpera. Na estratigrafia das quatro amostras recolhidas verificou-se que a preparação de cor branca, constituída por cré, apresenta uma espessura irregular (entre os 122 e os 280 µm). Sobre esta observa-se, igualmente, uma a duas camadas policromas, sendo excepção a amostra de cor azul, que apresentava quatro camadas sobrepostas. A análise microquímica à composição dos pigmentos permitiu identificar o branco de chumbo, o vermelhão, o índigo e o carvão animal.

Após a desmontagem do retábulo, nas tábuas de fundo do corpo central, observaram-se vários desenhos e marcações, uns relacionados com o posicionamento das peças de prata, outros com medições e outros cuja função não foi possível determinar com rigor. Estes últimos possivelmente associados à execução de elementos arquitectónicos que, por não terem paralelo com os aqui representados, poderão estar relacionados com outro projecto.

3 Foram identificadas madeiras de *Quercus sp.*, lodão – *Celtis sp.*, nogueira – árvores de fruto, como castanho – *Juglans sp.*, tropical e ulmeiro – *Ulmus sp.* *Castanea sativa Mill.*, carvalho –

Elementos em metal O retábulo é um excelente mostruário das técnicas de execução e de decoração da ourivesaria do século XIV, cuja surpreendente qualidade estética é resultado de soluções simples, comprovando a mestria da oficina.

Sendo toda a estrutura de madeira revestida por peças em prata, prata dourada, policromada e esmaltada de várias tipologias⁴, a sua caracterização é essencial para o estudo do retábulo, pois poderá responder com rigor a questões relacionadas quer com intervenções efectuadas, quer com a sua origem. Realizaram-se análises às ligas metálicas das várias peças dos volantes e do corpo central, para conhecer, de forma rigorosa, quais as originais e quais as intervencionadas e/ou executadas posteriormente.

Para esse efeito foram seleccionados 175 pontos para serem analisados por Fluorescência de Raios-X (FRX). A selecção foi feita tendo em conta peças que não apresentavam nenhum tipo de intervenção, peças onde eram visíveis intervenções e peças que apresentavam diferentes técnicas de execução.

Dos resultados obtidos confirmou-se que a douragem nas peças de prata foi efectuada por amálgama de mercúrio⁵. Em relação às diferentes ligas de prata, comparando os teores de prata e os de cobre nos pontos analisados, foi possível agrupá-los em dois conjuntos:

O primeiro, onde se insere a liga base da maioria das peças, é caracterizado por teores de prata entre 85 e 90% e 10 e 15% de cobre.

No segundo conjunto, os pontos analisados correspondem a zonas onde são visíveis soldas e outro tipo de intervenção como, por exemplo, remendos. Este conjunto é caracterizado por ligas com teores de 70% de prata e de 30% de cobre. No caso das soldas, o valor superior de cobre permite diminuir o ponto de fusão, garantindo que estas se fundam mais rapidamente do que a liga da peça a soldar.

Neste grupo distingue-se, ainda, um conjunto caracterizado pelos mesmos teores de prata e cobre, mas que corresponde a uma tipologia específica, a das mãos das esculturas, executadas na técnica da fundição. Esta especificidade poderá estar relacionada com a necessidade de baixar o ponto de fusão da liga, para uma melhor e mais fácil obtenção destes elementos, caracterizados pela sua pequena dimensão.

Uma vez que o método de análise utilizado só permitiu detectar os elementos maioritários das ligas metálicas, não tendo sido possível identificar outros elementos que permitissem estabelecer as diferenças que pareciam existir entre elas na observação

4 Molduras, elementos arquitectónicos, “vitrais”, placas de fundo e esculturas.

5 A douragem é feita com a aplicação a pincel da mistura (amálgama) de ouro e mercúrio sobre a peça de metal aquecida e limpa de quaisquer impurezas. O ataque do mercúrio à superfície metálica e a sua evaporação permite a fixação do ouro.

das peças, foram efectuadas, no Instituto Geológico e Mineiro, análises complementares através de Espectrometria de Massa acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS), Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivo (ICP-óptico), Fluorescência de Raios-x (FRX) e microsonda. Os resultados vieram confirmar os já obtidos, não se tendo conseguido obter mais nenhuma informação relevante sobre as diferenças observadas.

Molduras As molduras, formadas por segmentos de folha de prata dourada com diferentes comprimentos, dobradas em meia cana, têm no bordo interior um elemento tubular soldado, também em prata dourada, que serve como decoração e união entre os segmentos.

O friso exterior é formado por vários elementos decorados com motivos vegetais ou geométricos, executados com diferentes tipos de punções como, por exemplo, quadrilóbulo, corrente e flor de quatro pétalas. As folhas do remate superior foram executadas em prata fundida e dourada. A rematar a parte inferior foi aplicada uma tira de folha de prata cinzelada, onde são visíveis vestígios de dourado. A técnica de douragem aqui empregue, ao contrário das restantes peças, douradas com mercúrio, foi identificada por Microespectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier ($\mu\text{S} - \text{FTIR}$) e é caracterizada pela fixação do ouro à superfície metálica através de uma solução de água e uma cola, neste caso goma-arábica, denominada *técnica a água*⁶.

Elementos arquitectónicos As peças de prata que compõem a estrutura arquitectónica foram executadas por martelagem, dobragem, recorte e fundição sendo, na sua maioria, cinzeladas e douradas e, pontualmente, policromadas ou esmaltadas.

Na caixa central, os quatro corpos trifacetados que constituem cada um dos três níveis da estrutura arquitectónica foram executados por recorte e dobragem, assemblados por cavilhas e os seus elementos assemblados por soldadura e por rebites. A parte inferior dos contrafortes foi executada por dobragem e os cogulhos por fundição. Os contrafortes estão assemblados aos corpos por cavilhas e a fixação destes à estrutura de madeira é feita por pregos em ferro e em liga de cobre.

Os cinco contrafortes assentes nos arcos contracurvados em carena têm na construção fenestrada e trilobada, os telhados esmaltados a azul e a roxo com pigmentos, respectivamente, de ferro e manganês. De salientar que o pigmento azul dos esmaltes do telhado, ferro (manganês, cobre), é idêntico ao identificado no escudo do anjo, no lado esquerdo do corpo central.

6 A técnica de douragem a água é caracterizada pela fixação do ouro através de uma solução de água e cola, que tem como função a fixação

da folha. A cola pode ser de origem proteica, como por exemplo, a cola de coelho ou vegetal, como a goma-arábica, utilizada no retábulo.

