



MINISTERO DELLA CULTURA
ISTITUTO CENTRALE PER IL RESTAURO
Scuola di Alta Formazione e studio – Sede di Roma



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

MINISTERO DELL'UNIVERSITÀ
E DELLA RICERCA

CATALDI CLASSICO ALLA SAPIENZA

Giornata di studi

23 ottobre 2023

Roma, Istituto Centrale per il Restauro

Aula Cesare Brandi

Tecniche analitiche per lo studio delle leghe metalliche all'aperto e delle loro forme di degrado

L. Gianni, M. Ioele, L. Conti

LE LEGHE

Le **leghe** possono essere definite come una particolare intima unione tra due o più metalli, o tra metalli e non metalli. Un esempio di lega composta da un metallo ed un altro metallo è il bronzo (rame + stagno), mentre un esempio di lega composta da un metallo ed un non metallo è l'acciaio (ferro + carbonio).



La Ghisa



L'Acciaio



Il Bronzo



Le Leghe di alluminio



L'Ottone

Leghe ferrose

Leghe non ferrose

DEGRADO

E' il processo naturale e irreversibile di ogni materiale verso condizioni più stabili. Esso comporta trasformazioni che producono cambiamenti delle proprietà fisiche e meccaniche.

La valutazione corretta dello stato di conservazione di un manufatto richiede la conoscenza dei seguenti aspetti:

CAUSE DI DEGRADO
FATTORI DI DEGRADO
PROCESSI DI DEGRADO
FORME (o effetti) DI DEGRADO

CAUSE DI DEGRADO

Sono collegate alla storia del manufatto

FASE DI CREAZIONE

Processi metallurgici e metallotecnici:
fusione, forgiatura, martellatura, etc..;
decorazioni, lucidatura, patinatura;

FASE DI USO

danni, riparazioni, alterazioni
riuso

FASE DI ABBANDONO

fase archeologica

FASE DI RINVENIMENTO

interventi conservativi, studio.
deposito, esposizione museale



FATTORI DI DEGRADO

Il degrado dei metalli dipende da due tipi di fattori:

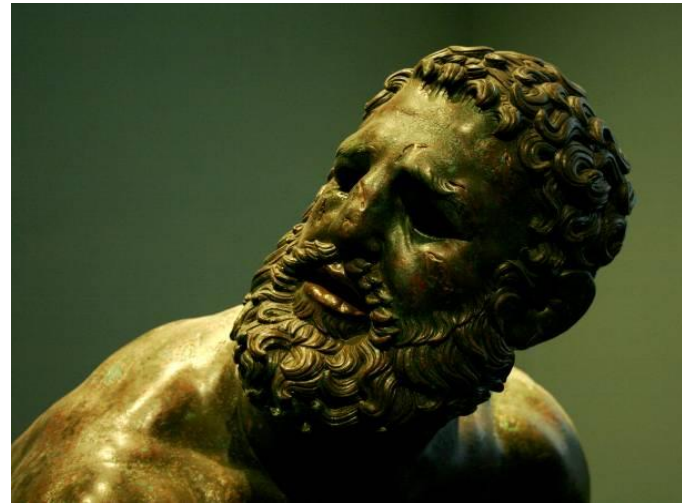
- 1. La natura del materiale (fattori interni)**
- 2. L'ambiente circostante (fattori esterni)**

FATTORI ESTERNI DI DEGRADO

- ✓ **Fattori fisici:** aria e suoi movimenti, particolato atmosferico, pressione, temperatura, umidità, luce.
- ✓ **Fattori chimici:** ossigeno, altri gas, acqua, sali, pH.
- ✓ **Fattori biologici:** microrganismi, organismi (incluso l'uomo).

Ciascun processo di degrado è innescato da più fattori di diversa natura che agiscono sinergicamente.

I Metalli impiegati nell'architettura, nelle opere d'arte o negli oggetti di uso comune, sono ottenuti da minerali



La maggior parte dei metalli, ad eccezione dei metalli nobili come oro e platino, **sono altamente instabili. Con questo si intende che essi hanno una spiccata tendenza a legarsi con elementi non metallici (quali ossigeno, zolfo, carbonio, cloro) a costituire nuovi composti.**

COSA E' LA CORROSIONE?



