



BOLLETTINO DI ARCHEOLOGIA ON LINE

DIREZIONE GENERALE PER LE ANTICHITA'

II, 2011/4

GIUSEPPE GUIDA*

CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE: METALLOGRAFIA E ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO

Contemporaneamente alle problematiche affrontate per la pulitura, il restauro e la protezione della superficie bronzea del manufatto, si sono dovuti anche risolvere i problemi archeometrici e di caratterizzazione tecnologica del manufatto.

Un completo esame diagnostico è una prassi che si sta affermando nel restauro conservativo di opere d'arte di notevole interesse, purtroppo il suo elevato costo ne limita l'uso, con notevoli rischi e restrizioni soprattutto per ciò che riguarda gli aspetti di monitoraggio e di manutenzione dell'opera restaurata.

Un esteso programma d'indagini non ha però solo il fine della conservazione ma anche di una migliore conoscenza dell'opera, sia da un punto di vista della sua consistenza materica che di una precisa identificazione storica.

Tra i diversi approcci nello studio dei metalli antichi, quello con tecniche non invasive è tra i più recenti. Le accresciute potenzialità dei sistemi mobili d'indagine e la possibilità di eseguire esami metallurgici in modo non distruttivo hanno permesso di evidenziare la tecnologia di produzione e di ricostruire le tecniche di fusione usate per un grande manufatto in bronzo.

Infine, un aspetto molto rilevante è la necessità di suddividere le tecniche in quelle che permettono di studiare la superficie e in quelle per la parte interna del metallo. La superficie del manufatto presenta molto frequentemente proprietà diverse da quelle del bulk, in molti casi ciò è voluto ed in altri (specie nei metalli antichi) è dovuto ad alterazioni che si manifestano per effetto della corrosione. Il confronto, tra le proprietà superficiali e interne, è spesso un metodo molto efficace per individuare le tecnologie di produzione del metallo e del manufatto nel suo insieme.

Ultima importante considerazione riguarda la presenza di microstrutture e disomogeneità nei metalli antichi, dovute in molti casi all'impiego di tecniche di produzione (selezione del minerale, fusione e trattamento finale del metallo) primitive o imperfette. Tali inclusioni possono provenire o da residui delle materie prime utilizzate o da segregazione di uno dei costituenti la lega. Lo studio di tali microstrutture ha un ruolo molto importante nella diagnostica, sicuramente più di quanto lo hanno nella moderna ricerca metallurgica.

Una delle tecniche più impiegate in tali indagini è la metallografia.

ANALISI METALLOGRAFICA

La metallografia è quel settore della metallurgia che studia la struttura cristallina dei metalli e delle leghe in funzione dei trattamenti termici e meccanici subiti. Studia inoltre le alterazioni strutturali e i fenomeni corrosivi che un manufatto può aver subito per effetto dell'esposizione ai differenti ambienti (atmosfera, interrimento, immersione in acqua, ecc).

Con l'esame metallografico è possibile rilevare i grani cristallini e la loro uniformità, il grado d'incrudimento e di ricristallizzazione, la presenza di determinate fasi, riprecipitazioni, cricche, porosità, inclusioni e l'entità dei fenomeni corrosivi.

Per l'osservazione dei campioni al microscopio metallografico, questi si devono preparare in modo da presentare la superficie in esame perfettamente piana, liscia e speculare. Dopo averli inglobati in resina transottica e lucidati, i campioni possono essere osservati al microscopio metallografico e successivamente trattati con particolari reattivi chimici per evidenziare i grani cristallini, le fasi e le altre particolarità strutturali.

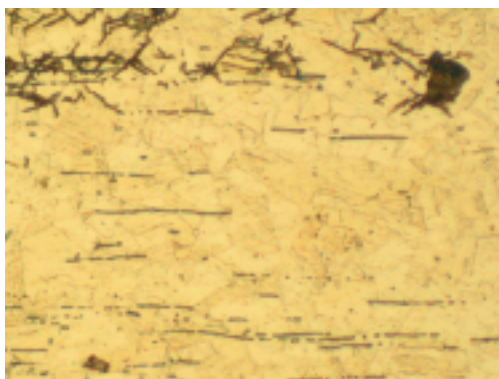
Sono stati prelevati quattro piccoli campioni in altrettante aree caratteristiche:

- n. 1: Interno Ansa A – Bava di fusione
- n. 2: Ansa B – lamina su innesto serpente lato A
- n. 3: Lamina corpo del vaso dal frammento n.18
- n. 4: Ansa A – lamina su innesto serpente lato A