A base desta construção é policromada a verde, com pigmento à base de cobre. Os arcos contracurvados, com decoração idêntica à dos gabletes dos volantes, são decorados por folhas, que no remate surgem unidas pelas hastes em grupos de três. Estes elementos foram executados por fundição, com uma policromia verde da qual foi possível identificar o aglutinante – resina de pinheiro.

Ainda no corpo central, nos dois níveis arquitectónicos intermédio e superior, os gabletes geminados encontram-se sobrepostos às placas cinzeladas e douradas, com decoração vegetalista, e rebitados aos “vitrais”.

As bases das edículas, com ameias e merlões truncados, assentes em gradinha de quadrifólios recortados, são fixas por pregos de cobre e de ferro à estrutura de madeira.

Nos quatro registos dos volantes foram utilizadas, nos vários elementos da estrutura arquitectónica, as mesmas técnicas de execução do corpo central, com os dois gabletes geminados unidos no centro, à pilastra contrafortada, por cavilha.

“Vitrais” Nas duas estruturas arquitectónicas do corpo central — intermédia e superior — e nos volantes laterais, estão inseridos, em cada elemento da fenestração, conjuntos formados por três placas de prata, sobrepostas, de iguais dimensões. As duas superiores têm recortados motivos idênticos, com uma diferença de milímetros entre ambas, para criar profundidade, tendo sido soldadas e, posteriormente, douradas. A terceira placa, com as mesmas dimensões e com a frente policromada, foi rebitada ao conjunto. Estas montagens, ao estarem inseridas nas estruturas arquitectónicas, emolduradas por elementos semelhantes a fenestrações, parecem simular vitrais.

No corpo central, na estrutura arquitectónica intermédia, as placas foram policromadas a vermelho, recorrendo-se a um corante orgânico, a cochinha, na superior foram utilizadas, alternadamente, as cores verde e castanho, tendo-se identificado o aglutinante, resina de pinheiro. Nos volantes laterais, as placas, com decoração gravada em forma de losangos, foram policromadas com bandas horizontais em tons de verde, vermelho acastanhado e azul esverdeado. Os pigmentos identificados, aglutinados com terebentina de Veneza, foram: o resinato de cobre, o verdigris e o azul da Prússia; o corante orgânico é a cochinha. Na observação à lupa binocular, os sulcos que formam os losangos, sob a camada de cor, pareciam ter sido dourados, o que não foi confirmado nas análises efectuadas⁷ pois não foram detectados os picos característicos do ouro.

7 Espectrometria de Fluorescência de Raios-x (FRX).



Fig. 3 Escultura da Profetiza Ana (volante direito).

Placas do fundo Os fundos das estruturas de madeira, da caixa central e dos volantes, são cobertos por placas de prata recortadas, em forma de losango, com decoração cinzelada. Cada placa é dividida por dois segmentos em prata dourada, formando quatro losangos com motivos vegetalistas — folhas que se desenvolvem com o caule para a parte inferior. As folhas douradas⁸, contrastam com o fundo em prata decorado por pequenos círculos. Estas placas, com dois frisos em prata dourada soldados nos lados inferiores, quando montadas formam uma moldura, originando um padrão contínuo que sugere um têxtil.

Esculturas Distribuídas pelos cinco registos encontram-se 21 esculturas: de vulto, de vulto perfeito, de meio corpo, em prata, prata dourada e policromada. Quer as esculturas, quer os diversos elementos que as compõem, foram executados pela técnica da folha repuxada, com decoração cinzelada e dourada. As mãos constituem uma exceção, tendo sido fundidas em prata maciça, técnica semelhante à utilizada em peças de ourivesaria desta época⁹. Outra técnica usada foi a da cestaria metálica, empregue no cesto da profetisa Ana, em que os fios metálicos se cruzam formando um entrelaçado, semelhante ao trabalho de vime.

8 No decorrer deste estudo procurou averiguar-se da correspondência destas folhas com as formas vegetais existentes na natureza. Foram identificadas algumas espécies, como o carvalho, o líriodendro, o ácer, o limquidamber e o pelargónio, sendo no entanto necessário aprofundar a

investigação para estabelecer paralelos mais seguros entre as espécies aqui representadas e as que existiam na época.

9 Como, por exemplo, as esculturas da *Châsse Saint Gertrude de Nivelles* do séc. XIII.

Cada escultura é composta por diversos elementos cujo modo de assemblar varia, consoante se trate da sua soldagem individual ou da união destes entre si. Assim, a união da folha que dá forma aos corpos é feita por denteado, enquanto a união destes às cabeças, mãos e pés, é feita por soldagem directa. São disso exemplo, os pastores e os reis magos de pé. Foi observada outra técnica de união na fixação das asas do anjo da *Anunciação*, em que a utilização de dobradiças permite a sua mobilidade¹⁰. Na cena da *Natividade*, no reverso do leito, existem reforços colocados nas zonas em que a prata se encontrava mais frágil, devido ao trabalho de repuxado.

Tal como acontece em esculturas integradas em estruturas arquitectónicas, o tratamento da superfície difere na frente e no reverso, o que pode ser justificado pela sua colocação no conjunto — o que impede a sua total visibilidade — e por uma economia de meios [Figura 3]. No caso das esculturas de vulto do retábulo, o reverso é parcialmente repuxado e dourado, com pequenos apontamentos de cinzelagem, sendo excepção a imagem de São José, com idêntico tratamento da superfície na frente e no reverso, ainda que a douragem seja parcial.

A decoração das esculturas foi executada por cinzelagem e gravação. A diversidade de cinzéis utilizados permitiu obter padrões e texturas comparáveis a têxteis, assim como uma representação fiel dos acessórios que integram a indumentária. Por outro lado, a riqueza de decoração é acentuada pelo contraste entre as zonas em prata, prata dourada e policromada. Na escultura da Virgem que integra a *Anunciação* é visível, no reverso, um ensaio da decoração empregue na frente do manto.

Na cena da *Natividade*, existe policromia nas esculturas, na decoração dos espaldares do leito e no reverso dos panejamentos da coberta. No estudo¹¹ das carnações da Virgem, do Menino e de São José, foi identificada uma técnica mista, a óleo e têmpera, com recurso a pigmentos como o vermelhão, o branco de chumbo e o ocre. Nas restantes policromias foi utilizada uma camada de pigmento — malaquite, verdigris e resinato de cobre ou corante cochinha —, tendo com aglutinante a Terebintina de Veneza.