CORROSIONE CHIMICA ED ELETTROCHIMICA

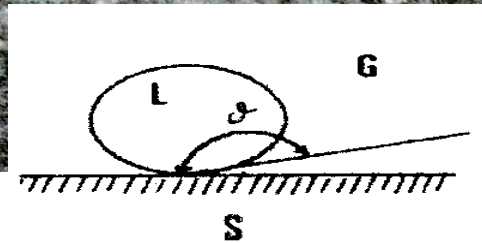
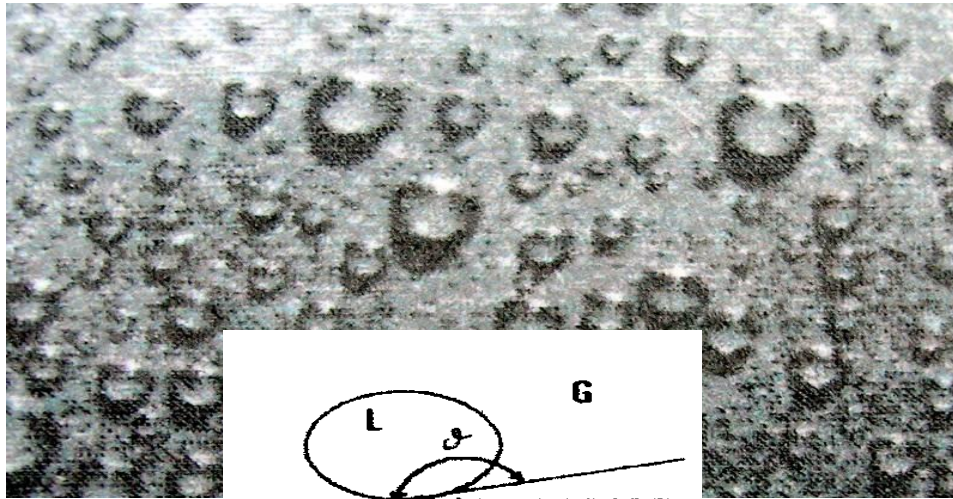
a) Corrosione chimica (o secca)

si verifica quando un agente chimico entra a diretto contatto con il metallo in assenza di acqua. L'esempio tipico è rappresentato dalla reazione diretta tra metallo e ossigeno, con formazione di un ossido metallico. la superficie del metallo è molto reattiva e i composti si formano rapidamente



b) Corrosione elettrochimica (o umida)

si verifica quando sulla superficie del metallo è presente un film continuo di molecole d'acqua. La presenza di ossigeno, inquinanti e sali solubili, veicolati dall'acqua, produce rapidamente uno strato di sali sulla superficie.



CORROSIONE DEL RAME








Il rame presenta due gradi di ossidazione:

- **Rame (I), composti rameosi;**
- **Rame (II), composti rameici, più stabili.**

Il rame è un metallo aggredito dall'ossigeno atmosferico con la formazione di **ossido rameoso di colore rosso, Cu_2O (Cuprite).**

Con il procedere dell'esposizione all'ossigeno gli strati più esterni si ossidano in **ossido rameico di colore nero CuO (Tenorite).**

CORROSIONE DEL RAME

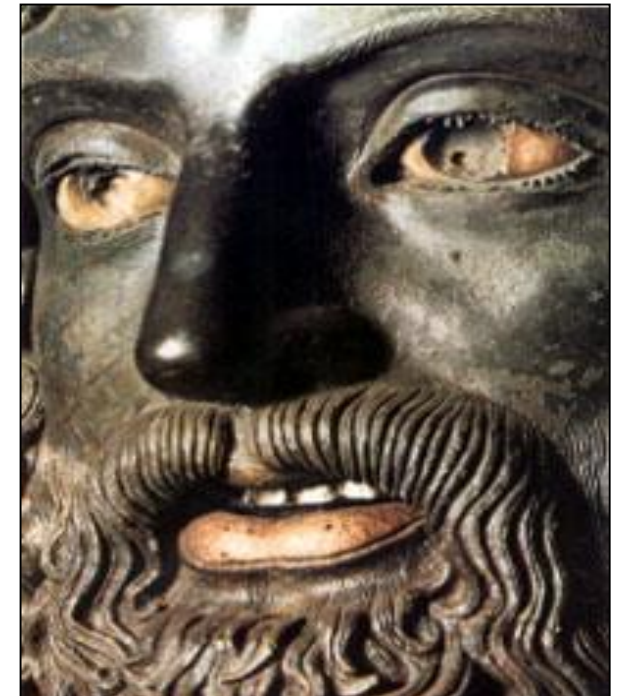
Nome del minerale	Nome chimico	Formula chimica	Immagine
Malachite	Carbonato basico di rame	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	
Azzurrite	Carbonato basico di rame	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	
Antlerite	Solfato basico di rame	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	
Brocantite	Solfato basico di rame	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	
Nantochite	Cloruro rameoso	CuCl	
Paratacamite	Cloruro rameico	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
Atacamite	Cloruro rameico	$\text{CuCl} \cdot 3\text{Cu}_2(\text{OH})_2$	
Calcocite	Solfuro rameoso	Cu_2S	

LA CORROSIONE STABILE

La presenza di prodotti di corrosione su una superficie metallica non è indice sicuro di cattive condizioni:

Infatti potremmo trovarci di fronte ad una patinatura chimica stabile, o a prodotti di corrosione spontanei ma stabili.

