

LA CORROSIONE ATMOSFERICA DEI MONUMENTI IN BRONZO: PROVE DI INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

C. Chiavari, E. Bernardi, F. Ospitali, L. Robbiola, C. Martini, L. Morselli

I monumenti in bronzo esposti all'aperto risentono di diverse tipologie di degrado, in conseguenza delle diverse condizioni di esposizione all'ambiente e, in particolare, alla pioggia.

Allo scopo di studiare la correlazione causa-effetto tra l'evoluzione della corrosione di un bronzo e la sua differente esposizione alla pioggia (pioggia stagnante o pioggia lisciviante), è stato intrapreso un lavoro di ricerca multidisciplinare. Nel presente lavoro vengono quindi riportati i risultati delle prove eseguite sul bronzo quaternario G85, largamente impiegato per fusioni artistiche. La soluzione aggressiva impiegata è stata formulata sulla base delle caratteristiche di piogge reali raccolte nell'area urbana di Bologna. La condizione di stagnazione è stata riprodotta mediante un dispositivo wet&dry specificamente progettato e realizzato, in cui il bronzo viene ciclicamente immerso nella pioggia sintetica, che viene periodicamente analizzata per valutare l'evoluzione del pH e della concentrazione di metalli dissolti. Parallelamente, anche i materiali esposti vengono caratterizzati mediante misure gravimetriche, VPSEM+EDS+micro-Raman e XRD. La condizione di pioggia battente (run-off) viene invece simulata mediante un apposito dispositivo di dropping, che intende riprodurre, in condizioni controllate, l'azione della pioggia su una superficie inclinata a piacere. Anche in questo caso sia le superfici esposte che la soluzione lisciviante vengono analizzate parallelamente nel corso dell'esposizione.

L'analisi dei dati ottenuti ha permesso la formulazione di modelli interpretativi per i processi di corrosione del bronzo quaternario; inoltre, il confronto con casi reali di corrosione di monumenti bronzei ha consentito di stimare l'affidabilità dei modelli proposti e la loro efficacia a fini diagnostici e conservativi.

PAROLE CHIAVE: rame e leghe, corrosione, microscopia elettronica, spettroscopia, diffrazione

INTRODUZIONE

L'azione dell'ambiente sui bronzi si esplica attraverso il processo spontaneo di corrosione, il cui meccanismo è oggetto di numerosi studi, ma risulta tuttora chiarito solo in parte. I bronzi esposti all'aperto formano naturalmente diversi strati di corrosione, tipicamente chiamati "patina", che offrono una parziale protezione al substrato metallico. In realtà, dal secolo scorso, l'aumento dell'acidità delle piogge ha indotto un forte cambiamento della natura e delle proprietà di queste patine [1-4]. In atmosfera urbana, le patine risultano instabili e quindi

parzialmente lisciviabili dalle piogge, come evidenziato dalla presenza di striature verdastre sulla superficie dei bronzi esposti nelle nostre piazze e sui relativi basamenti in marmo. Assistiamo così ad un degrado progressivo ed ineluttabile dell'opera bronzea, fino al completo decadimento estetico ed, in molti casi, strutturale. Numerosi studi sono stati condotti per comprendere a fondo i processi di corrosione e formazione delle patine su rame e bronzo [1-18] e, parallelamente, per proteggere le superfici con differenti inibitori di corrosione [19-31].

Il meccanismo di corrosione del bronzo è stato frequentemente ricondotto a quello del rame [5-9], anche se ultimamente viene sempre maggiormente sottolineato il ruolo degli elementi di lega, che influenzano significativamente il comportamento a corrosione del bronzo. In particolare, viene valutato il ruolo dello stagno come elemento determinante del meccanismo di formazione della patina [22, 23, 32-34]. Viene inoltre esaminata più a fondo l'influenza delle "geometrie" di esposizione all'ambiente sulla formazione delle differenti patine [17], tipicamente identificate nei diversi punti di prelievo di una stessa scultura. In particolare, viene considerata l'azione ciclica delle piogge, differenziando le superfici esposte alla pioggia battente

C. Chiavari, C. Martini

Dip. Scienza dei Metalli, Elettrochimica
e Tecniche Chimiche (SMETEC), Università di Bologna

E. Bernardi, L. Morselli

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali,
Università di Bologna

F. Ospitali

Dip. Chimica Fisica e Inorganica, Università di Bologna

L. Robbiola

LECA, UMR 7575 CNRS - ENSCP - Université Paris, Paris, France

(run-off) e quindi sottoposte all'azione meccanica e liscivante delle acque e le superfici protette, esposte a strati acquosi stagnanti. Le patine formatesi in corrispondenza di queste aree presentano infatti caratteristiche morfologiche, composizionali ed elettrochimiche profondamente differenti [17-23].

La caratterizzazione delle patine, e dunque del supporto su cui applicare eventuali trattamenti conservativi, risulta di fondamentale importanza. Il funzionamento degli inibitori di corrosione, infatti, si basa su un processo di chemi-adsorbimento del composto organico sulla superficie del solido, e, nel caso dei bronzi, sulla patina: la differente reattività degli ossidi dei metalli in lega nei confronti degli inibitori è quindi un fattore determinante. Di conseguenza, è necessaria una comprensione esaustiva del meccanismo di formazione delle patine sui bronzi in atmosfere urbane, al fine di definirne efficacemente i possibili trattamenti di conservazione.

In questo contesto si colloca il presente lavoro, volto ad investigare, da un lato, il ruolo dei singoli componenti della lega bronzea nella formazione della patina, dall'altro, la correlazione causa-effetto tra l'evoluzione della corrosione di un bronzo e la sua differente esposizione alla pioggia (pioggia stagnante o pioggia battente).

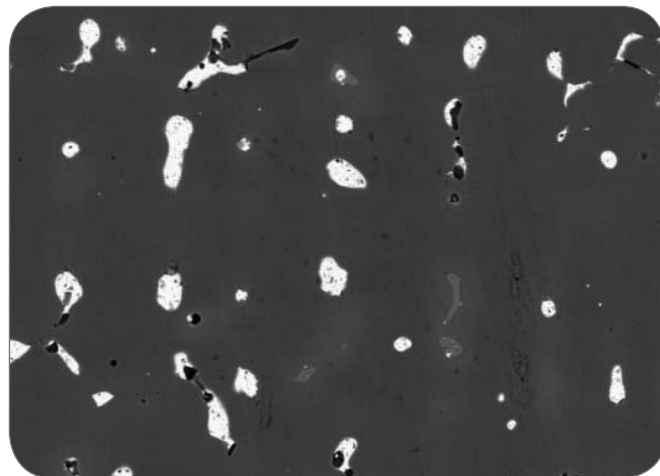
A questo scopo, è stata intrapresa una ricerca multidisciplinare, inclusiva di differenti tecniche e competenze, che ha portato, in una prima fase, alla realizzazione di apparecchiature progettate ad hoc per l'invecchiamento dei campioni in laboratorio. Tipicamente vengono utilizzate diverse strumentazioni per simulare in laboratorio l'azione delle atmosfere inquinate sui materiali come le camere climatiche, le camere a nebbia salina e le immersioni alternate (wet&dry), dove i metalli sono sottoposti a lunghe serie di cicli di immersione-emersione in una soluzione (es. pioggia acida). Lo stato attuale dell'arte vede l'esistenza di una normativa (UNI 4008-66; UNI EN ISO 11130; ASTM G44) che regola alcuni aspetti tecnici di questo tipo di test, ma sul mercato non esistono apparecchiature standard di sistemi wet&dry automatizzati e controllati da software.