Embora originalmente a policromia revestisse os rostos e as mãos de todas as esculturas do retábulo, nas das cenas dos volantes esta perdeu-se. Na observação à lupa binocular foram confirmados vestígios de policromia, nomeadamente na Virgem da *Apresentação no templo* e no rei mago ajoelhado da *Adoração*. As análises efectuadas a estes vestígios confirmaram que os pigmentos utilizados são idênticos aos da *Natividade*.

10 O modo como o anjo se encontra colocado na edícula não permite a mobilidade das suas asas.

11 Estudo efectuado por $\mu\text{S-FTIR}$.

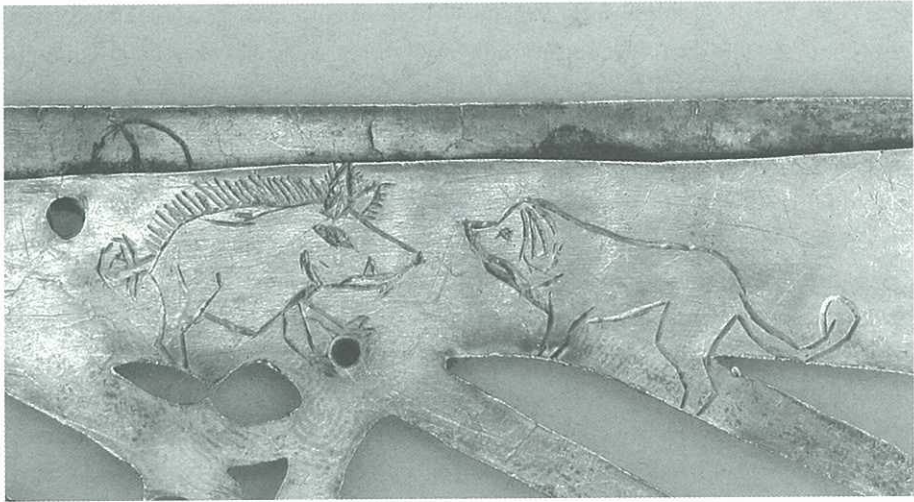


Fig. 4 Desenho gravado no verso de uma das placas de “vital”.

Nos dois volantes, a policromia está presente nas bases de prata onde assentam as esculturas, sendo três totalmente monocromadas a verde, enquanto no *Anúncio aos pastores* foi reduzida a pequenos apontamentos, na representação de um prado florido.

No corpo central, os escudos com as armas de Portugal que os anjos seguram são duas peças importantes para a determinação da origem do retábulo, pelo que se procedeu ao seu estudo exaustivo. A análise formal da técnica de execução das esculturas, repuxadas e cinzeladas, e dos escudos apenas recortados, permite-nos afirmar que a execução e decoração dos elementos vegetalistas das suas coroas é pouco elaborada. Os escudos são esmaltados, nas quatro flores-de-lis, com verde, composto por óxidos de cobre, ferro e manganês; nos onze castelos, com vermelho, por óxido de ferro; e nas cinco quinas, com azul, por óxido de manganês¹² [2].

Efectuaram-se análises à prata que constitui os anjos e os escudos e aos esmaltes, para confirmar se eram contemporâneos do retábulo. Em relação à prata, não foi possível detectar diferenças significativas entre as ligas dos dois anjos, dos escudos e das restantes peças. Contudo, comprovou-se, pela existência de diferentes teores de prata e cobre, uma intervenção na frente do anjo, que se encontra no lado esquerdo do retábulo. Em relação aos esmaltes, verificou-se que o azul nos escudos é idêntico

12 Comparando com análises, efectuadas por FRX, em esmaltes da mesma época, verificou-se que os óxidos que dão cor aos esmaltes

são os mesmos. A cor azul é obtida por ferro e manganês, a cor verde por cobre e a cor vermelha por ferro.

ao que se encontra no telhado dos contrafortes do corpo central, pois os espectros obtidos na análise efectuada por FRX, quando sobrepostos, não apresentam diferenças. Do ponto de vista técnico, a partir destes resultados, podem-se colocar duas hipóteses, os escudos são contemporâneos do retábulo ou os esmaltes são resultado de uma intervenção. No decorrer do presente estudo não foi possível determinar se a policromia e os esmaltes são originais ou resultado de diferentes intervenções. Importa mencionar que, num registo de 1798, é referido que o retábulo foi limpo, dourado e esmaltado por dois italianos.

Marcas e desenhos A desmontagem do retábulo permitiu observar pormenorizadamente as técnicas de execução e encontrar, no reverso de algumas peças de prata, várias marcas gravadas. No caso dos elementos que constituem as molduras, estas foram facilmente interpretadas, pois localizavam e determinavam a sua ordem sequencial e o posicionamento na estrutura. No entanto, não foi possível determinar o significado de outras, como por exemplo, a que se localiza junto da base do rei mago. Esta foi executada por um punção semelhante a um dos elementos decorativos existentes nos frisos das molduras, uma flor. Apesar desta analogia, pode equacionar-se a hipótese desta flor corresponder à marca pessoal de um ourives, ainda que não tenha sido possível encontrar paralelo com as marcas conhecidas dessa época.

Uma outra marca existente no reverso de uma das placas de vitral da cena da *Apresentação no templo* é o desenho gravado de um cão e de um javali afrontados, o qual pode corresponder a um exercício meramente imaginativo ou a uma referência possivelmente intencional [Figura 4].

ESTADO DE CONSERVAÇÃO

Elementos em metal Na generalidade, todas as superfícies metálicas apresentavam muita sujidade, poeiras e produtos de alteração em diversas fases de desenvolvimento, que impediam a leitura correcta das peças.

O desenvolvimento da corrosão na prata é caracterizado pela perda de brilho da superfície e pela sua transformação numa cor acinzentada, que, progressivamente, vai escurecendo, até se tornar numa camada preta pulverulenta¹³. Este escurecimento é produzido por uma reacção da prata com uma variedade de compostos gasosos, à base de enxofre, presentes no meio ambiente, sendo o sulfureto de hidrogénio (H₂S) o mais importante. Neste mecanismo de corrosão intervêm camadas finas de água que se comportam, sobre a superfície da prata, como uma solução líquida corrosiva [3] — responsável pelo seu escurecimento — formando sulfureto de prata.

13 Entre a perda de brilho e a cor negra formada por sulfureto de prata, formam-se diversos compos-

tos que vão adquirindo tonalidades: do amarelo ao púrpura e ao azul.

