

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Bronzi e bronzi dorati esposti all'azione della pioggia: corrosione ed inibizione

Candidato:

Serena Bassini

Relatore:

Prof.essa Carla Martini

Correlatori:

Dott.essa Elena Bernardi

Dott. Iuri Boromei

Dott.essa Cristina Chiavari

Dott.essa Benina Lenza

II Sessione

Anno Accademico 2011/2012

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE E SCOPO	5
2. BRONZO E BRONZO QUATERNARIO	9
2.1 Generalità	9
2.2 Diagramma di stato Cu-Sn	12
2.3 Morfologia	15
2.4 Microstruttura e segregazioni	16
2.5 Bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb	18
2.6 Lavorazione plastica e trattamenti termici dei bronzi e delle leghe di rame	19
3. DORATURA	21
3.1 Generalità e tipologie di doratura	21
3.2 Doratura a fuoco o all'amalgama di mercurio	23
4. BRONZO QUATERNARIO DORATO A FUOCO: IL CASO DELLA PORTA DEL PARADISO (BATTISTERO DI FIRENZE)	27
4.1 Le Porte del Battistero di Firenze	27
4.2 Metodologia di esecuzione delle formelle della Porta Est	29
4.3 Metallografia e composizione delle Porte	30
4.4 La doratura della Porta Est	33
5. CORROSIONE ATMOSFERICA DEL BRONZO E DEL BRONZO DORATO	35
5.1 Corrosione atmosferica delle leghe di rame	35
5.2 Corrosione atmosferica del bronzo quaternario	39
5.3 Corrosione atmosferica del bronzo dorato	46
6. METODI DI PROTEZIONE PER BRONZI ESPOSTI ALL'APERTO	49
7. MATERIALI E METODI	59
7.1 Studio di casi reali: caratterizzazione dei prodotti di corrosione delle statue del Popolano e del Garibaldi di Bologna	59
7.1.1 <i>Caso 1: Statua del Popolano</i>	59
7.1.2 <i>Caso 2: Statua del Garibaldi</i>	59

7.2 Influenza dell'inibitore PropS-SH sulla resistenza alla corrosione del bronzo quaternario in condizioni che simulano l'esposizione alla pioggia battente (<i>dropping test</i>)	61
7.2.1 <u>Bronzo OPD</u>	61
7.2.2 <u>Pioggia Acida</u>	63
7.2.3 <u>Prepatinazione</u>	64
7.2.4 <u>Inibizione con PropS-SH</u>	67
7.2.5 <u>Invecchiamento post-Inibizione</u>	68
7.3 Invecchiamento accelerato di bronzi dorati non inibiti: influenza della geometria di esposizione (<i>Dropping e Wet&dry test</i>)	69
7.3.1 <u>Bronzo OPD dorato</u>	69
7.3.2 <u>Analisi del bronzo dorato tal quale</u>	70
7.3.3 <u>Invecchiamento accelerato del bronzo dorato</u>	72
7.3.3.1 <u>Dropping test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia battente)</u>	72
7.3.3.2 <u>Wet&dry test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia stagnante)</u>	73
8. RISULTATI	75
8.1 Studio di casi reale: caratterizzazione dei prodotti di corrosione delle statue del Popolano e confronto con la statua del Garibaldi di Bologna	75
8.1.1 <u>Caso 1: caratterizzazione delle patine del Popolano</u>	75
8.1.2 <u>Caso 2: caratterizzazione delle patine del Garibaldi</u>	80
8.1.3 <u>Confronto delle patine del Popolano e del Garibaldi</u>	83
8.2 Influenza dell'inibitore PropS-SH sulla resistenza alla corrosione del bronzo quaternario in condizioni che simulano l'esposizione a pioggia battente (<i>dropping test</i>)	85
8.2.1 <u>Prepatinazione</u>	85
8.2.2 <u>Inibizione</u>	93
8.2.3 <u>Invecchiamento</u>	96
8.2.4 <u>Confronto dell'efficienza di inibizione del PropS-SH nelle modalità di invecchiamento accelerato dropping e wet&dry test</u>	110

