

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].

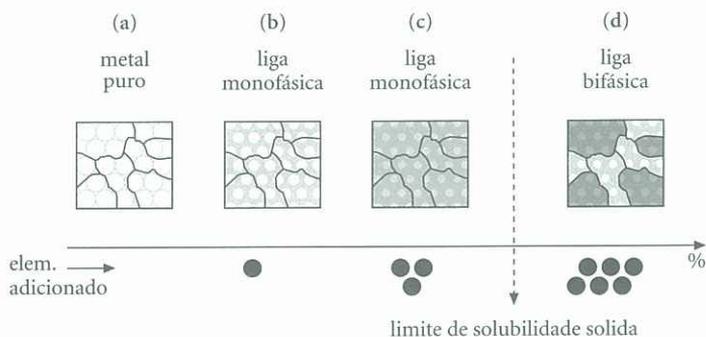


Fig. 1 Formação de nova(s) fase(s) pela introdução de elemento de liga. A estrutura de um metal puro apresenta grãos com diferente orientação cristalográfica, constituídos por apenas um tipo de átomo (a). A adição de outro elemento (•) dá origem a uma liga pela formação de nova fase, constituída por 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 cristalinhas 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

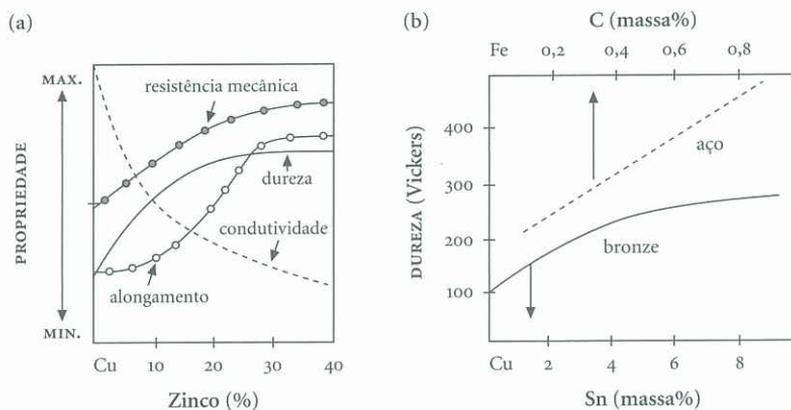


Fig. 2 (a) Efeito da adição de teores crescentes de zinco sobre as propriedades do latão; (b) Dureza do aço e do bronze em função da composição (encruamento 80%) [adaptado de 1].

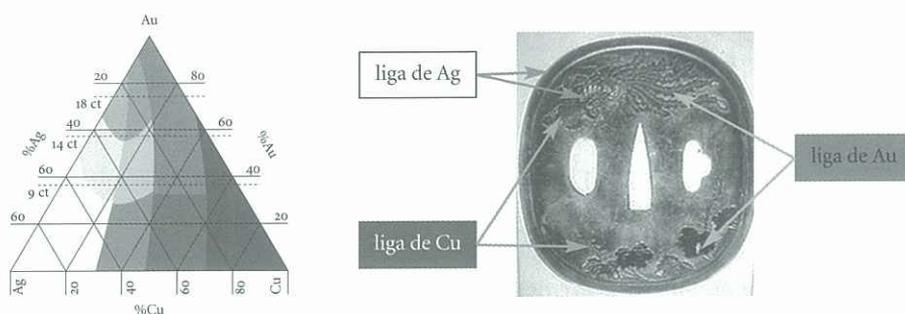


Fig. 3 Ligas Au-Ag-Cu: (a) Diagrama de fases mostrando as possibilidades de obtenção de coloração pela variação das proporções dos três elementos [adaptado de 5]; (b) Guarda de sabre japonês: diferentes ligas compõem os detalhes dos motivos decorativos [adaptado de 6];

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].

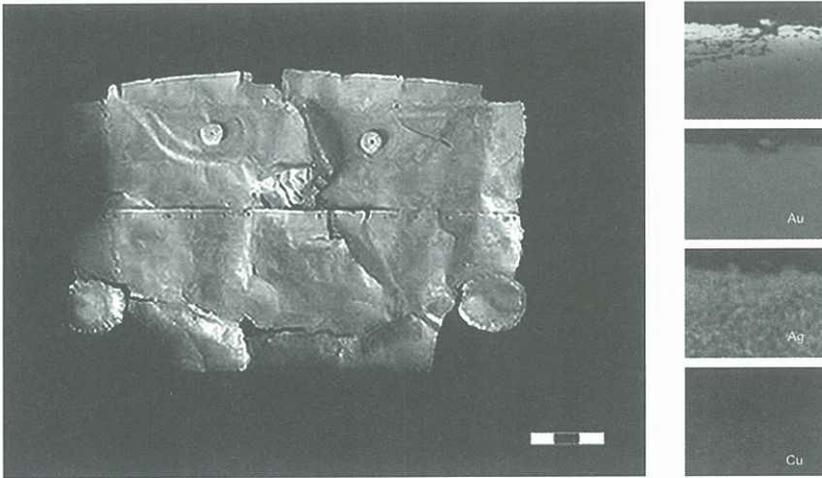


Fig. 4 Máscara peruana: as imagens de cartografia da secção de corte evidenciam o empobrecimento superficial em cobre por ataque seletivo (depletion gilding) e presença de duas fases (Cu-Au e Ag-Au no seio do material) exemplo de obtenção de coloração por ataque seletivo.

