

Piese de plumb: procese de coroziune și modalități de conservare

De-a lungul istoriei, plumbul a fost utilizat ca element în sine sau ca element de aliaj. Este important să se cunoască forma sub care a fost utilizat, în stare pură sau aliat, deoarece aceasta este determinantă în comportarea pieselor respective într-un mediu agresiv, fie al solului de zacere, fie al mediului de depozitare impropriu într-un muzeu.

Solubilitatea metalelor în plumbul în stare solidă este în general foarte redusă. Se disting totuși elemente relativ solubile (staniu, 19,2% la 183°C, antimoniu, 3,5% la 251°C) și cele care sunt puțin sau deloc solubile (cupru, argint). Aceste metale diferite sunt de obicei prezente în metalul pur ca impurități, dar se găsesc de asemenea introduse intenționat, precum sunt staniul și antimoniul, care ameliorează proprietățile mecanice, sau arseniul, care crește proprietățile de curgere.

Coroziunea plumbului și a aliajelor sale

Coroziunea plumbului este un proces electrochimic constând în două reacții:

- *reacția anodică* (disoluția metalului)
$$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$$
 Producții de coroziune sunt formați pe bază de ioni Pb^{2+} .
- în mediu aerob și acid concentrat este predominantă *reacția catodică* (reducerea oxigenului și apei)
$$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$$

Starea de coroziune a plumburilor vechi

În prezență O_2 plumbul se acoperă cu o peliculă protectoare constituită dintr-un amestec de oxizi. Acest film de 3-6 nm conține majoritar monoxid de Pb – αPbO (litargă) – stabilă la temperaturi < 433°C. În atmosferă bogată de CO_2 oxidul inițial se transformă rapid în carbonat bazic de plumb ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – hidroceruzită) sau în carbonat de plumb (PbCO_3 – ceruzită). Formarea unuia sau altuia depinde de echilibrul:



deplasat spre dreapta în condiții atmosferice obișnuite ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm).

Aportul altor gaze poluante ca SO_2 , SO_3 , H_2S determină apariția unui amestec de sulfat, sulfat și sulfură de Pb. În sol sau în apă de mare, unde $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm, ceruzita PbCO_3 se formează preferențial.

PbCO_3 este stabil în funcție de condițiile de mediu: la $\text{pH} < 7$, carbonații sunt solubili conducând la o coroziune rapidă a metalului.

În mediu anaerob, PbCO_3 nu se poate dezvolta, metalul nu este atacat. În mediu marin metalul este acoperit cu un strat protector, indiferent de pH-ul mediului.

Plumbul vechi în atmosferă organică corozivă

Emanăriile acide ale lemnului (hidroliza hemicelulozei), la o RH > 50% conduc la fenomene de degradare ireversibile.

Vaporii acizi sunt formați în majoritatea cazurilor din acid acetic, formic, tanic, propionic (unii provin din oxidarea formaldehidei).

Datorită caracterului voluminos al produșilor de coroziune (carbonatul bazic de plumb are un volum de 3,5 ori mai mare decât Pb metalic) stratul superficial este supus la tensiuni puternice pe măsură ce crusta crește în grosime. Apar fisuri locale, ridicări de material ce favorizează condensarea emanațiilor de acizi organici.

Acidul acetic (poluantul cel mai frecvent) este rapid neutralizat după reacția:



Acetatul de plumb format joacă rol de electrolit în coroziunea galvanică dintre plumbul metalic (anod) și produșii de coroziune (catod). Starea de coroziune depinde de puritatea materialelor și natura mediului. Coroziunea este cu atât mai pronunțată cu cât piesele sunt depozitate într-o atmosferă organică corozivă – spațiu închis (vitrină de stejar) și cu cât densitatea incluziunilor este mai mare și pilele locale formate sunt mai active (de exemplu prezența Cu).

Modul de avansare a coroziunii sub stratul de carbonat este exemplificat prin figura 1, reprezentând o secțiune metalografică într-o piesă de plumb. Se poate remarcă din figură că această coroziune, denumită coroziune „pitting”, nu se dezvoltă sistematic la punctele de fisură în stratul carbonatat de suprafață. Se observă un singur punct de coroziune profundă - cca 100 μ adâncime față de suprafață, probabil legat de o densitate locală mai mare de incluziuni active, pe când restul metalului suferă o coroziune omogenă. În fundul fisurilor plumbul este corodat prin reacția anodică, iar ionii de Pb^{2+} se combină cu anionii din apropiere: OH^- , produs prin reacția catodică, și CO_3^{2-} , produs prin reacția carbonațiilor. Se formează compuși carbonatați complecși sub stratul superficial, creând tensiuni ce conduc la fisurarea și pierderea aderenței stratului de carbonat. Obiectul apare ca fiind acoperit de cruste de carbonat de Pb cenușii amestecate cu eflorescențe albe de carbonat de Pb nou format. În acest mod coroziunea avansează în interiorul metalului, conducând la o alterare profundă uneori până la pierderea completă a integrității obiectului.