L'idea sviluppata nel presente lavoro è stata quella di realizzare una nuova tipologia di strumentazione wet&dry per lo studio del degrado dei materiali, che risponda ai requisiti previsti dalle normative in vigore, ma con aspetti innovativi di funzionalità (controllo di temperatura e pH, impostazione di cicli termici), automazione e flessibilità. Questo tipo di dispositivo intende riprodurre il ciclico alternarsi di periodi di umidità e secco relativamente ad aree riparate.

Parallelamente, è stato realizzato un dispositivo "dropping test", che intende invece riprodurre, in condizioni controllate, l'azione della pioggia su una superficie inclinata a piacere: viene dunque simulata una condizione di pioggia battente (run-off) nelle zone non riparate.

In entrambi i casi, l'evoluzione del processo corrosivo viene seguita passo passo monitorando sia i provini che la soluzione di pioggia. La possibilità di analizzare la soluzione aggressiva durante le prove permette di seguire la dissoluzione dei singoli elementi in lega, cosa non possibile nello studio delle patine naturalmente invecchiate. Questo consente di raccogliere informazioni più complete per la formulazione dei meccanismi di formazione della patina nelle varie condizioni. Gli studi in laboratorio vengono, in una seconda fase, affiancati e confrontati con studi di casi reali di patine di sculture bronzee esposte in atmosfera urbana.

In questo contesto, il presente lavoro riporta i risultati delle prove di esposizione a pioggia acida artificiale in modalità wet&dry e dropping, eseguite sul bronzo quaternario G85.



▲
Fig. 1

Immagine SEM (modalità BSE) della lega G85 allo stato di fornitura.

SEM image (BSE) of as-supplied G85 alloy.

PARTE SPERIMENTALE

Bronzo

La lega utilizzata nel presente lavoro è un bronzo quaternario UNS C86300, comunemente noto come G-85 e tipicamente utilizzato dalle fonderie artistiche. La composizione in peso, determinata mediante Spettrofotometria di Assorbimento Atomico in Fiamma (FAAS), risulta la seguente: Cu 88.77%, Sn 4.4%, Pb 3.9%, Zn 2.4% con tracce di Ni e Fe minori dell'1%.

La lega presenta una microstruttura dendritica, con disomogeneità composizionale dovuta a fenomeni di micro segregazione, come mostra la Fig. 1, relativa al materiale prima dell'esposizione all'ambiente corrosivo.

Nella matrice ricca in rame è evidente la presenza di globuli di Pb (di dimensioni comprese fra 10 e 20 μm circa) negli spazi interdendritici, dovuta alla nota insolubilità di questo elemento nel Cu. Sono inoltre presenti inclusioni non metalliche ricche in Zn, spesso localizzate all'interfaccia tra i globuli di Pb e la matrice in Cu.

I provini, di dimensioni 2.5x5x0.5 cm, sono stati lucidati con carte abrasive a granulometria decrescente fino a 1000 grit, successivamente sgrassati con acetone, lavati con acqua distillata e pesati.

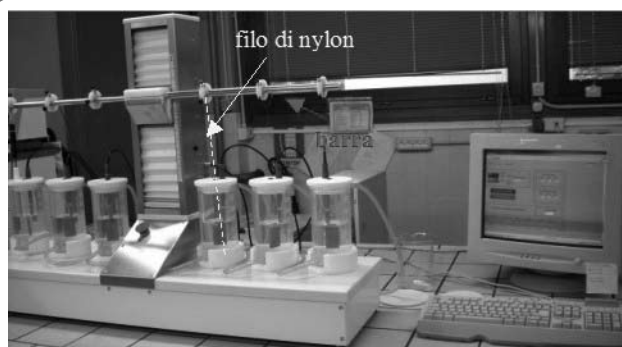
Soluzione corrosiva

La soluzione di pioggia acida artificiale riproduce la composizione di una pioggia acida naturale, ottenuta miscelando campioni di deposizione umida raccolti nei mesi invernali dal gennaio 2001 al gennaio 2003. La scelta dei campioni è stata effettuata fra quelli aventi i valori di pH inferiori a 4.5. La composizione della pioggia sintetica è riportata in [26].

TECNICHE D'INVECCHIAMENTO

Wet&dry

Nel sistema wet&dry, i campioni vengono periodicamente immersi in una pioggia sintetica, della quale vengono periodicamente monitorati l'evoluzione del pH e la concentrazione dei metalli disciolti. Lo strumento utilizzato permette di sottoporre i provini a lunghe serie di cicli di immersione-emersione nella soluzione. Il sistema (Fig. 2) è costituito da sei celle in



Cicli:		
-	immersione (wet)	50 min
-	emersione (dry)	10 min
pH pioggia		4.3
Volume di pioggia nella cella		300 ml

▲
Fig. 2

Apparecchiatura Wet&Dry (campioni in fase wet) e relative condizioni di prova.

Wet&Dry testing device and conditions.

Velocità del gocciolamento	57 ml/h
Altezza di caduta della goccia	2.5 cm
Inclinazione del campione	45°
pH pioggia	4.3



◀
Fig. 3

Sistema di Dropping test e relative condizioni di prova.

Dropping test device and testing conditions.

vetro incamiciate.

In ogni cella può essere inserito un solo campione, vincolato mediante un filo di nylon ad una barra mobile, e una sonda di pH che permette un monitoraggio continuo della soluzione. La stabilità della temperatura (25°C) all'interno delle celle è controllata e garantita da una sonda collegata al termocriostato che riscalda/raffredda il fluido circolante nella camicia delle celle. L'intera gestione dello strumento e della relativa acquisizione dati è effettuata tramite uno specifico software. Le condizioni operative, mantenute stabili in tutti gli esperimenti, sono riportate nella tabella di Fig. 2.

Dropping test

La condizione di run-off, ossia di pioggia battente, sui provini G85 è stata simulata attraverso il dispositivo illustrato in Fig. 3: mediante pompa peristaltica la pioggia sintetica viene fatta gocciolare periodicamente sul campione, raccolta ad intervalli prestabiliti ed analizzata. Le condizioni operative adottate vengono riportate nella tabella di Fig. 3.

Per entrambe le tecniche, il monitoraggio della soluzione e parallelamente dei provini è avvenuto ad intervalli di tempo di 1, 7, 15, 24, 48 ore e 7, 14, 30 giorni.

METODI D'INDAGINE

Bronzo

I provini invecchiati sono stati analizzati tramite diverse tecniche di indagine superficiale: microscopio ottico (MO), stereo, elettronico (SEM+EDS+Raman - sistema SCA), Spettroscopia

Micro-Raman e Diffrazione a raggi X (XRD).

Sono stati inoltre determinate le mass gain a diversi tempi d'invecchiamento. I provini invecchiati a 30 giorni sono stati decapati (H₂SO₄ 10%) e la soluzione di decapaggio è stata analizzata per determinare le quantità dei singoli elementi nella patina. Come osservato in [35], questo decapaggio non risulta sufficientemente efficace per la rimozione dei prodotti a base di stagno e non può dunque essere usato per il calcolo della velocità di corrosione della lega. Risulta tuttavia utile per il calcolo dei fattori di dissoluzione dei metalli di lega successivamente illustrati.