Alcune forme di corrosione sono più stabili di altre, o possono addirittura svolgere una funzione di protezione del metallo sottostante. Tutte, in ogni caso, sono sensibili alle elevate concentrazioni di umidità e a determinati inquinanti (ioni cloro e ioni zolfo).



Indagini scientifiche non distruttive

Metodo delle Correnti Indotte
Eddy Current (EC)

Il metodo è impiegato per definire spessori delle patine e difetti fisici.

Macro fotografi a e
microscopia digitale

Per la documentazione della morfologia del degrado

Analisi Spettrocolorimetrica

Per documentare e monitorare il colore delle superfici nel tempo

Fluorescenza dei raggi X

Per caratterizzare gli elementi chimici.

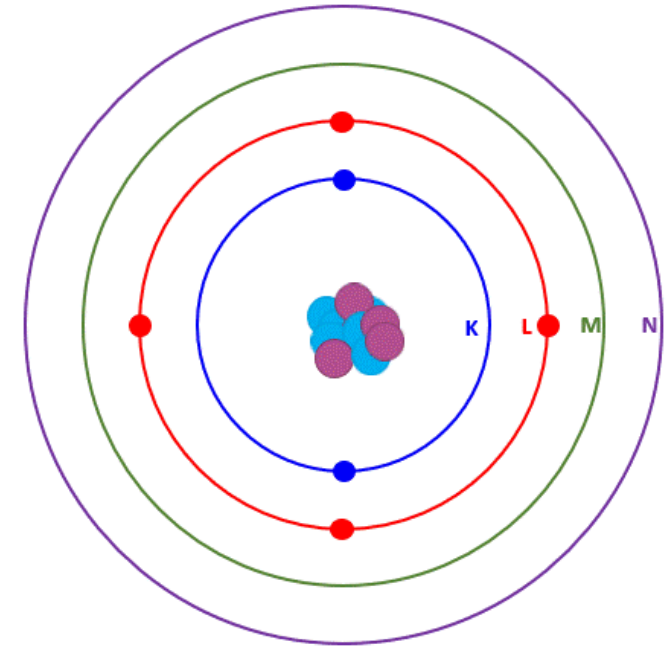


Le leghe metalliche

Caratterizzazione della composizione della lega: XRF

Tavola periodica degli elementi

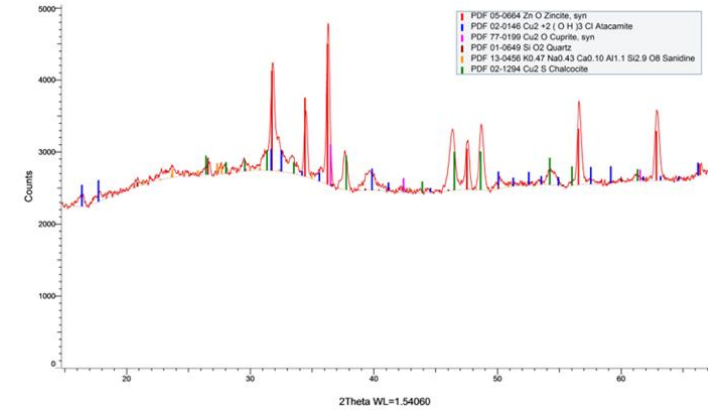
1																		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
I																		VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1																		2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
H																		He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
1.008																		4.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
II																		III																		IV																		V																		VI																		VII																		VIII																																																																																																																																																																																																																																									
2																		3																		4																		5																		6																		7																		8																		9																		10																		11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																																																					
Li																		Be																		B																		C																		N																		O																		F																		Ne																																																																																																																																																																																																																							
6.941																		9.012																		10.81																		12.01																		14.01																		16.00																		19.00																		20.18																																																																																																																																																																																																																							
11																		12																		13																		14																		15																		16																		17																		18																																																																																																																																																																																																																							
Na																		Mg																		Al																		Si																		P																		S																		Cl																		Ar																																																																																																																																																																																																																							
22.99																		24.31																		26.98																		28.09																		30.97																		32.06																		35.45																		39.95																																																																																																																																																																																																																							
19																		20																		21																		22																		23																		24																		25																		26																		27																		28																		29																		30																		31																		32																		33																		34																		35																		36																																			
K																		Ca																		Sc																		Ti																		V																		Cr																		Mn																		Fe																		Co																		Ni																		Cu																		Zn																		Ga																		Ge																		As																		Se																		Br																		Kr																																			
39.10																		40.08																		44.97																		47.87																		50.94																		51.10																		54.94																		55.85																		58.93																		63.55																		65.38																		69.72																		72.64																		74.92																		78.96																		79.90																		83.80																																																					
37																		38																		39																		40																		41																		42																		43																		44																		45																		46																		47																		48																		49																		50																		51																		52																		53																		54																																			
Rb																		Sr																		Y																		Zr																		Nb																		Mo																		Tc																		Ru																		Rh																		Pd																		Ag																		Cd																		In																		Sn																		Sb																		Te																		I																		Xe																																			