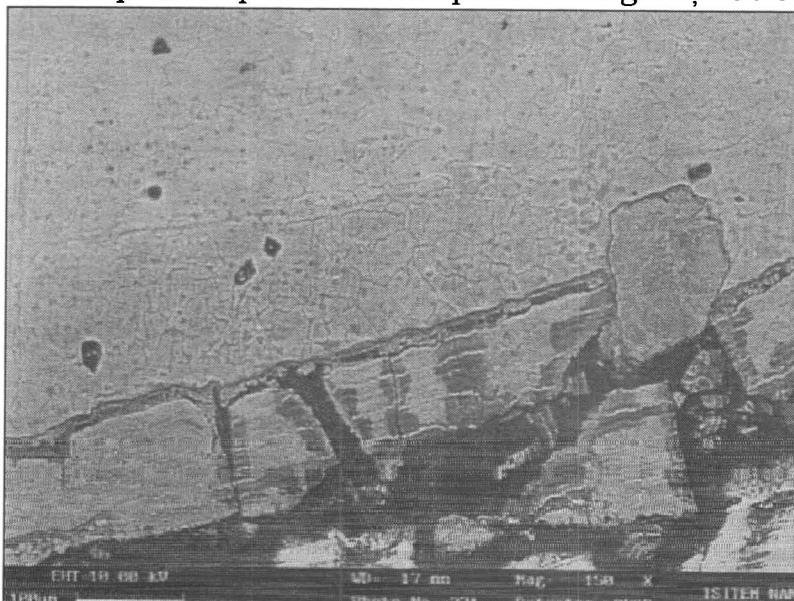


Fig. 1. Secțiune metalografică într-o piesă de plumb
a (plumb); b (limita stratului de coroziune);
c (hidroceruzită); d (răsină)

Influența elementelor de adiție

Elementele de adiție pot juca un rol mai mult sau mai puțin important în funcție de concentrația lor. Astfel, Zn și Bi accelerează coroziunea. Incluziunile nemetalice – Cl, S, Si sunt periculoase deoarece combinațiile lor cu impuritățile metalice (Cu) formează săruri solubile.

Staniul are efect benefic asupra rezistenței la coroziune în atmosferă organică.

Antimoniul, în procente importante (10-60%) conduce la o coroziune foarte activă cu pierderea aderenței stratului de produși de coroziune formați.

Cuprul poate conduce la o coroziune foarte importantă inițiată prin pile galvanice – fazele, bogate în Pb se corodează preferențial față de cele bogate în Cu, conducând la formarea unei rețele lacunare. Pb favorizează formarea de carbonați pe suprafață și Cu se oxidează progresiv, formând oxizi, carbonați, sulfati.

Procedee de restaurare – conservare

În literatură sunt menționate pentru plumbul corodat o serie de tratamente chimice, urmărind eliminarea carbonatului, iar pentru consolidarea plumbului foarte alterat și pulverulent se indică procedee electrolitice de reducere consolidantă.

Partea experimentală a constat în testarea unor tratamente mai puțin folosite la noi:

- tratament chimic cu EDTA;
- tratament cu ultrasunete;
- tratament în plasmă.

Eficacitatea tratamentelor s-a verificat prin observații microscopice și teste chimice pe eșantioane de plumb prezentând depunerile de carbonați și eșantioane corodate artificial în atmosferă organică corozivă (vapori de acid acetic).

Aspectul microscopic al produșilor de coroziune se poate vedea în figurile 2-4. Tratamentul chimic s-a făcut în soluție de 10% EDTA, timp de 24 de ore, pentru eșantioanele cu carbonat, și 5 minute, pentru cele cu acetat.



Fig. 2. Carbonat

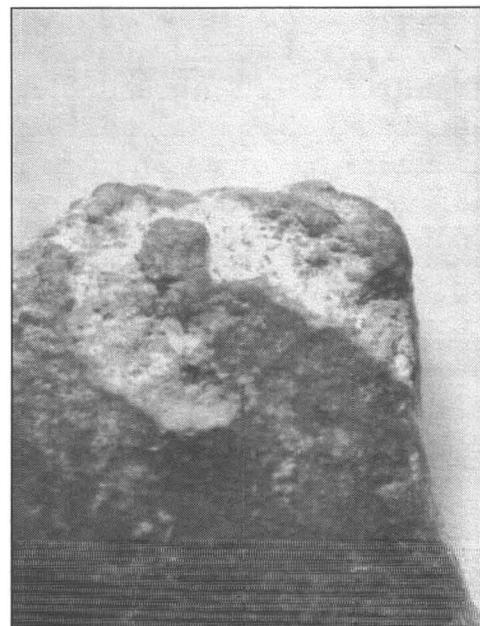


Fig. 3. Carbonat



Fig. 4. Acetat obținut artificial pe plumb

În urma tratamentului, aşa cum se poate observa din figura 5, se constată curățirea completă atât a carbonatului cât și a acetatului, suprafața eșantionului redobândind un aspect metalic caracteristic plumbului.