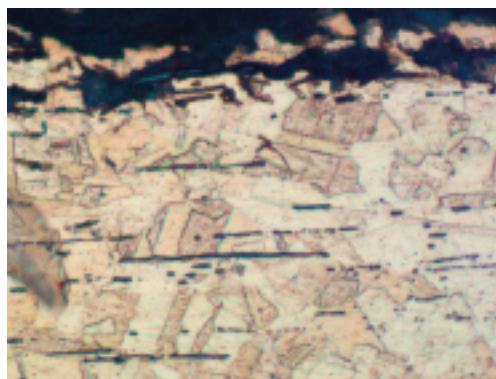
I risultati dello studio metallografico dei tre campioni di lamina prelevati rispettivamente nell'ansa B (*fig. 1*), nel corpo del vaso dal frammento 18 (*fig. 2*,) e nell'ansa A (*fig. 3*) mostrano una microstruttura cristallina costituita da microcristalli poligonali con presenza di geminati. Tale struttura microcristallina indica una lavorazione sia termica che meccanica (riscaldamento e successiva martellatura). Tutti i campioni presentano una superficie molto corrosa; tale corrosione penetra in profondità ed è di tipo inter-intracristallina che nel caso delle due lamine (ansa B ed ansa A) hanno quasi totalmente mineralizzato il metallo. Sono sempre presenti globuli di piombo di dimensioni variabili, allungati, schiacciati e paralleli alla superficie (effetti dovuti alle fasi di martellatura) come chiaramente visibile nelle figure. I globuli di piombo sono dovuti alla segregazione di tale elemento durante la fase di raffreddamento della lega. Essi, come anche le altre inclusioni, sono un grave problema nell'analisi delle leghe che, se non eseguite con metodi microanalitici, spesso producono risultati poco riproducibili e comunque fluttuanti.

Il campione prelevato dall'interno dell'ansa A è una bava di fusione e presenta una microstruttura cristallina costituita da una matrice tendente al poligonale. Il campione presenta una superficie molto corrosa; tale corrosione penetra in profondità ed è di tipo inter-intracristallina (*figg. 4-5*).

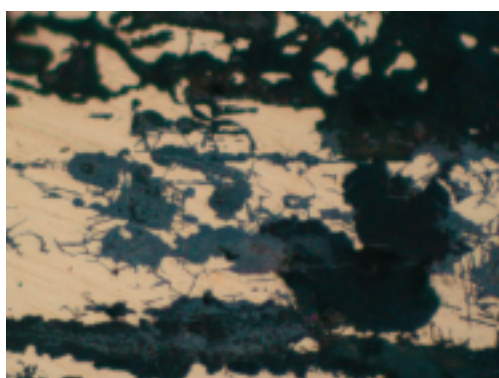
Sono sempre presenti globuli di piombo di dimensioni variabili e tracce della fase $\alpha+\delta$. La fase (alfa + delta) è legata alla presenza di stagno nelle leghe. Con tenori di Sn superiori a 12 % nelle leghe si formano fasi diverse. Fino al 12 % nel bronzo c'è la fase alfa, malleabile e duttile, quindi facilmente lavorabile meccanicamente. Sopra il 12% all'interno della struttura si forma la fase (alfa + delta), molto dura ma fragile sotto martellatura e che rende la lavorazione difficoltosa.



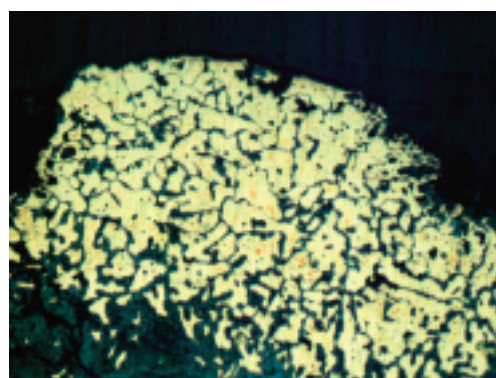
1. IMMAGINE DEL CAMPIONE METALLOGRAFICO N. 2 PRELEVATO DALLA ANSA B (INGR. MICR. 500X)



2. IMMAGINE DEL CAMPIONE METALLOGRAFICO N. 3 PRELEVATO DAL CORPO DEL VASO (INGR. MICR. 500X)



3. IMMAGINE DEL CAMPIONE METALLOGRAFICO N. 4 PRELEVATO DALLA ANSA A (INGR. MICR. 500X)



4. IMMAGINE DEL CAMPIONE METALLOGRAFICO N. 1 PRELEVATO DALL'INTERNO ANSA A (INGR. MICR. 50X)

La ragione della scelta di usare alti tenori di stagno è probabilmente quella di ottenere un bronzo di colore molto dorato.