84.47																		87.62																		88.91																		91.22																		92.91																		95.95																		101.1																		102.91																		106.4																		107.9																		112.4																		114.8																		118.7																		121.8																		127.6																		127.0																		131.3																																																					
55																		56																		57																		72																		73																		74																		75																		76																		77																		78																		79																		80																		81																		82																		83																		84																		85																		86																																			
Cs																		Ba																		La																		Hf																		Ta																		W																		Re																		Os																		Ir																		Pt																		Au																		Hg																		Tl																		Pb																		Bi																		Po																		At																		Rn																																			
132.91																		137.33																		138.91																		178.49																		180.95																		186.2																		190.2																		195.1																		196.2																		197.0																		198.0																		200.6																		204.3																		207.2																		208.98																		209.0																		210.0																		210.0																		222.0																	
87																		88																		89																		104																		105																		106																		107																		108																		109																		110																		111																		112																		113																		114																		115																		116																		117																		118																																			
Fr																		Ra																		Ac																		Rf																		Db																		Sg																		Bh																		Hs																		Mt																		Ds																		Rg																		Cn																		Nh																		Fl																		Mc																		Lv																		Ts																		Og																																			
223.02																		226.03																		227.03																		[261]																		[262]																		[266]																		[264]																		[264]																		[268]																		[271]																		[272]																		[277]																		[285]																		[285]																		[285]																		[285]																		[285]																		[285]																																			
58																		59																		60																		61																		62																		63																		64																		65																		66																		67																		68																		69																		70																		71																																																																																																											
Ce																		Pr																		Nd																		Pm																		Sm																		Eu																		Gd																		Tb																		Dy																		Ho																		Er																		Tm																		Yb																		Lu																																																																																																											
140																		141																		144																		[145]																		150																		152																		157																		159																		163																		165																		167																		169																		173																		175																																																																																																											
90																		91																		92																		93																		94																		95																		96																		97																		98																		99																		100																		101																		102																		103																																																																																																											
Th																		Pa																		U																		Np																		Pu																		Am																		Cm																		Bk																		Cf																		Es																		Fm																		Md																		No																		La																																																																																																											
232																		[209]																		238																		[237]																		[244]																		[243]																		[247]																		[247]																		[247]																		[252]																		[257]																		[258]																		[259]																		[260]																																																																																																											



Indagini scientifiche distruttive

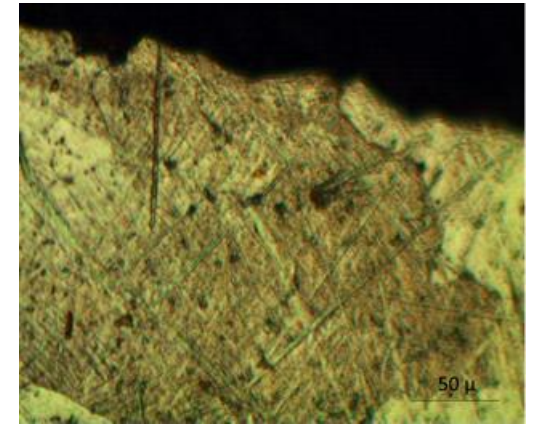
Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'analisi consente di confermare in modo univoco ipotesi formulate con l'XRF. La risposta, è indicativa di quella specifica sostanza solo se a struttura cristallina.



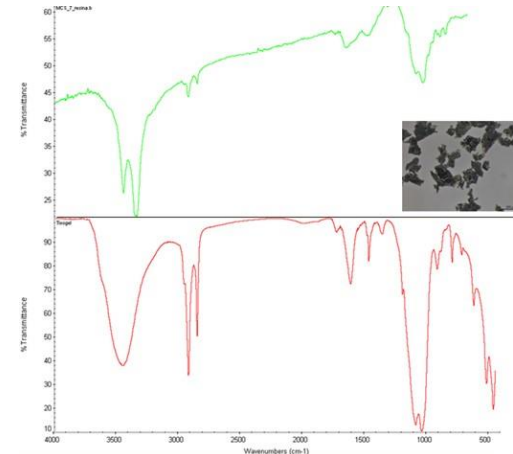
Metallografia

L'indagine metallografica comporta il prelievo di un campione metallico che, inglobato in resina e perfettamente lucidato, viene osservato al microscopio metallografico. L'indagine permette di valutare le strutture cristalline presenti, le tecniche di lavorazione e i trattamenti termici effettuati.