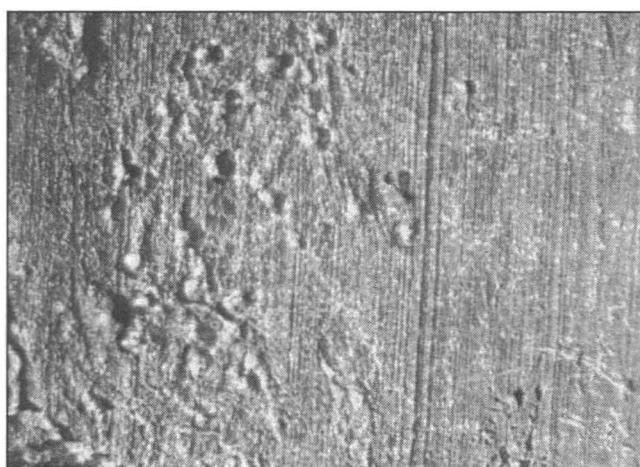


Fig. 5. Teavă de Pb curățată în EDTA – 24 de ore

Tratamentul cu ultrasunete s-a făcut într-o baie de apă distilată la frecvența de 50 KHz timp de 10 minute. Rezultatul tratamentului se poate vedea în figura 6, constatându-se o curățire totală a produșilor de coroziune, dar și un ușor atac al suprafețelor eșantionului.



Fig. 6. Plumb (tablă) tratat 10 minute cu ultrasunete

În cazul tratamentului cu ultrasunete se constată că datorită fenomenului de cavitație la interfața lichid – eșantion, pentru metalele moi se produc minicratere, generând un aspect microscopic specific.

Tratamentul în plasmă s-a făcut într-o instalație formată dintr-un vas Pyrex cu electrozi interiori, un electrod fiind din aluminiu, iar obiectul constituind celălalt electrod. Puterea generatorului de radiofrecvență a fost de 250 W (presiunea în incintă de 2-3 torri), iar frecvența de lucru a fost de 1,3 MHz și 27 MHz (figura 7).

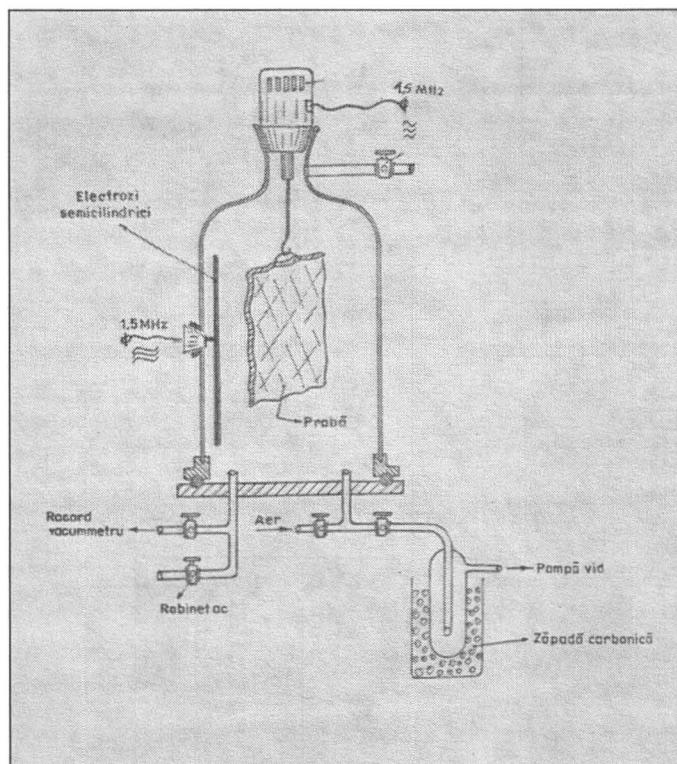


Fig. 7. Instalația folosită pentru tratamentul în plasmă

S-a constat că eșantionul cu acetat a fost complet curățit după două tratamente de câte 30 de minute fiecare la frecvența de 1,3 MHz. Din figura 8 se poate observa că starea suprafetei este neafectată, iar eșantionul își păstrează luciul metalic.