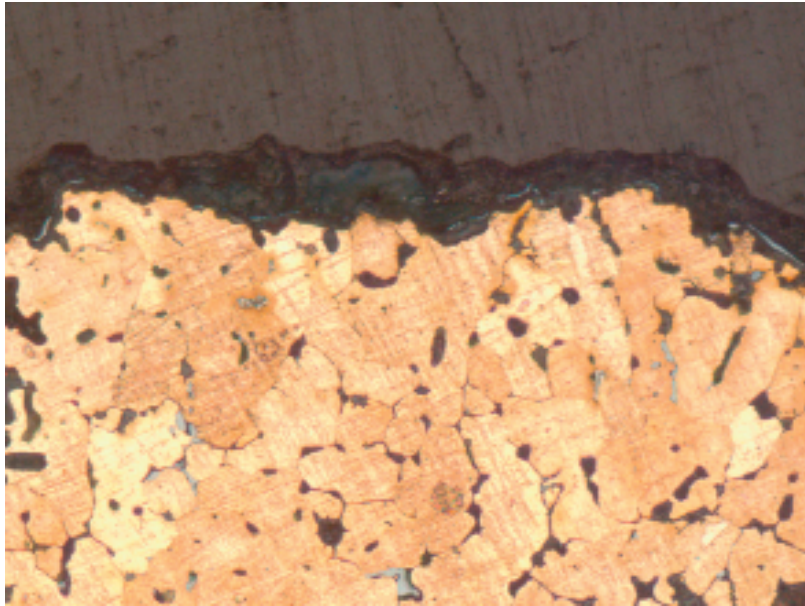
MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Fra le metodiche di indagine più ampiamente utilizzate, una delle più utili e versatili è la microscopia elettronica a scansione abbinata alla microanalisi chimica a dispersione di energia (SEM-EDS).

Le tecniche SEM-EDS sono, infatti, largamente utilizzate sia con finalità conoscitive nel tentativo di rispondere a problematiche di interesse storico ed archeologico, sia con finalità conservative per l'ottimizzazione di materiali e metodi da utilizzare per la stabilizzazione chimico-fisico-strutturale di un manufatto antico soggetto a fenomeni di degrado.

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è basato sull'utilizzo di onde elettroniche, anziché luminose come nel microscopio ottico. Il SEM è in grado di fornire immagini con ingrandimenti molto elevati, caratterizzate da un elevato grado di definizione e che richiamano la loro forma tridimensionale. L'immagine è formata dagli elettroni secondari, emessi punto per punto dalla superficie del campione che è colpito da un sottilissimo fascio di elettroni (primari).

È necessario perché avvenga l'emissione secondaria che la superficie del campione sia elettricamente conduttiva. L'emissione secondaria della superficie colpita da elettroni accelerati può consistere sia di elettroni (secondari) responsabili della formazione dell'immagine, sia di elettroni retrodiffusi che forniscono un'immagine dipendente dalla composizione elementare del campione.



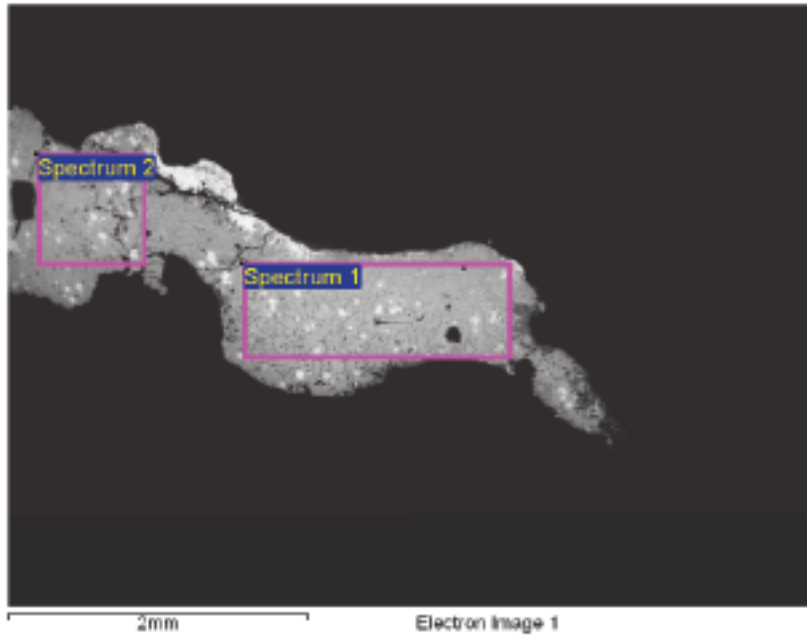
5. IMMAGINE DEL CAMPIONE METALLOGRAFICO N. 1 PRELEVATO DALL'INTERNO ANSA A (INGR. MICR. 100X)

Il sistema SEM-EDS combina le informazioni morfologiche offerte dal microscopio elettronico a scansione con le informazioni qualitative e semiquantitative offerte dai raggi-X (tecnica EDXRF) direttamente sulla sezione. In questo modo è possibile osservare la distribuzione degli elementi presenti.