8.3 Invecchiamento accelerato di bronzi dorati non inibiti: influenza della geometria di esposizione (<i>Dropping</i> e <i>Wet&dry tests</i>)	112
8.3.1 <u><i>Analisi del bronzo dorato tal quale</i></u>	112
8.3.1.1 <u><i>Analisi della lega bronzea</i></u>	112
8.3.1.2 <u><i>Analisi della doratura</i></u>	115
8.3.2 <u><i>Invecchiamento del bronzo dorato</i></u>	118
8.3.2.1 <u><i>Dropping test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia battente)</i></u>	120
8.3.2.2 <u><i>Wet&dry test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia stagnante)</i></u>	126
9. CONCLUSIONI	133
10. BIBLIOGRAFIA	135
RINGRAZIAMENTI	145
APPENDICE: SPETTRI μ-RAMAN	147

1. INTRODUZIONE E SCOPO

I bronzi esposti all'atmosfera si corrodono naturalmente formando uno strato di prodotti di alterazione comunemente chiamato "patina", che offre una parziale protezione del substrato metallico [1-6]. Negli ultimi decenni, a seguito dell'aumento dell'acidità e degli inquinanti nelle deposizioni umide, il fenomeno della corrosione atmosferica è accelerato e la stabilità della patina risulta compromessa [7,8,9]. Per questo motivo, è divenuto fondamentale indagare i meccanismi della corrosione dei bronzi esposti all'aperto e individuare eventuali strategie di conservazione di tali manufatti.

La corrosione del bronzo è stata frequentemente assimilata alla corrosione del rame, presupposto secondo cui la patina del bronzo risulta simile in morfologia e composizione a quella del rame esposto all'atmosfera. Tuttavia, studi recenti hanno indicato che gli elementi di lega comunemente presenti nei bronzi quaternari esposti all'aperto (Sn, Zn e Pb) hanno un ruolo specifico nel fenomeno corrosivo, determinando la morfologia e la composizione tipica della patina del bronzo [8,9]. Tra questi elementi, lo stagno, in particolare, sembra essere determinante nella formazione della patina, grazie alla formazione di prodotti insolubili che si accumulano nella zona superficiale [6,8,9].

I parametri che influenzano la formazione della patina del bronzo sono molteplici. Tra questi, la geometria di esposizione della patina rispetto al fenomeno delle precipitazioni atmosferiche è determinante nello sviluppo della patina [1,6,9,10]. Si distinguono, infatti, aree esposte alla pioggia battente, sottoposte all'azione meccanica e liscivante delle precipitazioni, da aree riparate, sulle quali si vengono a formare strati acquosi stagnanti [1,6,9,10]. In corrispondenza delle aree sottoposte alla pioggia battente, oltre al processo elettrochimico di corrosione, si verifica il fenomeno del dilavamento (*runoff*) che è di natura sia chimica che meccanica [1,6,9].

In virtù di questo, le patine che si formano in zone esposte e in zone riparate mostrano caratteristiche morfologiche e composizionali differenti, in quanto sulle prime prevale la perdita di materiale (es. decuprificazione) mentre sulle seconde prevale l'accumulo di composti di corrosione [1,6,9,10].

I bronzi dorati costituiscono un caso particolare, in quanto il fenomeno di corrosione del bronzo è ulteriormente stimolato dal contatto galvanico rame-oro [11-15]. Essendo lo

strato d'oro poroso e discontinuo, esso lascia infatti penetrare le deposizioni umide dando il via alla crescita di prodotti di corrosione all'interfaccia bronzo-oro [11-15]. La progressiva destabilizzazione della patina all'interfaccia riduce la stabilità dello strato d'oro, dando luogo a fenomeni di sollevamento (*blistering*) e distacco [11-15].