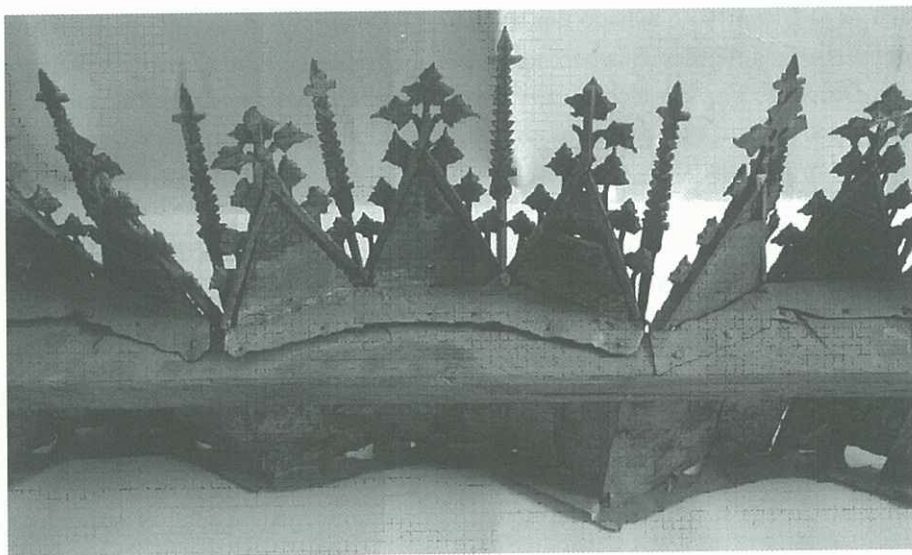


Fig. 5 Pormenor do verso de uma das estruturas arquitectónicas do corpo central.

Existem vários problemas de fixação, quer das placas que compõem o fundo, quer de alguns elementos arquitectónicos, que, no registo da *Natividade*, têm como consequências, a nível físico, deformações e fissuras nos dois corpos trifacetados sobre as mísulas dos arcos.

Molduras As molduras, sendo dos elementos mais salientes do retábulo, encontram-se bastante deformadas, quer devido ao manuseamento, quer às várias desmontagens a que a peça foi sujeita, sendo visíveis furos de pregos, na superfície.

As faixas de folha de prata, aplicadas no remate inferior das caixas, estavam bastante fragilizadas, com deformações e escurecimento da superfície provocado pelo desenvolvimento dos produtos de alteração que, numa primeira fase, impediram a observação correcta da técnica de acabamento. As análises efectuadas na camada de alteração superficial revelaram um pequeno vestígio de um revestimento dourado, executado pela técnica de douragem a água¹⁴. O uso desta técnica, em que o ligando é aquoso, teve influência no mau estado de conservação, contrastando com a excelente resistência da douragem — por amálgama de mercúrio — aplicada nas restantes peças.

14 Sobre a superfície de prata foi aplicada uma água grumosa que serve de ligação à folha de ouro.

Alguns dos frisos que contornam as molduras encontravam-se ressoldados, intervenção que, por ter implicado o recurso a temperaturas mais elevadas, provocou uma deformação dos motivos decorativos, causando, em alguns casos, interrupção na sua sequência.

Elementos arquitectónicos De todas as peças em prata que constituem o retábulo, os elementos arquitectónicos são os que se encontravam em pior estado de conservação, devido à sua configuração muito recortada e com decorações muito salientes. Por conseguinte, foram aquelas que, ao longo dos tempos, tiveram mais intervenções. Alguns destes elementos estavam fissurados, especialmente nas zonas de dobragens e soldagens, correspondendo, na liga metálica, a pontos de grande fragilidade, resultantes da técnica de execução. A estrutura arquitectónica superior do corpo central, constituída por quatro corpos, era a que apresentava pior estado de conservação. O modo de fixação dos vários elementos desta estrutura ao suporte de madeira, foi alterado numa intervenção posterior [Figura 5]. A nova fixação executada com emprego de temperaturas elevadas, provocou uma alteração na policromia dos “vitrais” e a formação de um *craquelê* intenso que levou ao seu destacamento. A esta degradação podemos associar a que foi provocada pela aplicação de uma camada de verniz, em intervenção posterior, e que se encontrava muito alterada, dificultando a leitura da peça. A natureza idêntica do aglutinante, desta camada e da original — Terebintina de Veneza — impossibilitou a sua remoção total. A degradação de duas destas placas poderá estar na origem da sua substituição, num caso por folha-de-flandres e noutra por folha de cobre.

Ao longo do tempo foram substituídos, nos vários registos, alguns pináculos cogulhados que, pela sua localização, estavam mais expostos a acidentes físicos. Estas intervenções efectuadas em épocas diferentes podem ser identificadas pelos materiais em que foram executadas — prata dourada e liga de cobre dourada —, pelas formas e acabamentos de superfície e, também, pela cor do ouro aplicado.

Placas de fundo Tal como todas as peças que formam o retábulo, as placas dos fundos foram submetidas a diversas intervenções, tendo-se perdido a leitura do padrão formado por estes elementos: algumas foram cortadas, outras sobrepostas e outras, ainda, mal montadas. Os frisos que as emolduram inferiormente estavam partidos, fissurados, dessoldados e ressoldados. A existência de vários furos numa mesma placa revela que, durante as várias desmontagens, os pontos de fixação destes elementos foram alterados.

Apesar de executadas pela mesma técnica é possível assinalar, entre algumas delas, diferenças na execução e na cor da douragem, o que permite questionar se serão todas da mesma época. Nas placas que suscitaram dúvidas foram efectuadas

análises por Fluorescência de Raios-x, sem, no entanto, se terem obtido resultados concludentes, uma vez que não foi possível detectar os elementos vestígios presentes nas ligas, sendo os elementos maioritários os mesmos e com os mesmos teores.

Esculturas As esculturas encontravam-se, na sua generalidade, em razoável estado de conservação, assinalando-se em algumas, no entanto, fissuras e fracturas relacionadas, na sua maioria, com as técnicas de execução, por exemplo, do repuxado. Nesta técnica, a deformação da folha de prata origina diferenças de espessura, que podem provocar a sua fractura, mesmo durante a execução da peça. Quando isto acontece, a fractura é imediatamente corrigida pela aplicação de remendos — pequenos fragmentos de prata — pelo reverso, o que pode ser observado, no leito, na cena da *Natividade*.

Para além destes problemas relacionados com as técnicas de execução, existem outros, provocados pela utilização da peça e por intervenções anteriores. Destas salienta-se a alteração do modo de fixação de algumas esculturas às bases o que implicou, em alguns casos, o corte da parte inferior das esculturas, por exemplo, no anjo da cena da *Anunciação*.