Soluzione corrosiva

La soluzione di invecchiamento è stata monitorata al fine di determinare e seguire l'andamento dei metalli lisciviati a seguito del processo corrosivo. Nello specifico, la soluzione di pioggia sintetica fatta cadere sui provini è stata raccolta in maniera frazionata (intervalli orari per

invecchiamento fino a 48 ore, giornalieri da 48 ore a 30 giorni). Ogni frazione, dopo la misura di volume e pH, è stata analizzata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS), in fiamma per lo zinco e con atomizzazione elettrotermica per rame, piombo e stagno. L'analisi della soluzione di lisciviazione in relazione ai tempi di invecchiamento ha permesso di determinare: il pH, l'andamento e il rapporto fra i metalli in soluzione nel tempo.

Per quantificare la tendenza dei singoli elementi di lega a passare in soluzione è stato poi calcolato un fattore di dissoluzione, analogo a quello introdotto da Robbiola e definito sulla base del bilancio di massa dell'elemento A [18, 19, 22, 23, 26]:

$$f_A = \frac{A_{\text{alloy}} - A_{\text{layer}}}{A_{\text{alloy}}} \quad (1)$$

dove A_{alloy} e A_{layer} sono le frazioni atomiche (misurate mediante analisi EDS) dell'elemento A nella lega e nello strato di prodotti di corrosione, rispettivamente: la quantità di elemento A che va in soluzione (al numeratore in (1)) viene quindi valutata indirettamente per differenza.

Nel presente lavoro, data la possibilità di misurare direttamente la quantità di ciascun metallo, sia in soluzione che nello strato di prodotti di corrosione, il fattore di dissoluzione (f_m) viene definito come segue:

$$f_m = \frac{W_{m,\text{sol}}}{W_{m,\text{corr}}} \quad (2)$$

dove:

- $W_{m,sol}$ è la quantità (g) di ciascun elemento m che passa in soluzione (dati AAS);

- $W_{m,corr}$ è la quantità (g) di ciascun elemento originariamente presente nella frazione di lega convertita in prodotti di corrosione o dissolta nell'ambiente ed è calcolata come segue:

$$W_{m,corr} = W_{m,sol} + W_{m,prod} \quad (3)$$

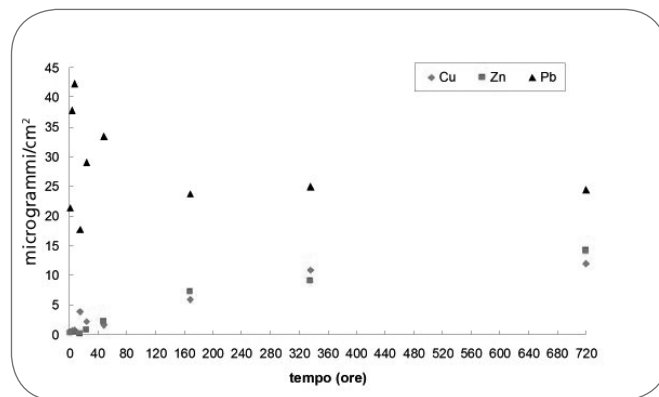
dove $W_{m,prod}$ è la quantità (g) di ciascun elemento presente nello strato di prodotti di corrosione (dati AAS della soluzione di decapaggio).

Il fattore di dissoluzione f_m risulta quindi compreso fra 0 e 1, a seconda che il metallo m, originariamente presente nella frazione di lega interessata dal processo corrosivo, sia stato totalmente convertito in prodotti di corrosione o completamente dissolto nell'ambiente.

Risultati e discussione

Wet&dry

Nel sistema wet&dry, ovvero in condizioni di esposizione a pioggia stagnante, il pH della soluzione d'invecchiamento mostra un andamento crescente nel tempo, in conseguenza del processo corrosivo (la cui principale reazione catodica è $\frac{1}{2} O_2$



▲
Fig. 4

Andamento cumulativo dei metalli in soluzione in funzione del tempo d'invecchiamento.

Accumulated values of the leached metals as a function of exposure time (wet&dry).

+ $H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$), mentre la corrispondente reazione anodica è l'ossidazione della lega. Dall'analisi dei metalli in soluzione risalta l'assenza dello stagno, la cui concentrazione è

	Cu		Sn		Pb		Zn	
	Wet&Dry	Drop.	Wet&Dry	Drop.	Wet&Dry	Drop.	Wet&Dry	Drop.
1 ora	82.5	83.9	4.6	4.3	2.5	1.9	2.7	2.6
4 ore	81.2	86.7	4.6	4.9	3.6	1.5	2.7	2.9
7 ore	78.3	84.5	4.1	4.7	5.8	0.8	2.5	2.7
15 ore	85.8	76.0	4.7	5.7	0.5	0.7	3.2	2.6
24 ore	86.2	69.7	5.0	6.7	1.1	1.3	2.8	2.3
48 ore	77.8	62.9	4.5	7.9	1.4	1.5	1.9	2.1
7gg (169ore)	58.6	56.1	2.5	11	15.5	2.3	1.4	1.9
14gg (336ore)	66.1	41.9	3.2	25.2	15.6	4.5	1.8	1.3
30gg (720ore)	53.4	17.4	2.1	41.4	22.7	3.6	-	0.9

▲
Tab. 1

Concentrazione (% in peso, EDS) degli elementi di lega nella patina a tempi di esposizione crescenti.

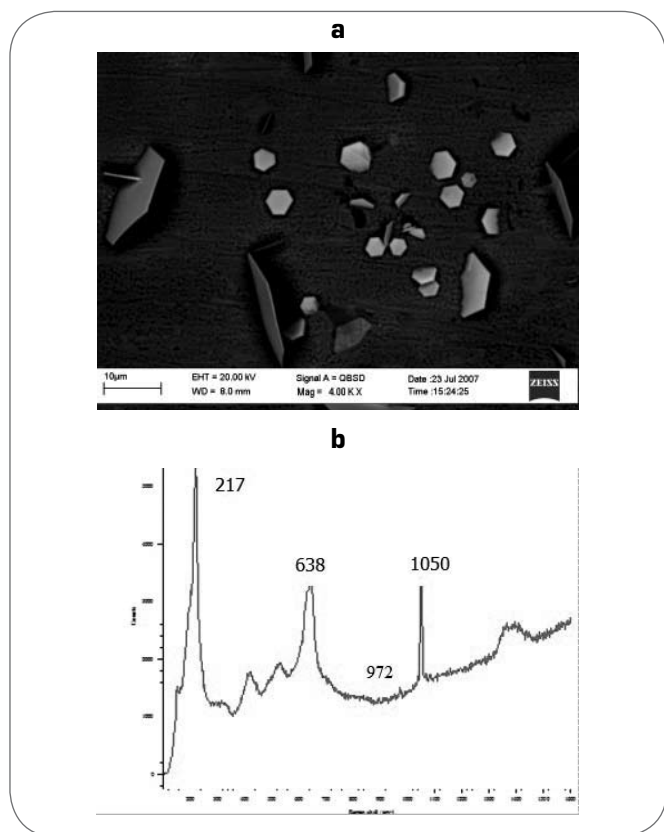
Weight percentage of the alloying elements in the patina at increasing exposure time.