ANALISI DEI RISULTATI

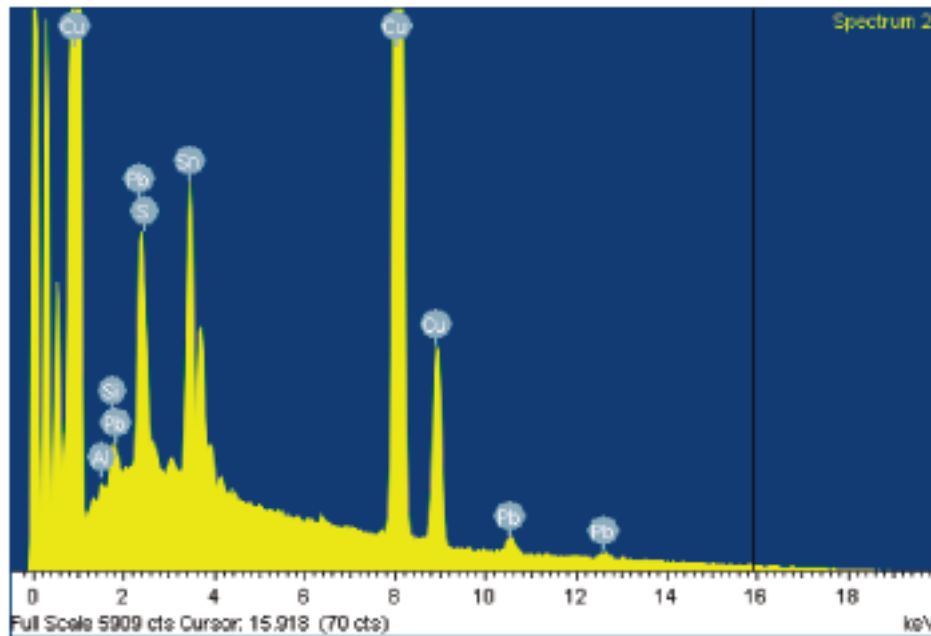
I campioni analizzati risultano, come già detto, molto mineralizzati (corrosione estesa e che penetra in profondità di tipo intra e intercristallina) per cui i valori analitici ottenuti dipendono da questa condizione e danno delle informazioni di tipo semiquantitativo. Il campione 1 mostra una elevata quantità di stagno (intorno al 12%) con un tenore di piombo intorno al 7% anche i campioni 3 e 4 (lamina del recipiente) sono fusi con una lega rame-stagno-piombo (anche in questo caso con un elevato tenore di Sn). Sono visibili i grani tondeggianti di piombo e la fase ($\alpha+\delta$) (campione 1) e le inclusioni di solfuro (campione 3).

Di seguito vengono riportate le analisi eseguite sui campioni già sottoposti all'analisi metallografica.

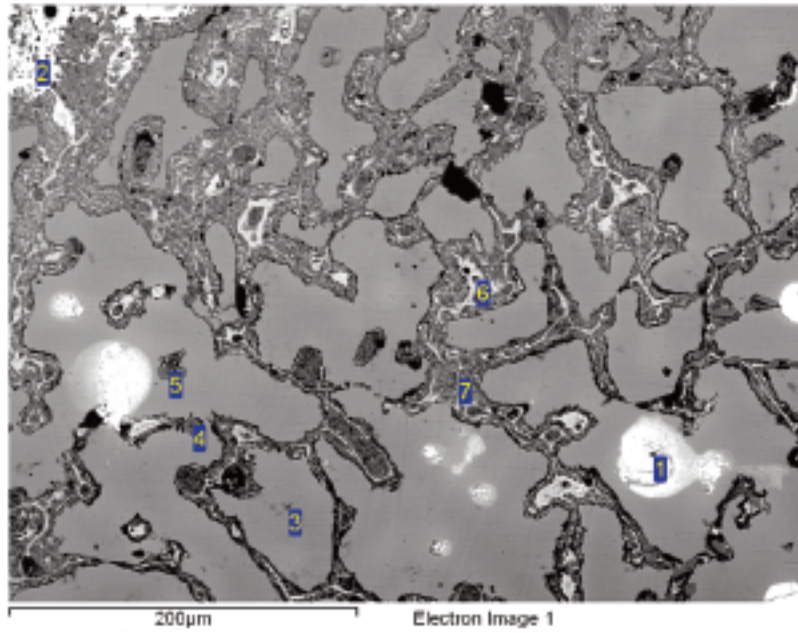


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	Al	Si	S	Cu	Sn	Pb	Total
Spectrum 1	Yes	0.32	0.59	0.31	79.48	11.71	7.58	100.00
Spectrum 2	Yes	0.20	0.48	0.29	81.88	10.00	7.14	100.00
Mean		0.26	0.54	0.30	80.68	10.86	7.36	100.00
Std. deviation		0.09	0.08	0.01	1.70	1.21	0.31	
Max.		0.32	0.59	0.31	81.88	11.71	7.58	
Min.		0.20	0.48	0.29	79.48	10.00	7.14	