Fig. 8. Pb (tablă), curățire în plasmă 30 de minute – 1,3 MHz

Piesa din aliaj Pb + Sn, piesă decorativă din secolul al XIX-lea, ce prezenta carbonați ca produși de coroziune, nu a fost curățită complet prin expunere timp de 90 de minute la frecvența de 1,3 MHz condițiile fiind prea „menajante”.

De aceea piesa a fost supusă din nou unei plasme de 27 MHz, timp de 60 de minute. Obiectul a fost degazat în prealabil timp de 30 de minute.

Prin studiul microscopic (figura 9) s-a putut constata un ușor efect de curățire a stratului de carbonați fără afectarea suprafeței, dar curățirea nu a fost completă datorită și grosimii mari a stratului de produși de coroziune (figura 10).



Fig. 9. Piesă Sn + Pb, sec. XIX-XX, curățire în plasmă o oră – 27 MHz

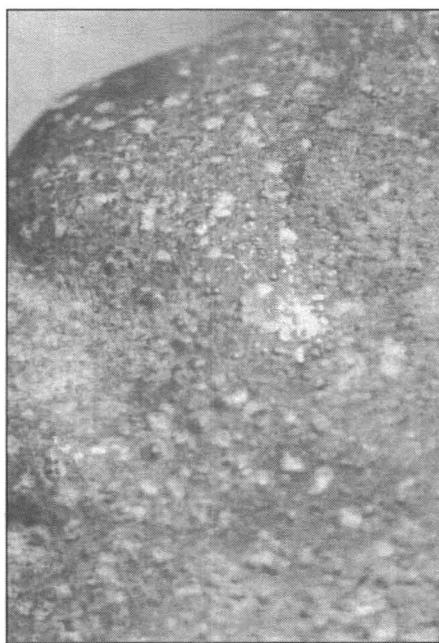


Fig. 10. Piesă Sn + Pb, sec. XIX-XX, curățire incompletă în plasmă datorită grosimii stratului de produși de coroziune

Datorită profilului complex al obiectului, plasma nu a fost uniform distribuită, existând zone de densitate diferită. Aceasta ne sugerează necesitatea rotirii piesei în timpul tratamentului.

De asemenea, în zonele cu coroziune „pitting” accesul plasmei în profunzime este ecranat, de aceea produșii de coroziune din aceste zone nu au fost îndepărtați.

Ne propunem să continuăm testele de curățire a carbonatului într-o plasmă reducătoare de hidrogen în condiții de frecvență înaltă.

În concluzie considerăm că dintre experimentările făcute pentru piese din plumb nealiat sunt încurajatoare rezultatele obținute prin utilizarea EDTA-lui și a plasmei de înaltă frecvență, în timp ce metoda curățirii cu ultrasunete poate fi aplicată doar pentru piese din aliaj mai dur, neafectate de fragilitate și alterare profundă.

De asemenea, considerăm necesară extinderea cercetării asupra pieselor de plumb cu coroziune profundă, în stare de fragilitate ridicată.

Bibliografie:

1. Degrigny, C., Le Gall, R., Guilminot, R., *Faciès de corrosion développés sur des poids en plomb du Musée du CNAM de Paris*, 11th Triennial ICOM-Meeting Edinburgh, 2, (1996), 865-869.
2. Mourey, W., *Conservarea antichităților metalice de la săpătură la muzeu*, Editura Tehnică, București, 1998, p. 72-73.
3. Daniels, V.D., Holland, L., Pascoe, M.W., *Gas plasma reactions for the conservation of antiquities*, „Studies in Conservation”, 24, (1979), p. 85-92.
4. Daniels, V.D., *Plasma reduction of silver varnish on daguerreotypes*, „Studies in Conservation” 26, (1981), p. 45-49.

Lead Items – Processes Of Corrosion and Methods Of Conservation

Summary

This paper describes the phenomenon of corrosion of lead and its alloys, and the influence of additive elements as well.

The experimental part consists in testing some treatments less frequently used in Romania, such as the EDTA chemical treatment, ultrasonic wave treatment and plasma treatment.

The efficiency of these treatments has been tested by means of microscopic observation and chemical tests of carbonates made on lead samples, showing deposits of carbonates, and on samples artificially corroded in an organic corrosive atmosphere (vapours of acetic acid).

To conclude, we consider that out of all experiments on unalloyed lead objects, the ones with encouraging results are the EDTA and high frequency plasma treatments; the cleaning method using ultrasonic waves can be applied only on objects of harder alloy, unaffected by brittleness and profound deterioration.

On the other hand, we consider that an extended research on lead objects with deep corrosion would be necessary, especially on objects showing an advanced state of brittleness.