	Cuprite Cu_2O	Nantokite $CuCl$	SnO_x	PbO	Solfati di Pb	Idrocerussite
1 ora	-	-	-	-	-	-
4 ore	-	-	-	-	-	-
7 ore	X	-	-	X	-	-
15 ore	X	-	-	X	-	-
24 ore	X	-	-	X	X	X (tracce)
48 ore	X	-	X (amorfo)	X	-	X
7gg (169ore)	X	-	X (amorfo)	X	X	X
14gg (336ore)	X	-	X (amorfo)	X	X	X
30gg (720ore)	X	X	SnO_2	X	X $PbSO_4$	-

▲
Tab. 2

Prodotti di corrosione rilevati (EDS, Raman e XRD) sulla superficie corrosa a tempi di esposizione crescenti.

Corrosion products detected (by EDS, Raman and XRD) on the corroded surface at increasing exposure time.

▲
Fig. 5

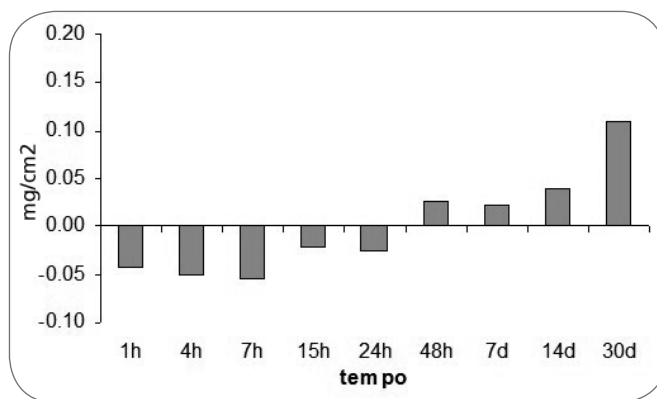
5a: Immagine SEM (BSE, 4000X) relativa al campione invecchiato per 24h mediante wet&dry;
5b: Spettro Raman relativo alla zona in Fig. 5a (Cuprite + Idrocerussite + Solfato (Anglesite).

5a: SEM image (BSE, 4000X) of the metal surface aged 24h in the wet&dry device. 5b: Raman spectrum of the area shown in fig. 5a (Cuprite + Hydrocerussite + Sulphate (Anglesite).

risultata sempre al di sotto del limite di rivelabilità (L.d.R.=1.2 $\mu\text{g/L}$), come già evidenziato in [13, 26]. Per quanto riguarda rame e zinco, entrambi i metalli in soluzione presentano un andamento crescente che, nel tempo, tende a stabilizzarsi raggiungendo un valore costante dopo 7 giorni (Fig. 4). Il piombo, invece, nei primi 2 giorni raggiunge valori significativamente più elevati rispetto a quelli degli altri metalli. Dopo 7 giorni l'andamento si stabilizza anche per questo metallo.

Questa osservazione si correla ai dati provenienti dalla caratterizzazione delle superfici esposte (Tab. 1), che evidenziano un'elevata concentrazione di piombo in superficie già a partire dall'inizio dell'esposizione. Come già riscontrato da altri autori [31, 37] infatti, è molto probabile che la lucidatura della superficie (effettuata durante la preparazione dei campioni analogamente a quanto avviene durante la finitura superficiale dei getti) porti ad un arricchimento superficiale in piombo rispetto al bulk, ovvero si verifichi la formazione di uno strato di ossido di piombo, che in parte ostacola la dissoluzione del rame nelle prime fasi di esposizione. Questo spiegherebbe anche come, nelle prime ore, si osservi un'elevata concentrazione di piombo in soluzione.

Nelle prime 15 ore avverrebbe dunque una sorta di etching della superficie da parte della soluzione, con dissoluzione dello strato di ossido di piombo formatosi durante la lucidatura.

▲
Fig. 6

Variazione di massa (mg/cm^2) in funzione del tempo d'invecchiamento.

Mass variation (mg/cm^2) as a function of exposure time (wet&dry).

A partire da 7-15 ore, quindi, sembra cominciare la corrosione della lega vera e propria. In questa fase, piombo e zinco si corrodono comunque preferenzialmente rispetto al rame.

Mentre non si osservano prodotti di corrosione a base di zinco sulla superficie dei provini corrosi (in accordo con la nota solubilità di questi composti [24, 36]), le analisi mediante SEM+EDS+Raman mostrano la presenza di cuprite (a partire dalle 4 ore) e di PbO e carbonati basici di piombo (Fig. 5a-b). La precipitazione di questi prodotti a base di piombo sulla superficie spiega dunque l'andamento della quantità di questo metallo in soluzione: dopo un picco iniziale, avviene una stabilizzazione a valori inferiori.

Anche i dati di mass gain (Fig. 6), che mostrano a 48 ore un'inversione di segno (da perdita a guadagno di massa), concorrono ad evidenziare la formazione progressiva dello strato di prodotti di corrosione a partire da questo momento.

In generale, fino a 30 giorni di esposizione, il piombo sembra dunque giocare un ruolo di primo piano nella formazione della patina. Si osserva inoltre che i prodotti a base di piombo non sono stabili nelle condizioni di esposizione: subiscono infatti cicli di formazione e dissoluzione evidenziati anche dalle analisi XRD in Tab. 2.

La presenza di cloruri di rame in forma non cristallina viene rilevata già a 7 giorni. A 30 giorni sono macroscopicamente visibili cristalli verde chiaro di nantokite (Tab.2).

Per quanto riguarda lo stagno, il rapporto Sn/Cu misurato sulle superfici corrose assume valori lievemente superiori al rapporto in lega fino a 2 giorni, in seguito tende a calare nel tempo (Tab. 1). Questo calo, non avendo riscontro in un aumento della quantità di stagno in soluzione, è verosimilmente dovuto al ricoprimento dei primi strati di prodotti a base di stagno, formati nelle prime fasi del processo corrosivo, da parte di prodotti a base degli altri metalli [32].

Dropping test

I risultati relativi all'esposizione in condizioni simulanti un evento continuo di pioggia battente sono in parte riportati e discussi in [35]. Come nel caso del wet&dry, anche in questo caso l'analisi periodica delle soluzioni d'invecchiamento mostra che la concentrazione di stagno è sempre inferiore al limite di rivelabilità.

Al contrario, gli altri metalli si dissolvono con un andamento crescente nel tempo, con elevati coefficienti di correlazione (R),

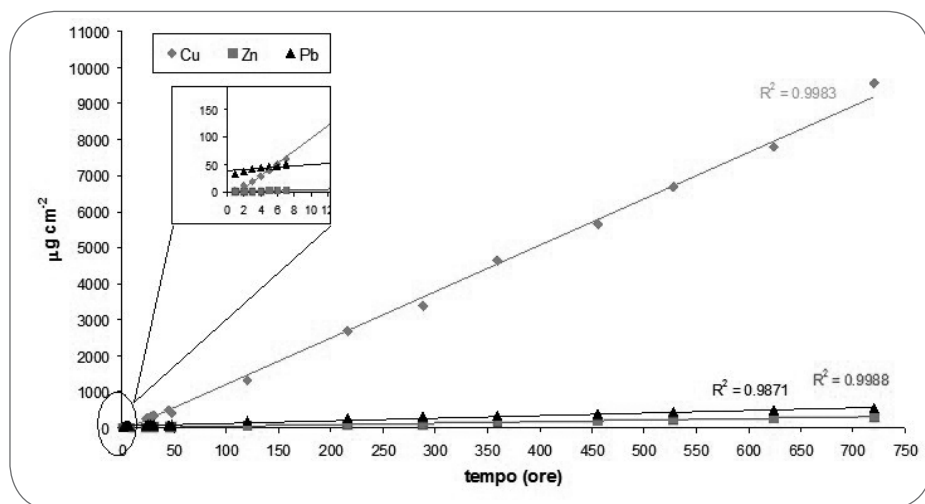


Fig. 7
Andamento cumulativo dei metalli in soluzione in funzione del tempo d'invecchiamento.
Accumulated values of the leached metals as a function of exposure time (dropping).

ma con pendenze diverse (Fig. 7).