Sulla base di queste considerazioni, l'attività di ricerca nell'ambito della corrosione del bronzo si è recentemente focalizzata sullo studio di inibitori di corrosione efficaci e non tossici da applicare su superfici già corrose [16]. La necessità di applicare inibitori su superfici già corrose piuttosto che su metallo nudo è motivata dal fatto che la patina costituisce il supporto reale nelle condizioni di impiego dell'inibitore (che viene solitamente applicato *in situ* sul manufatto corroso e sottoposto a trattamenti di pulitura che non arrivano ad esporre il metallo nudo). Attualmente, l'inibitore più impiegato nelle procedure di conservazione è il benzotriazolo (BTA), la cui efficienza di inibizione è alta nei confronti del rame ma non altrettanto nei confronti del bronzo, specie se patinato, a causa della sua scarsa reattività con il piombo e lo stagno presenti nella lega [16]. Inoltre, il BTA ha effetti tossici sull'ambiente e sugli animali ed è considerato sospetto cancerogeno per l'uomo. Per questi motivi, numerose sono le ricerche atte a identificare inibitori non tossici alternativi al BTA [17-19], in grado di proteggere adeguatamente i bronzi esposti all'aperto [16].

Il presente lavoro di tesi, svolto nell'ambito del Progetto PRIN-09 ("Metodi Innovativi per la Conservazione Dei Bronzi Dorati", Coord. Prof. C. Monticelli, Università di Ferrara) è quindi stato organizzato in tre parti principali: in prima analisi, è stato effettuato uno studio preliminare di patine reali prelevate da bronzi esposti all'aperto, al fine di verificare l'ipotesi che diverse geometrie di esposizione generano patine differenti nella morfologia e nella composizione sulla superficie della lega. In particolare, è stata posta l'attenzione sullo Sn, il quale esibisce un differente comportamento in aree esposte o riparate dalla pioggia battente.

Successivamente quindi, mediante una prova di invecchiamento accelerato che riproduce l'azione della pioggia battente (*dropping test*) è stata quindi studiata l'efficienza dell'inibitore PropS-SH (3-mercapto-propil-trimetossi-silano), il quale, da recenti studi elettrochimici [16,20-22], si è dimostrato un valido sostituto del BTA nell'inibizione della corrosione dei bronzi e tra i primi candidati nello studio dell'inibizione della corrosione nei bronzi dorati. Lo studio è stato effettuato impiegando il *dropping test* sia

per la pre-patinazione (in modo da produrre un substrato rappresentativo di quello su cui si applica l'inibitore) che per l'esposizione vera e propria. I risultati ottenuti sono stati poi confrontati con quelli ottenuti in un lavoro precedente [23], in cui è stata studiata l'efficienza dello stesso inibitore in condizioni che simulano invece l'azione della pioggia stagnante.

Infine, sono stati condotti studi preliminari sulla corrosione di campioni di bronzo dorato mediante invecchiamento accelerato in condizioni che simulano sia la pioggia battente che quella stagnante (*wet&dry test*). Facendo riferimento alla 'Porta del Paradiso' del Battistero di Firenze come caso di indagine, è stata sottoposta all'invecchiamento una lega che riproduce quella della Porta sia in termini di composizione/microstruttura del bronzo che nella tipologia della doratura (a mercurio [11-15]). I risultati così ottenuti permetteranno di fare maggior chiarezza sui meccanismi di degrado dei manufatti in bronzo dorato in vista dello sviluppo di metodologie di conservazione.

1. BRONZO E BRONZO QUATERNARIO

2.1 Generalità

Comunemente con il termine bronzo si indica una lega di rame e stagno con rapporto in peso 90-80/10-20 anche se la composizione può variare notevolmente [24]. Alla vista un bronzo appena sottoposto a pulizia meccanica si presenta di colore rosa-salmone; tuttavia comunemente si trova di colore nero-verdastro a seguito di fenomeni superficiali ossidativi che dipendono da diversi fattori tra cui le condizioni di esposizione all'ambiente (clima, posizione, livelli di inquinamento) ed eventuali trattamenti manutentivi e protettivi della superficie [1-5].