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

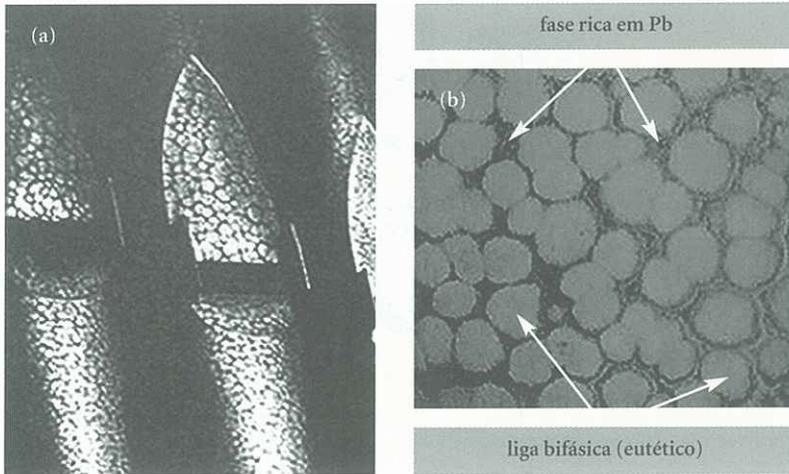


Fig. 5 Liga Pb-Sn com características sonoras especiais
 (a) tubos de órgão;
 (b) superfície da chapa de 1,5 mm de espessura, mostrando células da liga binária que solidificou primeiro entremeadas com a fase rica em chumbo, que concentra as contrações de final de solidificação [adaptado de 2].

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].

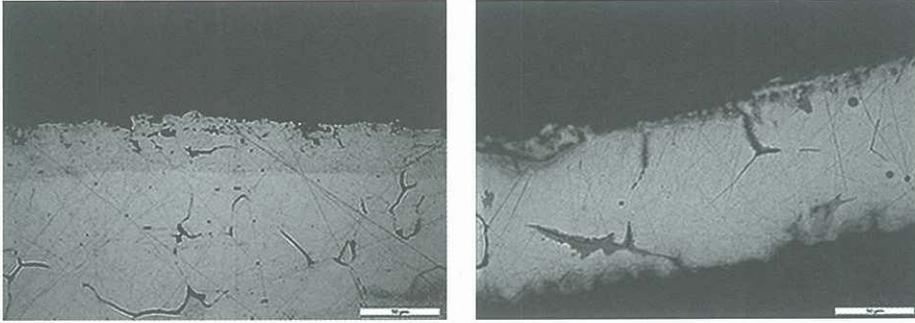


Fig. 8 Secção transversal de ligas Ag-Cu apresentando corrosão intergranular; em certos locais já não há mais coesão entre os grãos.

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

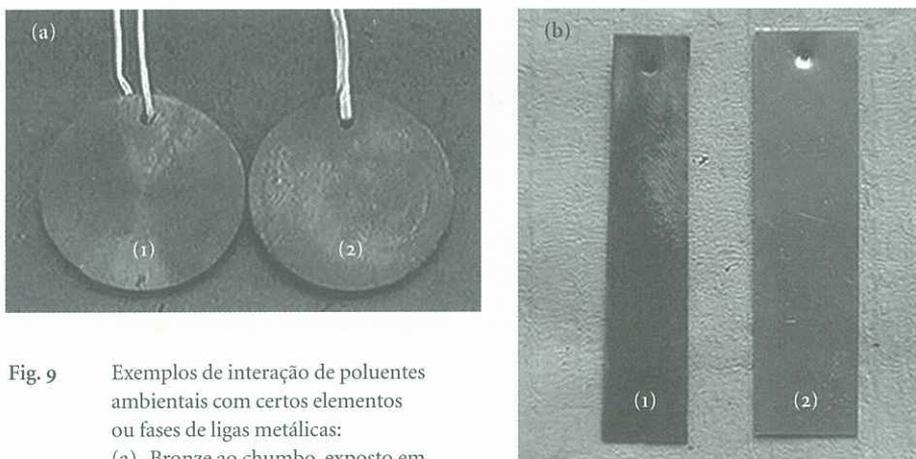


Fig. 9 Exemplos de interação de poluentes ambientais com certos elementos ou fases de ligas metálicas:
 (a) Bronze ao chumbo, exposto em atmosfera úmida sem (1) e com madeira MDF (2);
 (b) Dois tipos de liga Ag-Cu expostas em ambiente úmido contendo amônia: (1) liga com 20% Cu; (2) liga com 1% Cu.

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.