La notevole linearità di questi andamenti mostra come la patina in formazione non presenti caratteristiche di protettività per la lega, che continua a dissolversi con la stessa cinetica per tutta la durata del test. Questo viene confermato dalle misure di mass gain riportate in [35], che evidenziano valori progressivamente negativi fino ad una perdita di massa di 8 mg/cm² a 30 giorni.

Considerando nel dettaglio la dissoluzione dei singoli elementi di lega, si osserva come, nelle prime 4 ore, il metallo che, in valore assoluto, si è maggiormente dissolto è il piombo, nonostante la lega inizialmente contenesse il 3.9% in peso di piombo e circa l'89% in peso di rame. Questa è un'ulteriore evidenza, così come riscontrato nel wet&dry, della presenza di uno strato superficiale ricco di piombo allo stato ossidato, che svolge un ruolo protettivo nei confronti della dissoluzione del rame. Una volta conclusosi il processo di dissoluzione di questo strato a base di piombo, entro le prime 4 ore,

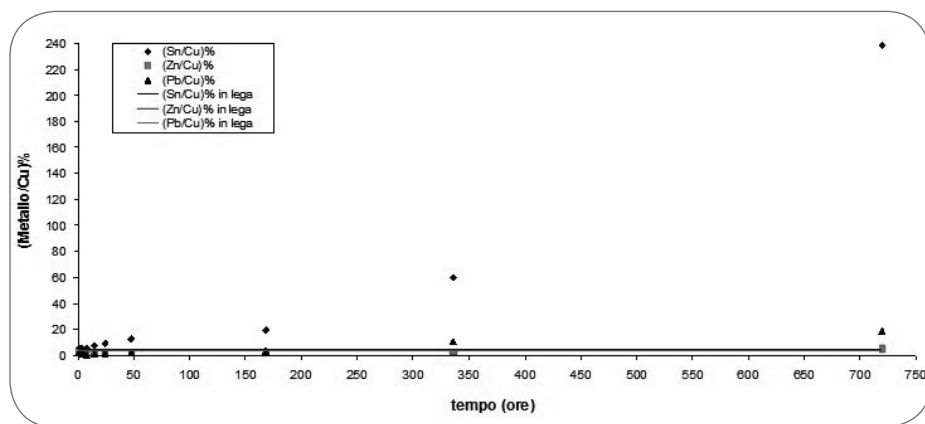


Fig. 8
Andamento dei rapporti percentuali, rilevati in patina, di stagno, zinco e piombo rispetto al rame, in funzione del tempo d'invecchiamento.
Ratio of Sn, Zn and Pb (detected on the patina) to Cu as a function of exposure time (dropping).

comincia a divenire quantitativamente prevalente la dissoluzione del rame. Mettendo questi dati in relazione con i risultati delle analisi sui prodotti che si formano via via sulla superficie (Tab.1, 2 e Fig. 8), è possibile completare il quadro del processo corrosivo. In particolare, per quanto riguarda lo zinco, questo metallo conserva un rapporto costante con il rame per tutta la durata della prova, sia in soluzione che sulla patina (Fig. 7); ciò indica che questo metallo forma in tale contesto prodotti solubili che non interferiscono nel processo di evoluzione della patina.

Il piombo, al contrario, dopo la dissoluzione del primo strato di ossido già citato, precipita ciclicamente sotto forma di diversi prodotti di corrosione (Tab. 2): in particolare, ossidi e carbonati basici in fase iniziale, poi sostituiti da solfati maggiormente insolubili, quindi più stabili nell'ambiente di esposizione. I prodotti a base di piombo sono localizzati nelle

zone in cui la goccia si raccoglie (al fondo del campione) e sosta più a lungo, mentre non sono rilevabili nella zona di incidenza della goccia (al centro del campione), dove l'effetto del dilavamento, anche meccanico, è più accentuato. Per quanto riguarda il rame, durante tutta la prova, l'unico prodotto di corrosione è la cuprite, con la comparsa a trenta giorni di tracce di nantokite.

È interessante notare come lo stagno, assente in soluzione, sia invece significativamente presente sulla superficie dei provini, con un rapporto Sn/Cu sempre maggiore di quello in lega e progressivamente crescente. Ci si trova, quindi, in presenza di un fenomeno di decuprificazione [18, 19, 21] della lega relativamente allo stagno, che forma già a partire dalla prima ora di esposizione prodotti insolubili. A partire dalle 48 ore cominciano infatti ad essere identificati ossidi amorfi di stagno, poi cristallizzati come cassiterite a 30 giorni (Tab. 2). Questi prodotti sono concentrati principalmente nella zona di incidenza della goccia al centro del campione (Fig. 9), dove

l'effetto del dilavamento degli altri metalli è più accentuato, mentre nella zona di stagnazione al fondo del campione si trovano al di sotto dei prodotti a base di piombo. La superficie del bronzo nelle zone meno protette e soggette a dilavamento (unsheltered areas), dunque, è in realtà costituita prevalentemente da ossidi a base di stagno, come anche osservato sulle patine reali [1, 4, 19-24].

Confronto wet&dry/dropping

Per quel che riguarda la composizione della patina, la principale differenza caratterizzante gli strati cresciuti in seguito alle due modalità di esposizione è l'arricchimento relativo di stagno rispetto al rame riscontrato nelle aree esposte al dilavamento della pioggia. Il ruolo svolto dallo stagno, ed in particolare dai suoi ossidi insolubili, che costituiscono una frazione importante di queste patine, è

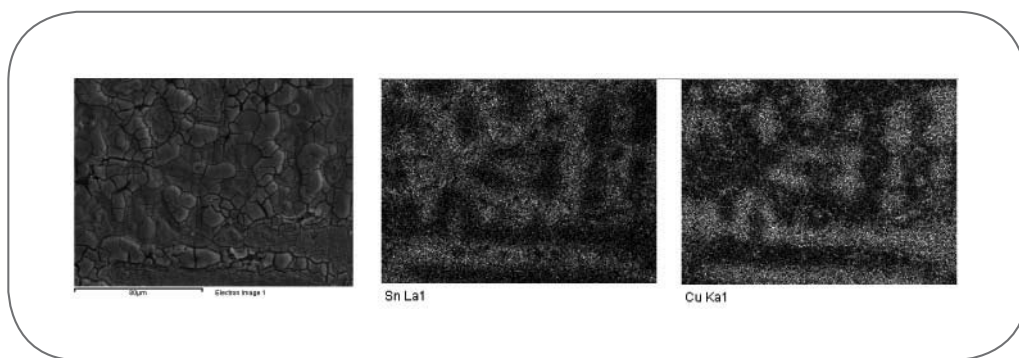


Fig. 9

Mappe EDS, relative alla zona in cui cade la goccia, del campione invecchiato per 30 giorni mediante dropping test.