Analisi mediante spettroscopia infrarossa (micro-FTIR)

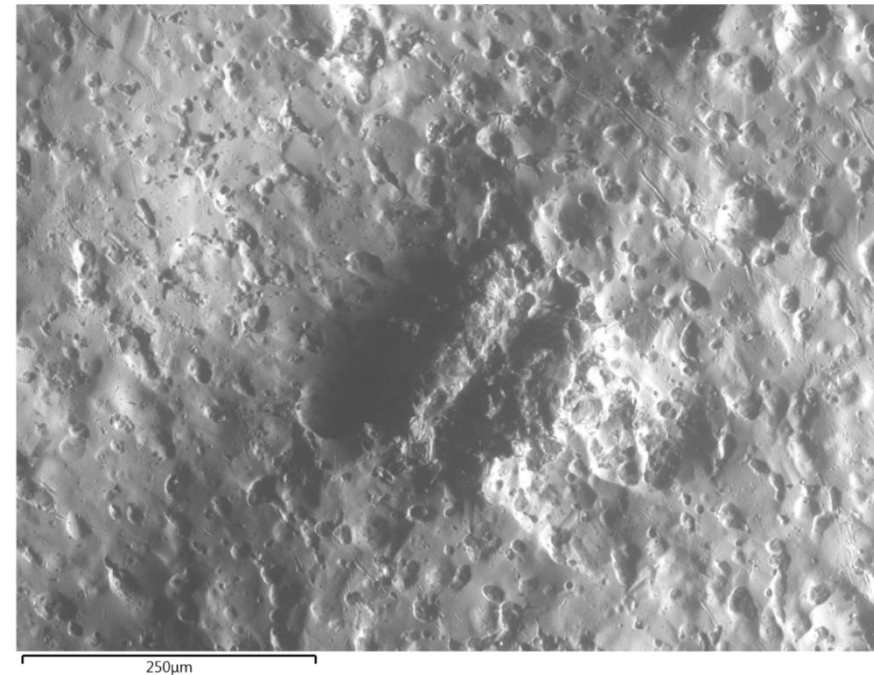
L'indagine FTIR consente di avere informazioni sulla presenza di eventuali materiali organici superficiali



Indagini scientifiche distruttive

Microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS)

Del campione prelevato sono osservabili le strutture morfologiche a centinaia o a migliaia di ingrandimenti. È possibile inoltre avere informazioni sulla composizione della lega, degli elementi in tracce e dei prodotti di corrosione.



CATALDI CLASSICO ALLA SAPIENZA


Analisi Scientifiche

L. Gianni, M. Ioele, L. Conti



Le leghe

XRF



PARTE	Cu	Zn	Sn	Pb	LEGA
Teste/volti/collo	++++	+++	+	+	Cu/Zn
Braccia	++++	+++	+	+	
Scudo	++++	+++	+	+	
Corona	++++	+++	+	+	
Spada	++++	+++	+	++	Cu/Zn + Pb
Ali	++++	+++	++	++	Cu/Zn + Sn + Pb
Busti	++++	+++	++	+	Cu/Zn + Sn + Pb
Gambe	++++	+++	++	+	
Rattoppo scudo	++++	++		+++	Cu/Pb + Zn
Rattoppi Ali	++++	+++	+++	++	Cu/Zn/Sn + Pb
Rattoppo Ali piccoli e neri	++++	+	++	+++	Cu/Pb + Sn
Rattoppo bianco gamba Vittoria	++++	+	+++	+++	Cu/Sn /Pb































L'opera risulta essere un **ottone** (**rame e zinco**), con un minore contributo di altri alliganti (**stagno e piombo**).

Nella parte inferiore il contenuto di **stagno** aumenta notevolmente.

La spada risulta di composizione differente da quella del *corpus* dell'opera (**rame, zinco, piombo**)

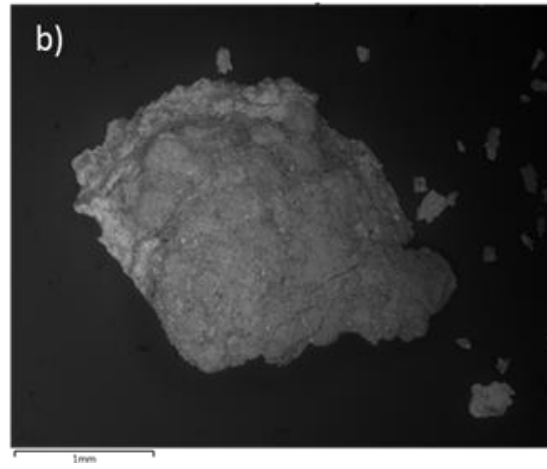
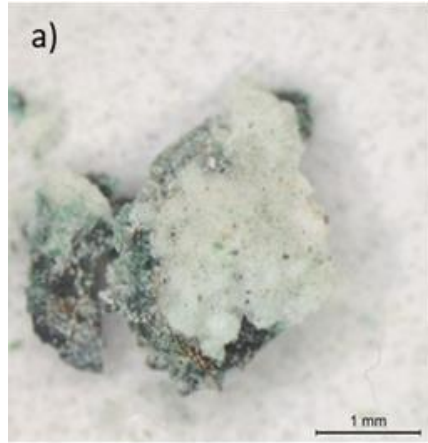
I tasselli di intervento sull'opera dopo la realizzazione risultano di diversa natura, suggerendo interventi a più riprese.