No reverso da escultura de São José, na parte inferior, regista-se um corte substancial da prata. Ao contrário dos restantes cortes encontrados no retábulo, este não tem justificação aparente. Uma possibilidade é que a prata daí recortada tenha sido utilizada na execução de um elemento em falta noutra zona do retábulo.

Várias esculturas apresentavam deformações em zonas mais frágeis, provocadas pela correcção de fracturas ou fissuras. Na cena da *Anunciação*, por exemplo, estas deformações encontram-se, no pescoço do Anjo e no da Virgem.

Algumas esculturas apresentam fracturas nos elementos mais salientes: o bico dos sapatos dos pastores e dos reis magos, a coroa e a barba do rei mago ajoelhado, Belchior, e a aba do chapéu de um dos pastores. Os acessórios de algumas esculturas que, pela sua localização e por serem elementos que não fazem parte integrante da peça, permitiam ser facilmente removidos, desapareceram, tendo sido substituídos. São disto exemplo, o remate da oferenda de Gaspar e o engaste da pedra transportada por Baltazar, executados numa liga metálica de latão.

As esculturas do corpo central apresentavam carnações integralmente policromadas, pontualmente com destacamentos e lacunas, contrastando com as dos volantes laterais, com apenas dois pequenos vestígios de policromia. Na sua observação à lupa binocular, parecia existir outra camada policroma, sugerindo que a actual poderia não ser original, o que coincide com referências a intervenções efectuadas no retábulo, mencionadas nos inventários da Colegiada. Assim, é provável que todas as esculturas tenham sido policromadas, mas que o bom estado de conservação das carnações do corpo central seja resultado de uma intervenção. No entanto, esta

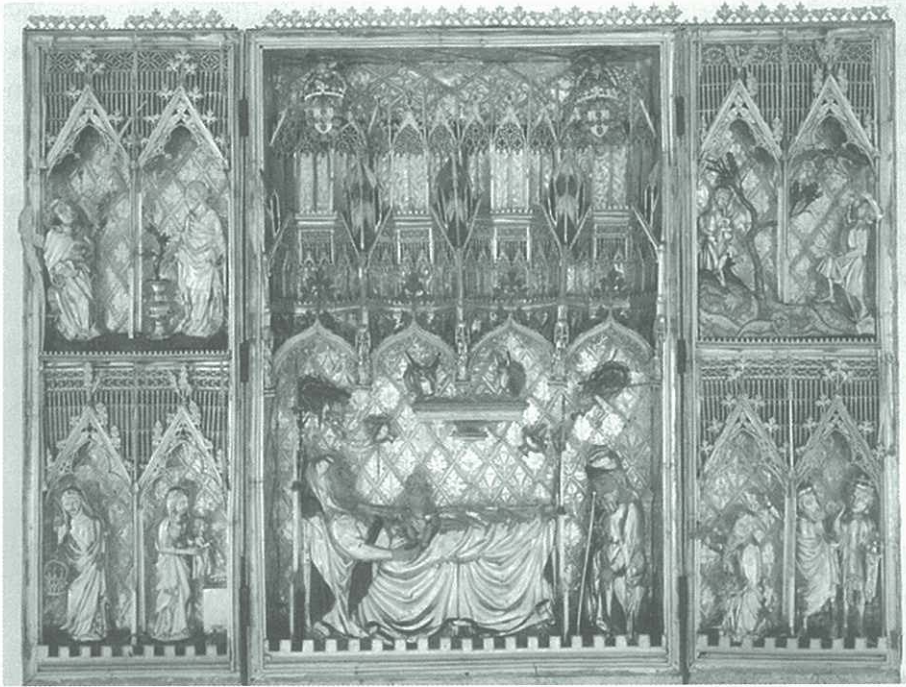


Fig. 6 Retábulo da Natividade após tratamento.

hipótese não foi confirmada pelas análises laboratoriais pois, nos pontos analisados, só foi detectada uma camada de policromia.

Após a desmontagem do conjunto, verificou-se que o grau e o número das intervenções efectuadas no retábulo eram superiores ao que o diagnóstico preliminar fazia supor. Muitas peças, em que a técnica de execução utilizada foi a dobragem, encontravam-se partidas ou tinham sido reforçadas pelo interior com soldas. Por outro lado, a grande variedade de pregos existentes nos vários elementos arquitectónicos, esculturas e placas, confirma a hipótese da peça ter sido montada e remontada várias vezes. Alguns destes pregos, pela sua tipologia de execução industrial, terão sido eventualmente executados no século xx.

INTERVENÇÃO DE CONSERVAÇÃO E RESTAURO

A metodologia de intervenção adoptada para o retábulo teve como linha orientadora a estabilidade do conjunto. Foram, também, levados em consideração aspectos técnicos e estéticos, já que era previsível uma alteração significativa da superfície metálica.

A degradação da estrutura de madeira, com implicações na fixação dos vários elementos metálicos, levou a que se questionasse a desmontagem total do retábulo. Consequentemente, a metodologia e o tipo de intervenção nas peças de metal foram equacionados, pois a desmontagem permitia um tratamento mais profundo, detalhado e individualizado¹⁵.

Assim, a intervenção de conservação e restauro do retábulo seguiu as seguintes etapas: desmontagem; intervenção no suporte de madeira; intervenção nas peças metálicas; tratamento das policromias e dos esmaltes; remontagem [Figura 6].

- 15 A desmontagem total e a intervenção numa peça desta envergadura é uma acção complexa, que não deverá, por razões de ordem estrutural e de conservação, ser efectuada novamente num curto espaço de tempo.

REFERENCES

- [1] NIEUWDORP, H., VYNCKIER, J. (1993) “Les retables anversois, xve-xviiè siècles ; catalogue”, Anvers: ASBL.
- [2] WYPYSKI, M., RICHTER, R. (1997) “Preliminary compositional study of 14th and 15th C. European enamels” *Techné*. Paris, 5, pp. 48–57.
- [3] ESPIÉ, L., LACODRE, N., BELDJOUDI, T., DUGOT, J. (2000), “L’électrochimie au service du patrimoine musical” in *Tecnhe*; Paris, 12, pp. 20–21.

NOTA BIOGRÁFICA

Maria Isabel Tissot é pós-graduada em Electroquímica Aplicada pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2004) e licenciada em Conservação e Restauro pela Universidade Nova de Lisboa (2001). Fez estágios de especialização na área de metais, ourivesaria, nos Musées Royaux d’Art et Histoire e no Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelas, em 1999.