EDS maps of the sample aged 30 days by the dropping test, measured in the area where the drop falls.

dunque di fondamentale importanza, anche in relazione alla scelta di eventuali inibitori di corrosione. Il loro funzionamento, infatti, si basa su un processo di chemi-adsorbimento del composto organico sulla superficie da proteggere. Nel caso dei bronzi outdoor, il supporto su cui avviene "l'aggancio" degli inibitori è la superficie corrosa, non più riconducibile alla composizione ed alla morfologia della lega originaria. La reattività degli ossidi dei metalli in lega verso gli inibitori è un fattore determinante. È noto, ad esempio, come l'ossido di stagno, al contrario dell'ossido di rame (I), manifesti una debolissima reattività nei confronti di inibitori a base di BTA, tipicamente utilizzati nella protezione dei bronzi: ciò spiega in parte la minore efficienza di tali prodotti sul bronzo rispetto al rame [31].

Altra differenza nella composizione delle patine è la significativa presenza di cloruri riscontrata in condizioni di pioggia stagnante, mentre in condizioni di run-off questi prodotti compaiono in tracce solo dopo 30 giorni. Ciò è in accordo con i dati di letteratura [4, 21] che mostrano come, nelle zone sheltered delle sculture, vengano spesso ritrovati i cloruri.

Per quel che riguarda il meccanismo di corrosione, in generale, si osserva che, nel caso in cui i provini siano sottoposti a lisciviazione continua, pur essendo rilevabile la crescita di prodotti di corrosione, i guadagni di massa sono sempre negativi e dunque l'asportazione di metalli da parte della pioggia prevale, in peso, sulla formazione di prodotti di corrosione. Al contrario, nel caso in cui i provini vengano ciclicamente immersi in una pioggia stagnante, i dati di guadagno di massa mostrano, a 48 ore, un'inversione di segno (da perdita a guadagno di massa), evidenziando così la progressiva formazione di uno strato di prodotti di corrosione che rallenta il fenomeno corrosivo. Per evidenziare in maniera quantitativa, per ogni singolo metallo ossidato, la frazione di massa dissolta e mantenuta nell'ambiente, sono stati calcolati i fattori di dissoluzione (f_m), riportati in Tab. 3. I valori di f_m mettono in relazione la quantità di ciascun metallo dissolto in soluzione con la quantità totale dello stesso metallo nel volume di lega corrosa, fornendo così un quadro più completo del processo di dissoluzione. Va notato che, essendo il fattore di dissoluzione dello stagno sempre nullo, in quanto non rilevato in soluzione, l'errore che si verifica sulla determinazione di Sn mediante decapaggio non inficia il calcolo dei fattori di dissoluzione per gli altri metalli.

Dalla Tab.3, si può notare come, nella condizione di piog-

gia battente (dropping test), più del 91% di tutti i metalli corrosi (tranne naturalmente lo stagno) sia lisciviato nell'ambiente; nel caso di pioggia stagnante (wet&dry test), invece, la frazione passata in soluzione non supera il 20%, per rame e piombo, mentre raggiunge l'87% per lo zinco. Quest'ultimo valore è ascrivibile alla già citata solubilità dei prodotti di zinco in ambiente di pioggia acida e alla trasformazione dei prodotti di rame e piombo in composti meno solubili.

Per quanto riguarda la condizione di pioggia battente, i fattori di dissoluzione calcolati per Cu e Zn sono risultati con-

frontabili con i valori riscontrati su patine reali provenienti da zone esposte di bronzi quaternari Cu-Sn-Pb-Zn a diversa composizione, ma costituiti principalmente da fase α [35]. Indipendentemente dalla composizione, dopo un'esposizione prolungata le patine risultano fortemente impoverite di Cu, Zn e Pb. Al contrario lo stagno, formando da subito prodotti insolubili, si concentra progressivamente in superficie. Alcune evidenze riscontrate sui casi reali [1, 19-24] trovano così conferma sperimentale, attraverso la ricostruzione del fenomeno in laboratorio.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro si è proposto di investigare la correlazione tra l'evoluzione della corrosione di un bronzo quaternario (G85) e la sua differente esposizione alla pioggia (stagnante o battente). A questo scopo sono state effettuate due tipologie di test di esposizione a pioggia acida artificiale: wet&dry e dropping, corrispondenti alla condizione che si verifica rispettivamente nelle zone di deposito umido stagnante e di pioggia battente. L'innovatività di questo lavoro consiste nel monitoraggio parallelo tra il metallo (la superficie del provino) e l'ambiente (la composizione della pioggia), permettendo di evidenziare il ruolo dei singoli componenti della lega bronzea, così come della pioggia, nella formazione della patina. Questo ha permesso una parziale verifica sperimentale di alcuni modelli interpretativi dei fenomeni di corrosione outdoor, formulati sulla base di osservazione di casi reali.

L'elaborazione dei risultati ottenuti e la comparazione tra le

	f_m (Dropping test)	f_m (Wet&Dry test)
Cu	0.91	0.02
Sn	0	0
Pb	0.97	0.17
Zn	0.98	0.87

Tab. 3

Fattori di dissoluzione (f_m) dopo 30 giorni d'invecchiamento mediante test di dropping e wet&dry.

Dissolution factor (f_m) after 30 days of ageing through dropping and wet&dry test.

due condizioni di esposizione ha permesso di evidenziare i seguenti punti:

- Lo stagno, al contrario degli altri elementi in lega, non viene dissolto e trattenuto nell'ambiente di esposizione; forma, quindi, fin dalle prime fasi dell'esposizione, prodotti insolubili che rimangono sulla superficie del provino. Nel caso di deposito umido stagnante, questi prodotti vengono via via ricoperti dai composti a base degli altri elementi di lega. Nel caso di pioggia battente invece questi prodotti emergono per effetto del dilavamento degli altri metalli. Questo meccanismo è in accordo con l'ipotesi di decuprificazione della patina fatta in letteratura a partire dall'esame di patine reali.

- Il piombo svolge un ruolo fondamentale nei primi stadi di corrosione. A seguito dell'operazione di lucidatura la superficie iniziale dei bronzi è ricoperta da ossidi di piombo. Questo strato risulta protettivo in quanto, solo dopo la sua dissoluzione, inizia la corrosione della lega. In seguito, la fase ricca in piombo si corrode preferenzialmente, con formazione di quantità rilevanti di prodotti di corrosione, che, ciclicamente, subiscono fenomeni di trasformazione e dissoluzione.

- I fattori di dissoluzione, in modalità di run-off, sono molto più elevati che in condizioni di stagnazione, ad indicare come, nel primo caso, i metalli ossidati siano prevalentemente lisciviati dalla pioggia, mentre nel secondo tendano a rimanere come prodotti di corrosione nella patina, rallentando la cinetica del processo.

- Il limite della superficie originaria dei bronzi nelle zone esposte al run-off delle piogge subisce una variazione molto maggiore di quella subita nelle zone riparate, a contatto con depositi umidi stagnanti.