Le Morfologie di degrado

COLORE	AREA	DESCRIZIONE	IMMAGINI AL MICROSCOPIO	MAPPATURA DEI PRODOTTI DI DEGRADO		
				FRONTALE	LATERALE	RETRO
		Prodotti di degrado da Lisciviato Beige				
		Gruppi di prodotti verdi				
		Patina uniforme grigia chiara				
		Prodotti circolari singoli verdi sormontati al centro da cristalli bianchi				
		Chiodo con prodotti Giallo/bruni				
		Prodotti verde chiaro dall'aspetto macroscopico spugnoso				
		Patina sottile blu				
		Prodotto uniforme nero traslucido				
		Prodotti rosso/bruni				

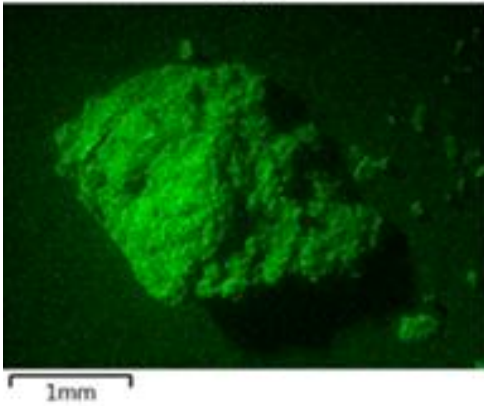
Analisi SEM-EDS di prodotti di degrado

prodotto di
corrosione circolare
con cristallo bianco

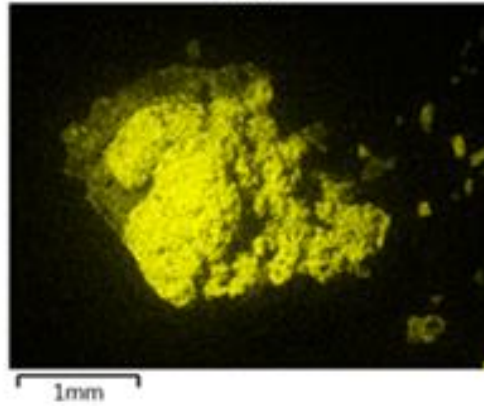


Solfato di calcio
circondato da
prodotti di degrado
a base di cloruri di
rame

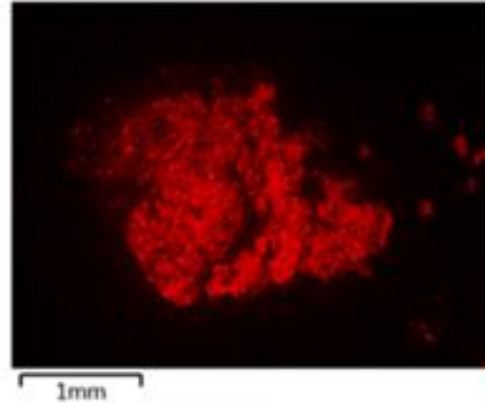
O K α 1



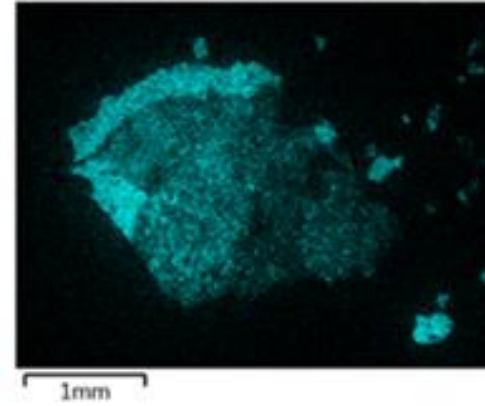
S K α 1



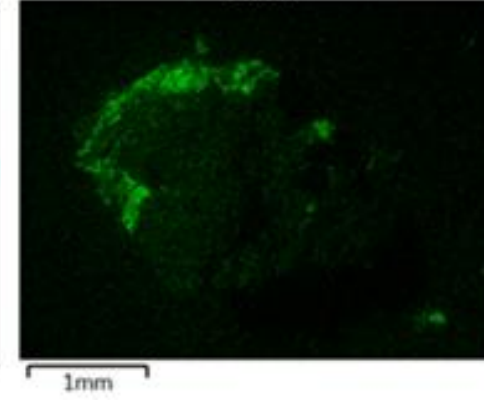
Ca K α 1