Foi colaboradora do Instituto Português de Conservação e Restauro integrada no projecto “Estudos e Investigações sobre o Património Móvel e Integrado”, aprovado pelo Plano Operacional da Cultura (Outubro de 2003 a Abril de 2004) e é Técnica de Conservação e Restauro pela empresa Archeofactu – Arqueologia e Arte (de Setembro de 1999 a Setembro de 2002 e desde Abril de 2005).

Belmira Maria Maduro frequentou o curso de Agronomia do Instituto Superior de Agronomia de Lisboa (entre 1977 a 1980) e só depois, em 1983, fez o curso de Conservação e Restauro ministrado no Instituto José de Figueiredo. Fez o seu estágio na Divisão de Escultura do mesmo Instituto, em 1984, onde tem desenvolvido a sua actividade profissional e onde, desde 2002, é Técnica de Conservação e Restauro Principal.

Arménio Guilherme Fontes (1952–2005) iniciou a sua actividade profissional em 1967, como Aprendiz na Divisão de Marcenaria do Instituto José de Figueiredo. Em 1968, passou a Restaurador na Divisão de Escultura do mesmo Instituto tendo, mais tarde em 1981, iniciado funções como Técnico de Conservação e Restauro. De 1989 a 2005 foi Técnico de Conservação e Restauro Principal na Divisão de Escultura, do Instituto Português de Conservação e Restauro.

RESUMO

O Grupo de Trabalho em Metal do ICOM-CC tem desempenhado um papel activo nos últimos dez anos para disseminar informação relativa à investigação e conservação de artefactos metálicos. As suas conferências trienais, METAL, são ocasiões únicas para os profissionais a trabalhar no sector apresentarem e discutirem os seus mais recentes resultados. Ainda assim, a maioria dos cientistas da conservação e dos conservadores ignora a maior parte da investigação levada a cabo internacionalmente. Alguns profissionais nem se apercebem de que estão a trabalhar nas mesmas áreas de investigação.

Recentemente, o Grupo de Trabalho em Metal do ICOM-CC projectou ferramentas novas para promover e facilitar o trabalho em rede dos profissionais e melhorar a troca de informação e de ideias. O trabalho em equipa é possível através das actividades levadas a cabo por subgrupos. O BROMEC, um boletim de notícias de publicação trimestral, sumaria os trabalhos de investigação mais recentes realizados na área da conservação de metais. Para além disso, todas as edições do BROMEC estão disponíveis no Web site do ICOM-CC. Até hoje, não foi feito qualquer estudo para avaliar o impacto do boletim na comunidade da conservação de metais. No entanto, os autores que contribuem para o BROMEC indicaram que foram, em diversas ocasiões, abordados por outros profissionais que trabalham no sector pedindo informações relativas ao trabalho divulgado pelo boletim.

Este artigo dá uma panorâmica geral da nova política do Grupo de Trabalho em Metal do ICOM-CC e de alguns projectos apresentados em edições do BROMEC. Neste último caso, os tópicos que tratam especificamente da investigação em ligas metálicas e sua conservação serão usados para ilustrar o impacto do trabalho em rede na melhor troca de informação e de ideias.

Trabalho em rede, difusão, ferramentas.

PALAVRAS-CHAVE

9

NETWORKING PROFESSIONALS WORKING ON THE CONSERVATION OF METAL ARTEFACTS: A POSSIBLE ROLE FOR THE ICOM-CC METAL WORKING GROUP

C. Degriigny

ABSTRACT

The ICOM-CC Metal Working Group has played an active role in the last ten years to disseminate information on research and conservation of metal artifacts. Its triennial METAL conferences are unique occasions for professionals working in the field to present and discuss their latest results. Still most conservation scientists and conservators ignore most of the research performed worldwide on a regular basis. Some professionals are not even aware that they are working on similar research themes.

Recently the ICOM-CC Metal Working Group has designed new tools to favour the networking of professionals and improve the exchange of information and ideas. Teamwork is possible through the activities carried out by subgroups. The BROMEC, a news bulletin published every quarterly, briefs on the latest research work carried out in the field of metal conservation. Furthermore all BROMEC issues are available on the ICOM-CC website. As yet, no survey has been performed to assess the impact of the research bulletin on the metals conservation community. However, authors contributing to BROMEC have indicated that on several occasions they were approached by other professionals working in the field who asked them to answer queries regarding work presented in the bulletin.

This paper gives an overview on the new policy of the ICOM-CC Metal Working Group and some projects presented in BROMEC issues. In the latter case, topics dealing specifically with research on metallic alloys and their conservation will be used to illustrate the impact of networking on the better exchange of information and ideas.

KEYWORDS

Network, dissemination, tools.

INTRODUCTION

The ICOM-CC Metal Working Group has played an active role in the last ten years to disseminate information on research and conservation of metal artefacts. Its triennial METAL conferences are unique occasions for professionals working in the field to present and discuss their latest results.

Still many conservation scientists and conservators ignore most of the research performed worldwide on a regular basis. Some professionals are not even aware that they are working on similar research themes.

Recently the ICOM-CC Metal Working Group has designed new tools to favour the networking of professionals and improve the exchange of information and ideas. Teamwork is possible through the activities carried out by subgroups. The BROMEC,

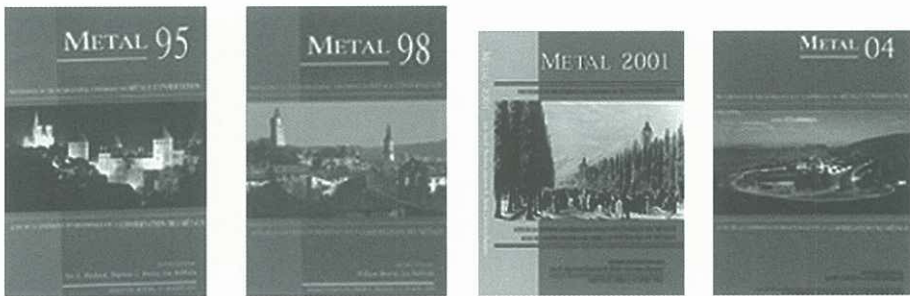


Fig. 1 Frontpages of the four METAL proceedings. From left to right: *METAL 95* in Semur-en-Auxois (F), *METAL 98* in Draguigan (F), *METAL 2001* in Santiago de Chile and *METAL 04* in Canberra (Australia).

a new bulletin published every quarterly, briefs on the latest research work carried out in the field of metal conservation. Furthermore all BROMEC issues are available on the ICOM-CC website.

This talk gives an overview on the new policy of the ICOM-CC Metal Working Group. Topics dealing specifically with research on metallic alloys and their conservation will be used to illustrate the impact of networking on the better exchange of information and ideas.