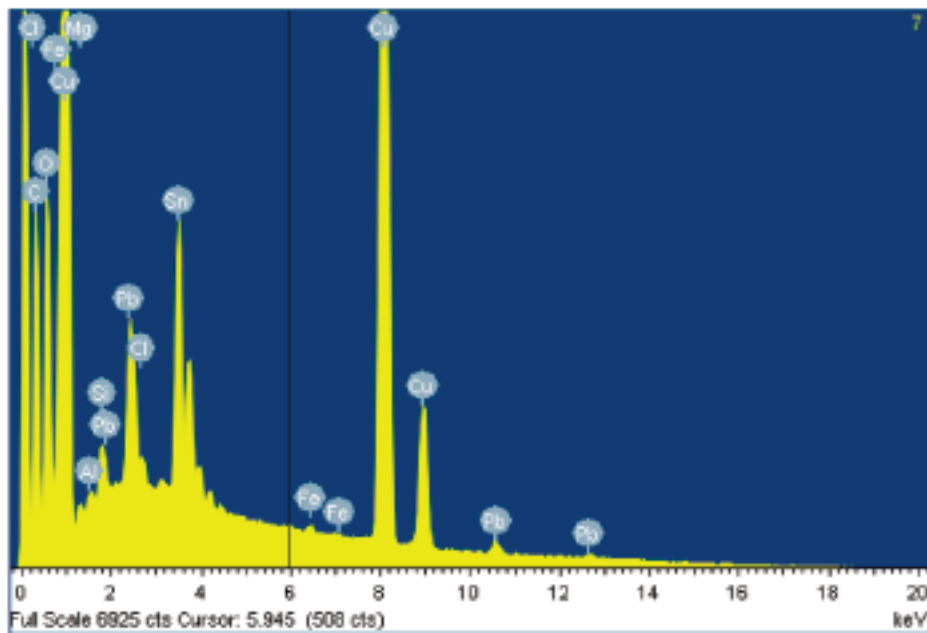


CRATERE DA TREBENIŠTE: INTERNO ANSA A (BAVA DI FUSIONE) (68X)

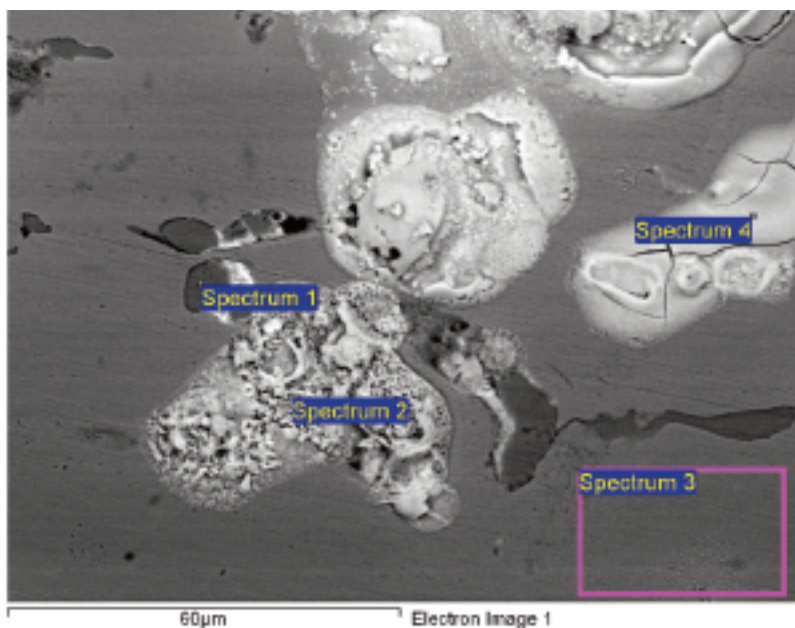


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Fe	Cu	Sn	Pb	Total
1	Yes	20.30	12.52			0.20				23.59	3.19	40.19	100.00
2	Yes	20.55	15.22		0.15	0.32				26.18	7.78	29.80	100.00
3	Yes	21.95	3.86			0.24				67.29	4.93	1.72	100.00
4	Yes	25.24	4.23			0.22	7.92			56.76	3.06	2.57	100.00
5	Yes	25.05	4.49			0.23	7.91			56.39	3.03	2.90	100.00
6	Yes	16.25	17.54	0.15		0.31	0.17	0.86	0.30	28.79	23.38	12.25	100.00
7	Yes	20.45	12.71	0.40	0.15	0.52		0.27	0.14	53.64	7.49	4.24	100.00
Max.		25.24	17.54	0.40	0.15	0.52	7.92	0.86	0.30	67.29	23.38	40.19	
Mfn.		16.25	3.86	0.15	0.15	0.20	0.17	0.27	0.14	23.59	3.03	1.72	