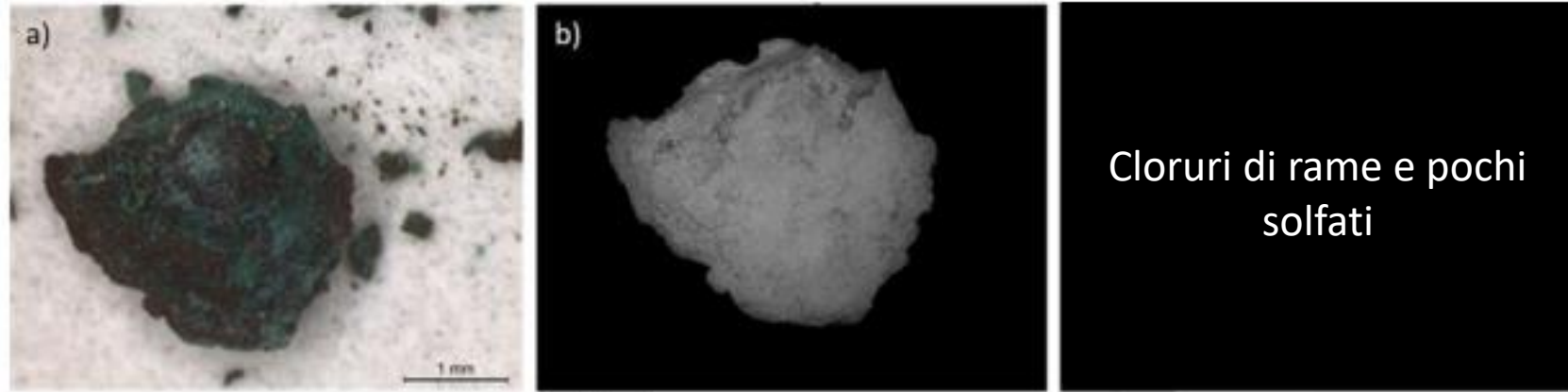
Cu K α 1



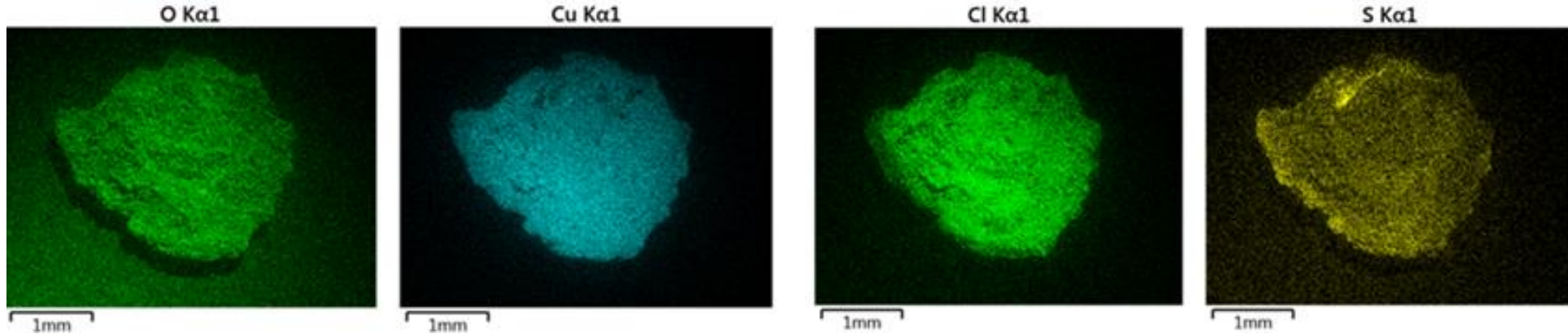
Cl K α 1



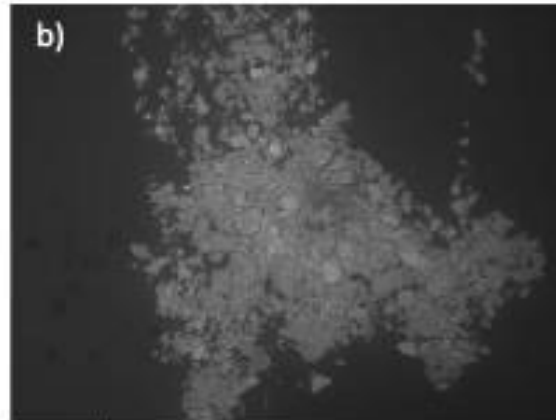
Analisi SEM-EDS di prodotti di degrado



prodotti di
corrosione
color verde
smeraldo

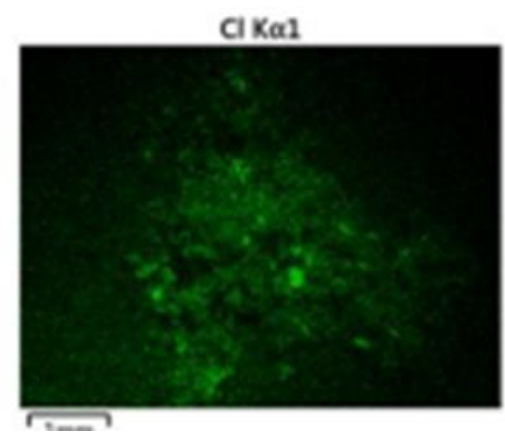
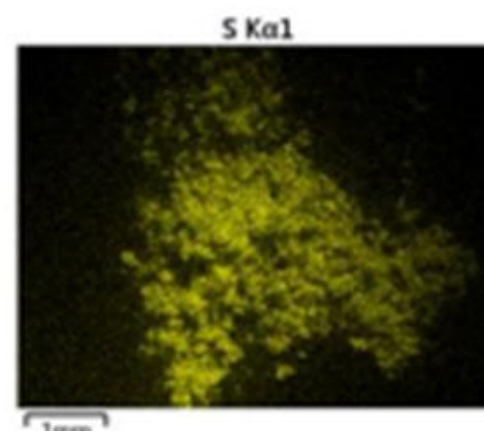
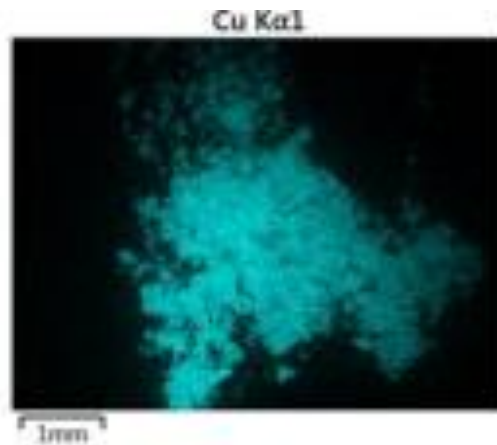
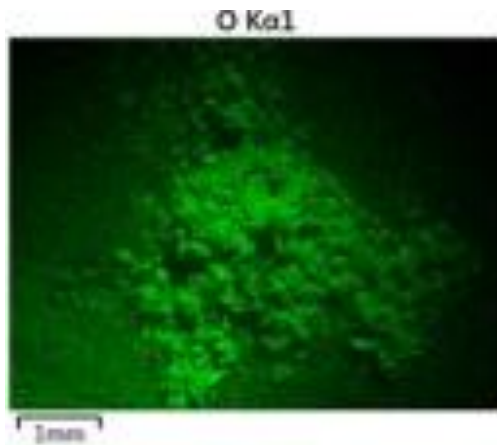


Analisi SEM-EDS di prodotti di degrado



Presenza principalmente
di solfati di rame e pochi
cloruri

patina verde chiaro





in Diffrazione dei raggi X (XRD) Caratterizzazione dei prodotti di corrosione

COLORE	MORFOLOGIA	DESCRIZIONE	FOTO	RISULTATO
		Prodotto di forma circolare presente in varie aree a singoli spot. Formato da una base di prodotti verdi sormontati da concrezioni cristalline.		Gesso; Antlerite; Atacamite.
		Prodotto di forma circolare presente in gruppi su alcune (poche) aree dell'opera. Rugosità e color verde smeraldo		Cuprite; Atacamite.
		Prodotti uniformi dall'aspetto omogeneo presente su varie aree dell'opera disegnando striature verticali. Colore marrone chiaro.		Atacamite; Antlerite; Brochantite
		Patina nera presente sull'opera estesamente. Uniforme e compatta		Zincite; Atacamite; Cuprite
		Prodotto compatto e omogeneo presente principalmente sulla parte superiore dell'opera Colore verde chiaro (mela)		Antlerite Brochantite
		Prodotto presente sull'apice dell'opera (soldato) color azzurro.		Cuprite; Azzurrite
		Prodotto bruno/rosso		Cuprite Tenorite Brochantite
		Strato a contatto con il metallo: patina nera		Atacamite

Risultati campagna di indagini scientifiche

- Caratterizzazione delle leghe;
- Individuazione dei restauri e composizioni delle leghe utilizzate;
- Caratterizzazione dei prodotti di degrado;
- Monitoraggio colorimetrico prima e dopo l'intervento e per monitorare il colore delle superfici nel tempo

Grazie per l'attenzione