THE METAL WG WITHIN ICOM-CC

The ICOM-CC Metal working group is one of the most significant working groups within ICOM-CC. The directory has more than 750 members (2/3 are conservators and the remainder are mainly conservation scientists) with only 150 ICOM-CC voting members, Friends and Student-Friends of ICOM-CC. These professionals are spread over 59 countries (mostly from European countries).

In the past ten years the ICOM-CC Metal wg has been very active in disseminating research performed in metal conservation through the publication of the METAL proceedings [1–4].

The ICOM-CC website (www.icom-cc.org) is a useful support for on-line dissemination of information. The Metal wg has its own homepage (<http://icom-cc.icom.museum/WG/Metals/>) where general information on our different activities is provided. This homepage is regularly updated (at least every 3 months).

RESEARCH IN METAL CONSERVATION

Research in the field is mainly performed by conservation scientists and conservators. Funds come from governments, research institutions, foundations and more recently the European Commission (mainly since 1991).

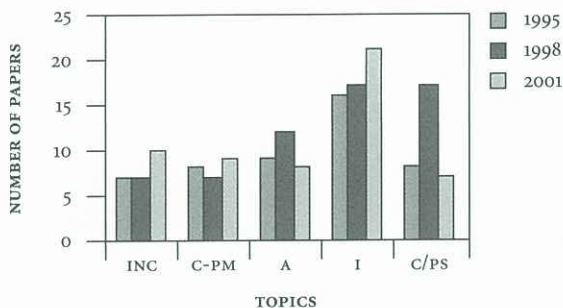


Fig. 2 Topics covered during the three METAL conferences from 1995 to 2001.

When looking at the topics published in METAL proceedings from 1995 to 2001, between the following fields: *in-situ* conservation (INC), characterisation and properties of metals (C-PM), alteration (A), intervention (I) and coatings / protection systems (C/PS), the intervention on artefacts is the one that has received most attention [Figure 2].

The problem as regards these proceedings is that they only give a partial vision of all the work performed worldwide. Indeed they do not reflect the ongoing research performed by corrosion scientists, metallurgists, environmental engineers who usually publish in scientific journals that are not easily accessible to conservators. Collaborations between conservation professionals and pure scientists do not show up as well as the financial support they benefit from.

Based on these facts, we decided a few years ago to set up new communication tools within the Metal wg that would be used to sustain a more permanent activity. Our efforts went in three specific directions: a better networking of the members, the creation of the BROMEC bulletin and the formation of sub-working groups.

A NEW ROLE FOR THE ICOM-CC METAL WG?

Networking professionals The updating of the directory is a recurrent task (at least every three months). This directory can be consulted on the Metal homepage of the ICOM-CC website. Because the Metal wg is quite large we decided some months ago to set-up a network of active members at national level (national correspondents) whose task was to promote the development of the BROMEC. With time, they became essential members of the Metal working group. Today they continue gathering information on research performed in their country, but they have other tasks such as the updating of the directory of national members and the distribution of any information to the latter sent to them by the wg coordinators. Furthermore, they are often consulted about activities developed within the Metal wg. For that reason the national correspondents have become recently the national representatives of the Metal wg coordinator.

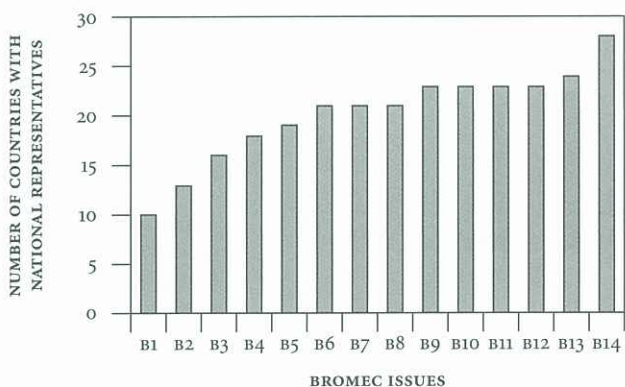


Fig. 3 Progression with time of the number of countries having a national representative.

The number of national representatives has been increasing regularly since November 2002 when BROMEC 1 was first published [Figure 3] to reach today the number of 28. Once again European countries are the most largely represented.

Delegation of tasks is essential for the future of the working group and national representatives play a major role in this area.

Three Sub-Working Groups have been set-up recently. They are voluntary initiatives from some members who wanted to develop a specific theme within the activities of the Metal wg. Sub-wg coordinators are specialists of the field and their task is to set up activities within their Sub-wg and report of their development to the other members of the Metal wg.

The three Sub-wgs are the following:

- Archaeological Iron After Excavation (AIAE)
- Preventive Conservation of Metals in Museums (PCMM)
- Use of Electrochemical Techniques In Metal Conservation (ETHIC)

The different activities (News, Tasks) of the Sub-wg can be found on the Metal homepage of the ICOM-CC website. The triennial METAL conference in Canberra was the occasion for the Metal wg members to discover what each Sub-wg is actually doing through the Sub-wg sessions.

Informing The BROMEC (Bulletin of the Research On METal Conservation) has been set up to give the Metal WG members a global perspective of the research performed in the field. To achieve this it is needed to continuously update the members on current work (fundamental and applied), to list the national and international teams working on the diagnosis of archaeological and historic metals, new tools to

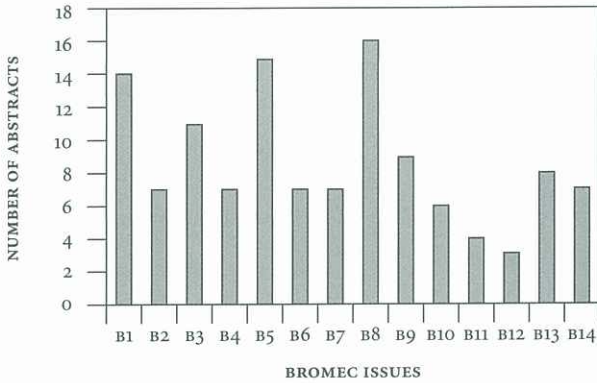


Fig. 4 Number of abstracts per issue of the BROMEC.

stabilise them and the effect of environmental parameters to assure their long-term conservation and to inform them on collaborative work between the professionals involved (contract, common programmes, PhDs...) and the funding available.

The bulletin is published every three months in the form of abstracts that present past, current and future research projects in the field. Partnerships within projects are specified as well as the way the latter are funded. General information (websites, forthcoming conferences) related to metal conservation can be found at the end of each issue. The BROMEC is published in English and we are trying to have it translated in French and Spanish.