Il ruolo di ciascun elemento di lega ed in particolare quello svolto dallo stagno e dai suoi ossidi insolubili nella formazione della patina è dunque di fondamentale importanza: il comportamento a corrosione del bronzo non può essere assimilato a quello del rame, anche in relazione alla scelta di eventuali inibitori di corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dialogue/89, The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment: A Dialogue Among Conservators, Curators, Environmental Scientists, and Corrosion Engineers, Terry Drayman-Weisser Editor, NACE Houston, (1992).
- [2] P. Fiorentino, M. Marabelli, M. Matteini, and A. Moles, *Studies in Conservation*, 27, (1982) 145.
- [3] V. Alunno-Rossetti, and M. Marabelli, *Studies in Conservation*, 21 (1976) 161.
- [4] M. Matteini, C. Manganeli Del Fa, *Maltechnik Restauro*, 3 (1983) 178.
- [5] T. E. Graedel, K. Nassau, J. P. Franey, *Corrosion Science*, 27 (1987) 639.
- [6] J. P. Franey, M. E. Davis, *Corrosion Science*, 27 (1987) 659.
- [7] T. E. Graedel, *Corrosion Science*, 27 (1987) 741.
- [8] A. Krätshmer, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, *Corrosion Science*, 44 (2002) 425.
- [9] I. O. Wallinder, C. Leygraf, *Corrosion Science*, 39 (1997) 2039.
- [10] D. A. Scott, J. Podany, B. B. Considine (Eds.), *Ancient & Historic Metals, Conservation and Scientific Research, Proceedings, The Getty Conservation Institute*, 1994, p. 9.
- [11] G. Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, *British Corrosion Journal*, 36 (2001) 227.
- [12] C. Chiavari, A. Colledan, A. Frignani, G. Brunoro, *Materials Chemistry and Physics*, 95 (2006) 252.
- [13] L. Morselli, E. Bernardi, C. Chiavari, G. Brunoro, *Applied Physics A*, 79 (2004) 363.
- [14] M. Edwards, N. Sprague, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1.
- [15] A. Elfström Broo, B. Berghult, T. Hedberg, *Corrosion Science*, 40 (1998) 1479.
- [16] J. Sandberg, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf and, N. Le Bozec, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4316.
- [17] I. Odnevall Wallinder, P. Verbiest, W. He, C. Leygraf, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1471.
- [18] L. Robbiola, J. M. Blengino, C. Fiaud, *Corrosion Science*, 40 (1998) 2083.
- [19] L. Robbiola, C. Fiaud, S. Pennec, *Preprints of ICOM-Committee for Conservation (James & James Science Pub., Vol. II-796 1993)*.
- [20] R. Baboian and E. B. Cliver, *Materials Performance*, 25 (1986) 80.
- [21] L. Robbiola, L. P. Hurtel, *Nouvelle contribution à l'étude des mécanismes de corrosion des bronzes de plein air: caractérisation de l'altération de bronzes de Rodin, Mémoires et Études Scientifiques - Revue de Métallurgie*, 12, 809-823 (1991).
- [22] C. Chiavari, K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7760.
- [23] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, C. Martini, D. Prandstraller, A. Texier, H. Takenouti, P. Vermaut, *Applied Physics A*, 92 (2008) 161.
- [24] C. Leygraf, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion (Wiley Interscience, New York, 2000)*.
- [25] G. Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, *British Corrosion Journal*, 36 (2001) 227.
- [26] E. Bernardi, C. Chiavari, C. Martini, L. Morselli, *Applied Physics A*, 92 (2008) 83.
- [27] F. Zucchi et al. V. Grassi, A. Frignani and G. Trabaneli, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2853.
- [28] M. Pilz, H. Romich, *A new conservation treatment for outdoor bronze sculptures based on ORMOCER*, in: I. McLeod, S. Pennec, L. Robbiola (Eds.), *Met.95, Actes Conf. Int. Conserv. Metall.1995*, Science Publisher, 1997, pp. 245-250.
- [29] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1221.
- [30] A. Frignani, M. Fonsati, C. Monticelli, G. Brunoro, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1217.
- [31] Galtayries, A. Mongiatti, P. Marcus, C. Chiavari, "Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting", in: "Corrosion of Heritage Artefacts", edited by P.Dillmann, P.Piccardo, H.Matthiesen, G.Beranger, *European Federation of Corrosion, Book n.48 (2006)*, 335-350.
- [32] F. Ammeloot, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2549.
- [33] I. Mabile, A. Bertrand, E.M.M. Sutter, C. Fiaud, *Corrosion Science*, 45 (2003) 855.
- [34] C. Debiemme-Chouvy, F. Ammeloot, E.M.M. Sutter, *Applied Surface Science*, 174 (2001) 55.
- [35] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, *Corrosion Science* 51 (2009) 159.
- [36] P. Motter, H. Brückner, and J. Freitag, *Conservation of Cast Zinc Sculptures in Outdoor Exposure*, in: "Proceedings of the International Conference", *Metal 95*, Editors Ian D. MacLeod, Stéphane L. Pennec, Luc Robbiola, Semur en Auxois, 25-28/sept/1995, James&James (Science Publisher) Ltd, pp 251-255 (1997).
- [37] M. Wadsak, T. Aastrup, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, M. Schreiner, *Corrosion Science*, 44 (2002) 791.

ABSTRACT

ATMOSPHERIC CORROSION OF OUTDOOR BRONZES: ARTIFICIAL AGEING TESTS

Keywords: copper alloys, corrosion, electron microscopy, spectroscopy, diffractometry

Outdoor bronze monuments suffer different kinds of decay due to the different conditions of exposure to the atmosphere. Therefore, a multidisciplinary work has been started with the aim of examining the correlation between the evolution of bronze corrosion and the different exposure to the rain (stagnant or leaching rain). In the present work, the results of the exposure tests performed up to 30 days on quaternary bronze G85 (UNS C83600; representative image of the microstructure of as-supplied bronze shown in Fig. 1), widely used by artistic foundries, are reported.

Experimental

The corrosive solution (artificial rain) has been formulated on the basis of natural rains collected in the urban area of Bologna. The composition of the artificial rain is reported in [26]. The condition of stagnation had been reproduced through a specifically designed wet&dry testing device (Fig. 2), where bronze is cyclically immersed in stagnant rain.

The condition of run-off, instead, is simulated through a specific dropping device (Fig. 3), where the artificial rain is dropped onto the inclined metal surface. In both exposure tests, metal surfaces as well as ageing solutions are periodically analysed during exposure, in order to study the evolution of corrosion products (on the metal) and to measure pH and concentration of dissolved metals as a function of time (in the solution).

In particular, as far as the ageing solution is concerned, rain samples have been collected (hourly for exposure times up to 48 hours, daily from 48 hours to 30 days) and analysed by atomic absorption spectroscopy (AAS). As far as the bronze samples are concerned, surface examination has been carried out by a combined energy dispersive spectrometer (EDS) and Raman spectrometer (RS) system, integrated in a variable pressure scanning electron microscope (VP-SEM). The phase composition of corrosion products has been also checked at high exposure times by X-ray diffractometry (XRD) in the Bragg-Brentano geometry, using Cu K α radiation. The mass variation due to exposure has been evaluated as a function of exposure time. At the end of the tests (30 days), each specimen has been weighed before and after removing the corrosion layer (mass loss measurement). The removal of the corrosion layer has been performed by pickling (H $_2$ SO $_4$ 10% v/v), and the pickling solution has been analysed in order to measure the amount of each alloying element in the patina. However, as reported in [35], the pickling solution does not satisfactorily remove tin-based corrosion products: for this reason, mass loss values obtained by this method cannot be used for the calculation of corrosion rate, but they can be useful for the calculation of dissolution factors, defined as discussed in the following section.