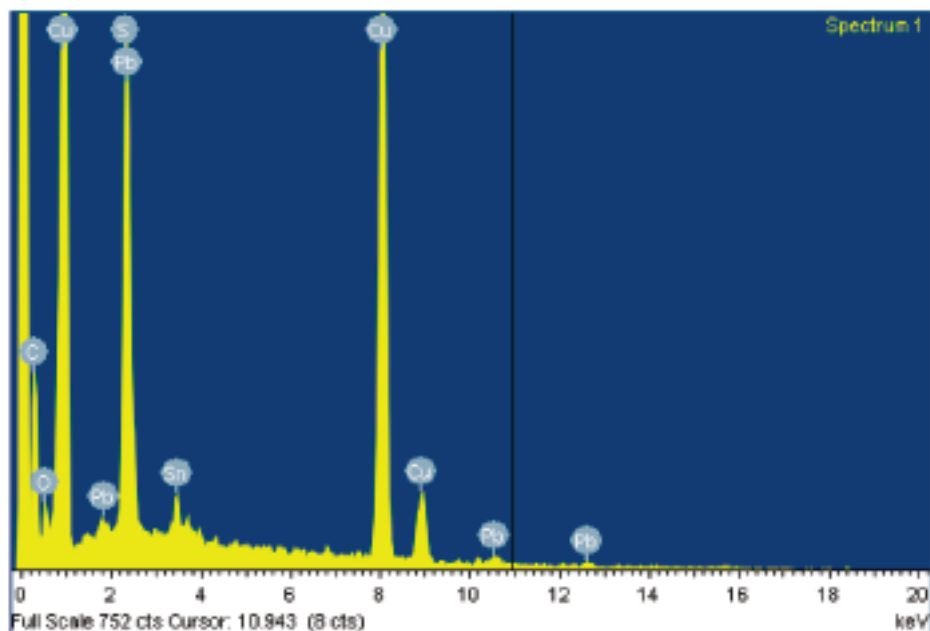


CRATERE DA TREBENIŠTE: INTERNO ANSA A (BAVA DI FUSIONE) (800X)

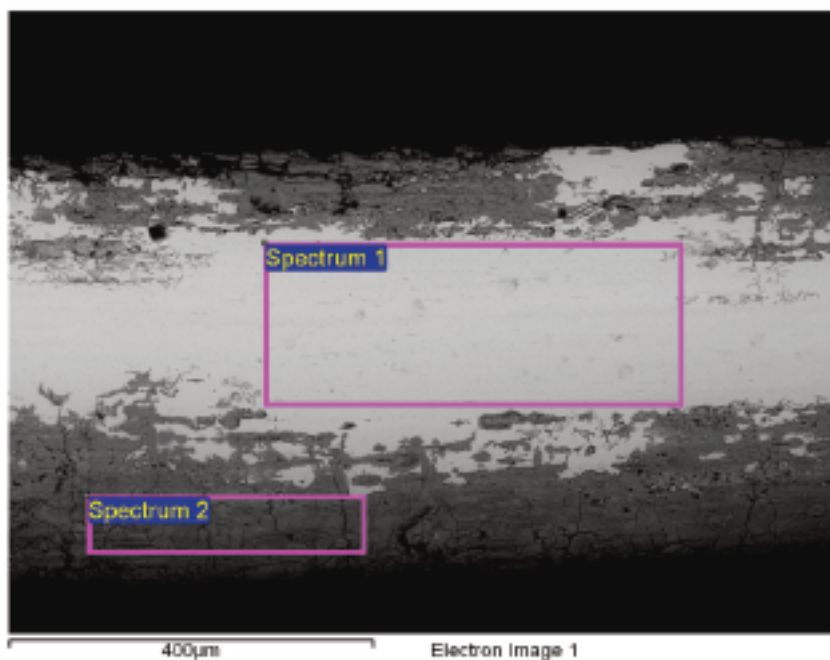


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	S	Ca	Sn	Pb	Total
Spectrum 1	Yes	28.89	2.62	7.61	54.19	2.10	4.60	100.00
Spectrum 2	Yes	22.78	10.54		35.65	3.16	27.86	100.00
Spectrum 3	Yes				87.36	7.40	5.24	100.00
Spectrum 4	Yes	23.27	7.01		28.98	1.90	38.85	100.00
Max.		28.89	10.54	7.61	87.36	7.40	38.85	
Min.		22.78	2.62	7.61	28.98	1.90	4.60	