The number of abstracts varies according to each issue [Figure 4]. They are more numerous during the northern hemisphere’s academic year (B1 & B5: February 2002 & 2003, B8: November 2003) than outside (May and August issues). All BROMEC issues can be consulted on the Metal homepage of the ICOM-CC website. Although there is, at present, no search tool, each abstract can easily be found under the section abstracts per topics (listing of abstracts).

As an illustration of the information provided by the BROMEC issues, we have listed the number of abstracts on metallic alloys. Figure 5 shows that by far most research concentrates on iron (37 out of 83 abstracts) and copper based (21) alloys. As regards the research performed on iron, some countries are more active than others: France (11), Finland and Denmark (5 each), Malta (4) and Czech Republic (3), Netherlands, UK and USA (2) and finally Greece, Italy, Spain and Swiss (1). Once again this vision is partial since the knowledge on current research depends on how active the national representative is. Furthermore some conservation professionals consider that it is more useful to publish their work than to update their colleagues on a regular basis through the production of an abstract.

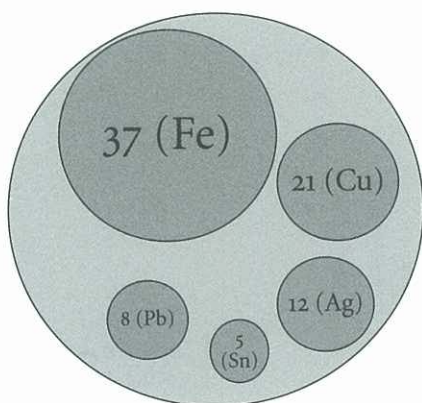


Fig. 5 Distribution between the different metals of BROMEC abstracts related to metallic alloys issues.

Topics that are mostly developed on iron are the following:

- Preventive conservation (*in-situ* conservation of artefacts, post-excavation behaviour and protections)
- Investigation (non-invasive examination, understanding of manufacturing techniques, understanding of active corrosion and analyses)
- Intervention (chemical, electrochemical, hydrogen plasma, thermal, case studies, mass treatment and composites)

FUTURE PERSPECTIVES?

As yet, no survey has been performed to assess the impact of the research bulletin on the metals conservation community. However, authors contributing to BROMEC have indicated that on several occasions they were approached by other professionals working in the field who asked them to answer queries regarding work presented in the bulletin.

Sustaining the activities of the Metal wg has a price. As time passes the workload of the coordination becomes difficult to manage. It is essential that more and more people get involved in the different tasks currently performed by a few volunteers. Already James Crawford has recently joined the editing team of BROMEC. More active national representatives are needed too.

It is our hope that in the future the Metal wg continues to occupy its pro-active position within ICOM-CC. Many signs show that we are on the right track, but we absolutely need to consolidate the existing infrastructure and activities.

CONCLUSION

In October 2005 the accessibility to the ICOM-CC website (and the Metal homepage) will be restricted to the ICOM-CC voting members, the Friends and Student-Friends of

ICOM-CC. Since this population covers only 1/5 of the total number of the current Metal WG membership we might wonder how the Metal WG is going to continue working.

Definitely some changes in the organisation of ICOM-CC are needed to sustain the activities of some of the WGs such as the Metal WG.

ACKNOWLEDGEMENTS The Metal WG could not work without the contribution of the following persons that I would like to thank: James Crawford, co-editor of the BROMEC issues and the national representatives: Blanca Rosales, David Hallam, Patrick Storme, Gilberte Dewanckel, Petia Penkova, Judy Logan Johanna Theile, Goran Budija, Dusan Perlik, Karen Stemann Petersen, Wafaa Anwar Mohamed, Eero Ehanti, Marie-Anne Loeper-Attia, Gerhard Eggert, Vasilike Argyropoulos, Balazs Lencz, Paola Letardi, Bart Ankersmit, Douwtje Van der Meulen, Isabel Tissot, Dorin Barbu, Andrey Chulin, Jaco Boshoff, Emilio Cano, Helena Strandberg, Valentin Boissonnas, David Watkinson, Paul Mardikian & John Scott.

REFERENCES

- [1] *Metal 95* (1995), Proceedings of the International Conference on Metal Conservation, Semur-en-Auxois, Ed. Ian D. Macleod, Stéphane L. Pennec and Luc Robbiola, James & James, London.
- [2] *Metal 98* (1998), Proceedings of the International Conference on Metal Conservation, Semur-en-Auxois, Ed. W. Mourrey, and Luc Robbiola, James & James, London.
- [3] *Metal 2001* (2005), Proceedings of the International Conference on Metal Conservation, Santiago de Chile, Ed. Ian D. Macleod, Johanna Theile and Christian Degrigny, Western Australian Museum, Fremantle.
- [4] *Metal 04* (2004), Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Canberra, Ed. J. Ashton and D. Hallam, National Museum of Australia, Canberra.

BIOGRAPHIC NOTE

Christian Degriigny obtained his engineering degree from the National School of Electrochemistry and Electrometallurgy in Grenoble in 1985, and later received a Ph.D. in analytical chemistry from the University of Paris VI (1990). He has conducted research in various conservation laboratories: Valectra group at Electricité de France, Conservation Annex of the Australian War Memorial, Laboratories ART Métal and Arc'Antique where he specialized in the development of electrolytic treatments in conservation. He then moved to Finland to coordinate training programmes at the Conservation Department at EVTEK – Institute of Art and Design. In 2003 he moved again to Malta to work as the head of the Diagnostic Science Laboratories at the Malta Centre for Restoration.

Since 2002 he is the coordinator of the ICOM-CC Metal WG and has been very active in promoting worldwide networking in metal conservation.

As a partner in different EU or international projects (COST Actions, INCO-MPCI PROMET, IAEA regional projects) he has been trying to use the funding possibilities of these projects to create bridges and meeting opportunities (training schools, workshops, seminars) to enlarge the skills and knowledge of conservation professionals. Currently he is a freelance expert, lecturing in different conservation schools (Oslo, La Chau de Fond (CH), Amsterdam, Malta) and contributing to different EU projects (PROMET, COST D42). He is as well a member of the working group of Synchrotron SOLEIL / Cultural Heritage. Very recently he moved back to France to start with a colleague a cultural and scientific project at Château de Germolles, the only remaining palace of the Dukes of Burgundy (14th c.) in France. One of the objectives of the project is to setup summer schools, workshops dedicated to conservation professionals and (of course) related to a multidisciplinary approach of conservation.