In order to quantify the tendency of each alloying element A to dissolve in the corrosive environment (and not to remain in the patina), a dissolution factor f_A was defined by analogy to [18, 19, 22, 23, 26] as follows:

$$f_A = \frac{A_{\text{alloy}} - A_{\text{layer}}}{A_{\text{alloy}}} \quad (1)$$

where A_{alloy} and A_{layer} are the atomic fractions (measured by EDS) of element A in the alloy and in the corrosion layer, respectively. The amount of A which goes into solution (at the numerator in (1)), therefore, is indirectly derived by the difference ($A_{\text{alloy}} - A_{\text{layer}}$). In the present work, since it was possible to directly measure the amount of each metal, both in solution and in the corrosion layer, the dissolution factor (f_m) is defined as follows:

$$f_m = \frac{W_{m,\text{sol}}}{W_{m,\text{corr}}} \quad (2)$$

where: $W_{m,\text{sol}}$ is the amount (g) of each element m which goes into solution (AAS data);

$W_{m,\text{corr}}$ is the amount (g) of each element m initially present in the alloy fraction converted to corrosion products or dissolved into the environment. $W_{m,\text{corr}}$ is calculated as follows:

$$W_{m,\text{corr}} = W_{m,\text{sol}} + W_{m,\text{prod}} \quad (3)$$

where $W_{m,\text{prod}}$ is the amount (g) of each element in the corrosion layer (AAS data from the pickling solution).

The dissolution factor f_m therefore ranges from 0 to 1, according to the tendency of metal m, initially present in the alloy, to be fully transformed into corrosion products or totally dissolved in the environment, respectively.

Results - Wet&dry test

The accumulated values of the leached metals as a function of exposure time are shown in fig. 4.

Tin is not included in Fig. 4 since the concentration of this metal in the ageing solution is always below the detection limit. Both the values of copper and zinc amount in solution initially display an increasing trend, whereas lead displays very high values during the first 2 days of exposure, as a consequence of the presence of high amounts of this metal on the metal surface (Tab. 1) due to the polishing procedure [31, 37]. Therefore, the alloy below the lead-rich layer starts to corrode only after about 7-15 hours of exposure, i.e. after the dissolution of the lead-rich layer. Lead and zinc corrode preferentially with respect to copper: zinc does not form insoluble compounds [24, 36], whereas lead forms insoluble compounds which have been detected on the corroded surface already after 24 hours (Fig. 5, Tab. 2) and which are responsible for the decrease of lead concentration in the solution with increasing exposure time. Also mass gain data in Fig. 6 show that the patina starts to form from 48 hours of exposure, with a significant contribution from lead products which undergo cyclic dissolution/formation phenomena (Tab. 2). Among corrosion products detected on exposed surfaces, it is worth noting the presence of nantokite (already detectable after 7 days, well crystallised after 30 days).

As far as tin is concerned, the Sn/Cu ratio (from data in Table 1) decreases with time after the first 2 days of exposure: since tin concentration remains undetectable in the ageing solution, this decrease must be due to the effect of other corrosion products, which progressively cover tin-rich products.

Results - Dropping test

The results of dropping tests are reported with more details in [35]. As in wet&dry, also in dropping tests the concentration of tin in the ageing solution is always below the detection limit. On the contrary, other metals display a linear dissolution rate (Fig. 7), with slopes that change from metal to metal: this demonstrates that the patina formed in these conditions is not protective at all. When taking into account single alloying elements, lead again shows the highest dissolution rate within the first 4 hours (due to the dissolution of the lead-rich surface layer already discussed in the wet&dry section); only after that the dissolution of copper prevails. A more complete picture of the corrosion evolution can be obtained from the data concerning corroded surfaces (Tab.1, 2 and Fig.8): zinc only forms soluble corrosion products (the Zn/Cu ratio remains constant throughout the test), lead forms insoluble corrosion products which cyclically form (mainly in the lower part of the surface where the leaching action of the rain is less strong) and dissolve. Tin, on the other hand, always displays a Sn/Cu ratio which is higher than in the alloy (i.e. a decuprification process is taking place): therefore, this metal forms insoluble products already during the first hours of exposure. Amorphous tin oxides have been detected

ted already form the first 48 hours of exposure, and crystalline cassiterite has been found after 30 days (Tab. 2), in the central area of the exposed surface where the leaching action is more strong. This is in agreement with the detection of tin compound in unsheltered areas of outdoor bronze patinas [1, 4, 19-24].

Wet&Dry/Dropping: a comparison

The main difference in terms of patina composition is the relative tin enrichment in areas exposed to the leaching action of the rain (dropping test). Therefore, the role of tin and its insoluble oxides is of fundamental importance, also with a view to the selection of corrosion inhibitors for bronzes, as discussed in [35].

Another significant difference in patina composition is related to chlorides, which are significantly present in stagnant conditions (wet&dry), whereas they are detected only after 30 days in run-off conditions (dropping): this is in agreement with data on real bronze patinas [4, 21].

As far as the corrosion mechanism is concerned, when the bronze is exposed in run-off conditions, the mass gains are always negative and the leaching action prevails on the formation of a corrosion product layer. On the contrary, in stagnant conditions, the gradual formation of a layer which slows down corrosion starts from 48 hours of exposure.

In order to give quantitative indications on the evolution of corrosion, in Table 3 are summarized the dissolution factors, calculated according to eqn. (2,3). It is worth noting that, since tin is always undetectable in solution, f_m is always equal to zero for this metal and the error due to pickling does not affect the calculation of f_m for other metals. Values in Tab. 3 show that f_m in run-off conditions are much higher than in stagnant conditions. f_m values in runoff conditions have also been compared to values obtained in real cases and confirm the validity of the accelerated exposure test: more details on this comparison can be found in [35].

Conclusions

The results of both wet&dry (stagnant conditions) and dropping (run-off conditions) tests on the quaternary G85 bronze (UNS C83600), exposed to artificial rain, allow the following conclusions, drawn on the basis of analysis of both corroded surfaces and ageing solutions:

- Tin, differently from other alloying elements, does not dissolve in the environment and forms, already from the beginning of exposure, insoluble products which remain on the bronze surface. In stagnant conditions, these compounds are gradually covered by corrosion products formed by other elements, whereas in run-off conditions they are exposed by the leaching action of the rain. This mechanism is in agreement with the hypothesis of patina decuprification, formulated in the literature on the basis of data from real cases.

- Lead plays a key role in the first steps of corrosion, because the surface of leaded bronzes is covered with a lead-rich layer as a consequence of polishing procedures: only when the lead rich layer dissolves, the alloy starts to corrode: the lead-rich phase corrodes preferentially, leading to the formation of significant amounts of corrosion products, which, during exposure, undergo cycles of formation and dissolution.

- Dissolution factors measured in run-off conditions are higher than those obtained in stagnant conditions: this indicates that in the first case oxidized metals are mainly leached away by the rain, whereas in the second case they remain in the patina (in the form of corrosion products) and slow down corrosion.

- The limit of the original surface of bronzes in unsheltered areas (runoff conditions) varies more significantly than in sheltered areas (stagnant conditions).

The role in patina formation of each alloying element, and of tin (and its insoluble oxides) in particular, is therefore of fundamental importance: the corrosion behavior of bronze cannot be assimilated to that of copper, also in terms of corrosion inhibitors selection.