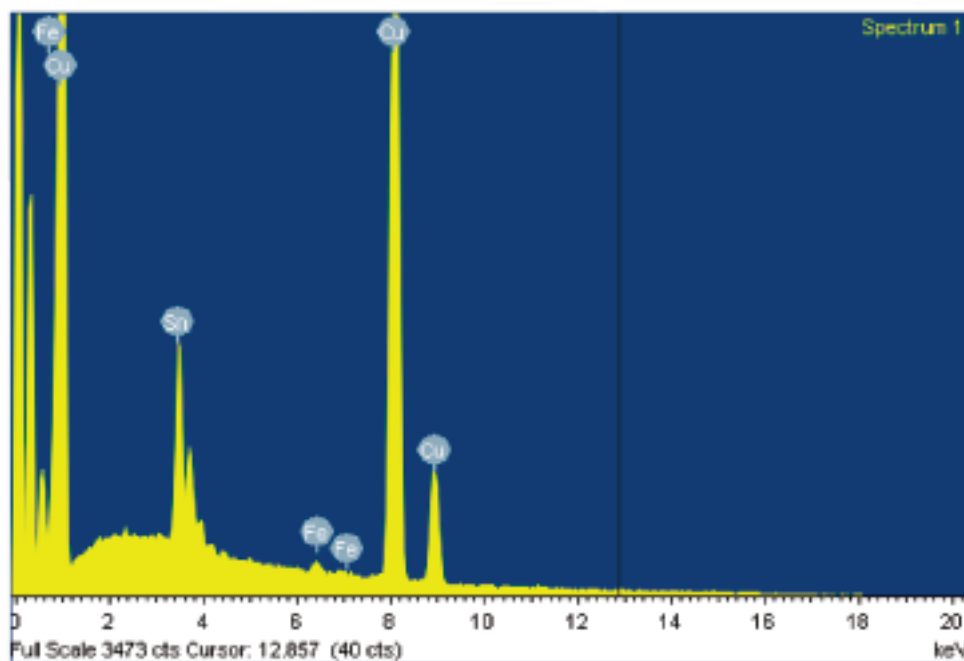


CRATERE DA TREBENIŠTE: INTERNO ANSA A (BAVA DI FUSIONE) (3000X)

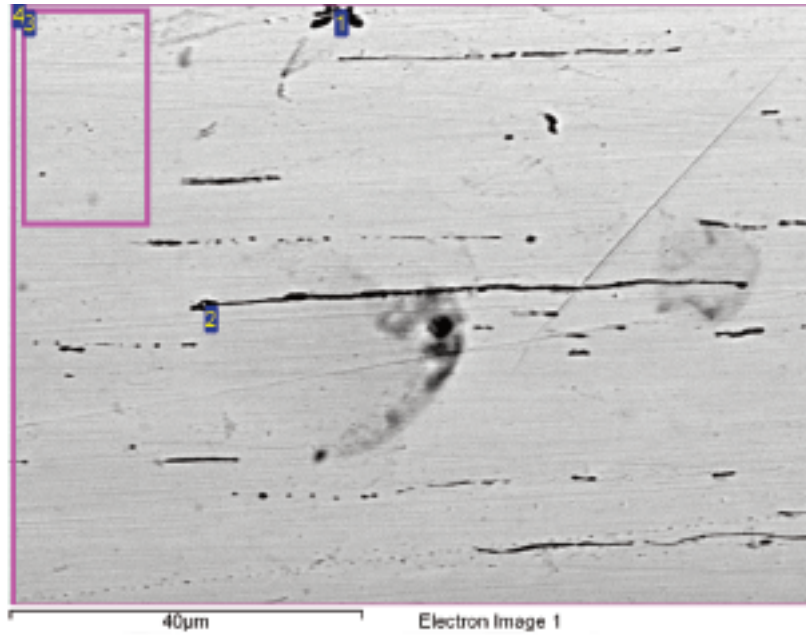


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Si	P	Cl	Fe	Cu	Sn	Total
Spectrum 1	Yes						0.49	87.64	11.87	100.00
Spectrum 2	Yes	24.63	33.29	0.98	0.96	0.24	0.55	20.75	18.61	100.00
Max.		24.63	33.29	0.98	0.96	0.24	0.55	87.64	18.61	
Min.		24.63	33.29	0.98	0.96	0.24	0.49	20.75	11.87	

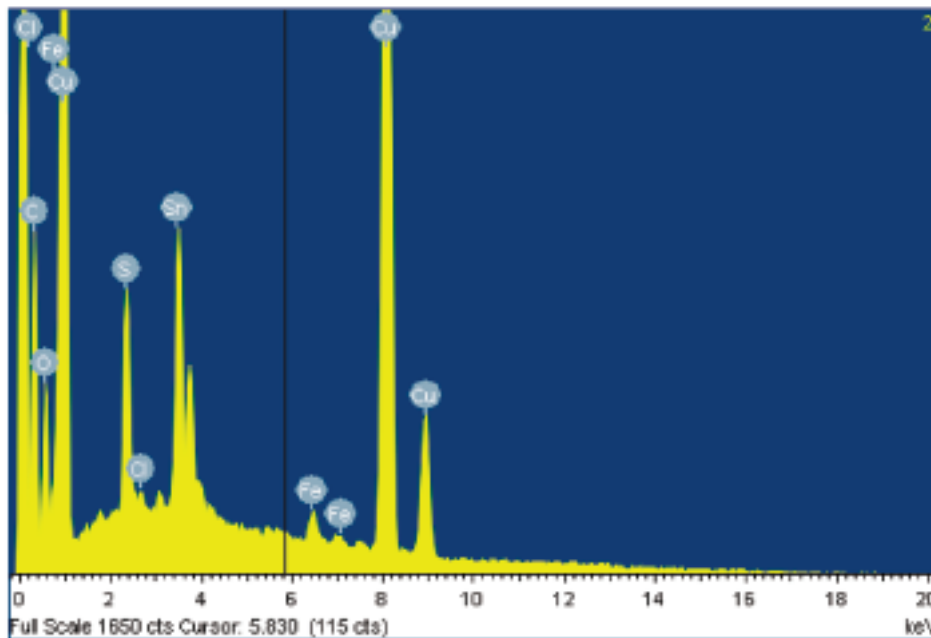


CRATERE DA TREBENIŠTE: LAMINA CORPO DEL VASO DAL FRAMMENTO N° 18 (400X)

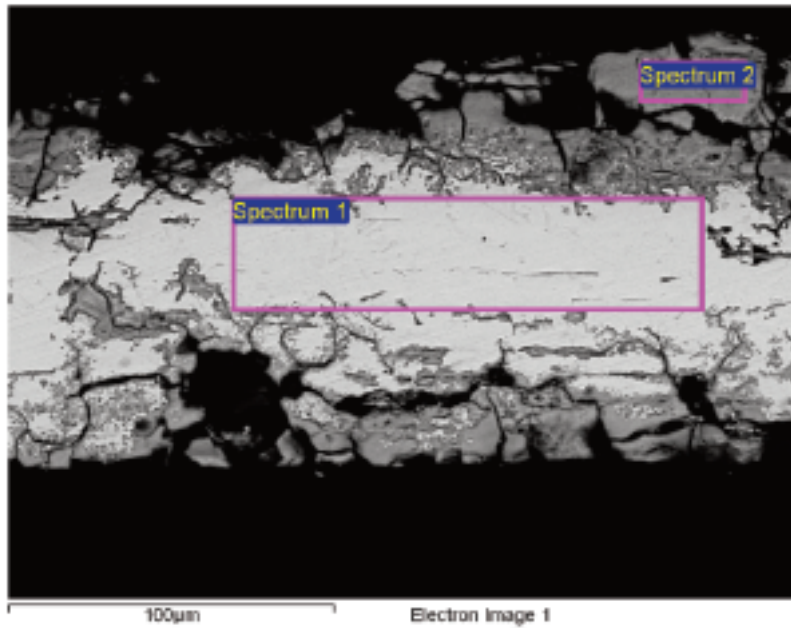


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Si	S	Cl	Fe	Cu	Sn	Total
1	Yes	33.03	9.24	0.21	0.25	0.26	0.23	56.78		100.00
2	Yes	21.08	7.07		2.37	0.20	0.67	60.18	8.43	100.00
3	Yes							89.43	10.57	100.00
4	Yes							88.86	11.14	100.00
Max.		33.03	9.24	0.21	2.37	0.26	0.67	89.43	11.14	
Min.		21.08	7.07	0.21	0.25	0.20	0.23	56.78	8.43	

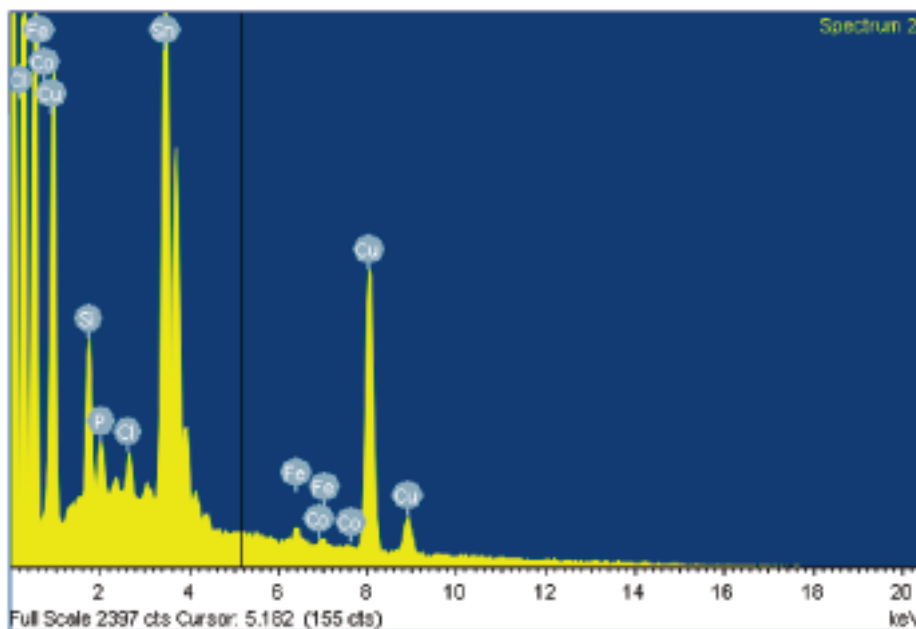


CRATERE DA TREBENIŠTE: LAMINA CORPO DEL VASO DAL FRAMMENTO N° 18 (400X)



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	Si	P	S	Cl	Fe	Co	Cu	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	2.52		0.71				75.00	21.76	100.00
Spectrum 2	Yes	4.48	1.94		1.28	0.98	0.65	36.98	53.70	100.00
Max.		4.48	1.94	0.71	1.28	0.98	0.65	75.00	53.70	
Min.		2.52	1.94	0.71	1.28	0.98	0.65	36.98	21.76	



CRATERE DA TREBENIŠTE: LAMINA LAMINA SU INNESTO DEL SERPENTE LATO A (1500X)

* Istituto Superiore per la Conservazione e il Restauro
giuseppe.guida-01@beniculturali.it