L'aggiunta dello stagno migliora notevolmente le proprietà del rame aumentandone la durezza, le proprietà elastiche, la resistenza all'usura e la resistenza alla corrosione [24]; essendo inoltre più basso fondente del rame, lo stagno riduce la temperatura di fusione della lega e ne facilita la colabilità.

Tuttavia i bronzi costituiti soltanto da rame e da stagno sono oggi impiegati raramente e di conseguenza, con il termine bronzo, si è ormai solito intendere una lega composta da rame come elemento predominante e un altro metallo, dove l'elemento aggiuntivo può essere lo stagno o/e un altro elemento ottenendo così leghe diverse con proprietà specifiche [25].

Il campo di applicazione dei bronzi e delle leghe di rame è oggi vasto e va dalla meccanica fino al campo artistico ed architettonico. Il suo largo impiego è dovuto alle numerose proprietà delle leghe di rame che presentano buona tenacità, duttilità e resistenza alla fatica, elevata resistenza alla corrosione (soprattutto in acqua di mare) ed elevata conducibilità elettrica e termica, trovando così numerose applicazioni nel campo dell'ingegneria navale, elettrica, negli scambiatori di calore e nella statuaria [24,26].

Gli elementi addizionati alle leghe a base di bronzo che ne migliorano le proprietà chimico-fisiche sono [24]:

- il piombo: migliora la colabilità e la lavorabilità della lega alle macchine utensili in virtù della sua insolubilità nella matrice di Cu, ma peggiora le proprietà

- meccaniche resistenziali. In % elevate (> 30%) è impiegato nelle leghe Cu-Sn antifrizione per la produzione di cuscinetti [24];
- lo zinco (ottone): migliora la tenacità e la colabilità [24] e al contempo svolge un ruolo da disossidante in virtù della sua alta affinità per l'ossigeno [26].
 - l'alluminio: aumenta la resistenza meccanica, la durezza e la resistenza alla corrosione. Migliora la fluidità della lega ma la sua solubilità nel rame è limitata [24].
 - il nichel: migliora notevolmente le proprietà meccaniche (durezza e carico di rottura) e la resistenza al *creep* e fornisce ottima resistenza alla corrosione [24].
 - il berillio: aumenta fortemente le proprietà meccaniche per la formazione di un precipitato interdendritico [24].
 - il silicio: migliora la lavorazione a freddo, fornisce grande fluidità alla lega di Cu e aumenta la resistenza alla corrosione. Peggiora la conduttività elettrica [24].
 - il manganese: aumenta la resistenza a caldo e a freddo e la resistenza alla corrosione (in acqua di mare e in presenza di vapore surriscaldato) [24].
 - il fosforo: è aggiunto per migliorare la lavorabilità a freddo ma abbassa notevolmente la conduttività elettrica del rame [24]. Ha anche ruolo disossidante [26].

Per la designazione del rame e delle sue leghe si fa riferimento al sistema a cinque cifre *Unified Numbering System* (UNS), in cui ogni numero indica una composizione specifica della lega [26].

La classificazione fa riferimento a due gruppi di leghe:

- le leghe da lavorazione per deformazione plastica (*wrought alloys*), con designazione numerica da C1XXXX a C7XXXX (tab.2.1), che indicano le leghe che dopo solidificazione sono soggette ad ulteriori operazioni di formatura per deformazione plastica (es. stampaggio, estrusione o forgiatura);
- le leghe in getto (*cast alloys*), con designazione numerica da C8XXXX a C9XXXX (tab.2.2), che indicano i manufatti che vengono realizzati per colata, versando la lega metallica all'interno di uno stampo che riproduce la geometria dell'oggetto da ottenere. Non subiscono, di solito, lavorazioni per deformazione plastica.

Tab.2.1: Designazione UNS per alcune leghe di rame da lavorazione plastica [26].

C10100-C15760	Rame (>99%)
C16200-C19600	Leghe ad alto contenuto di rame (>96%)
C21000-C28000	Ottoni (Cu-Zn)
C31200-C38500	Ottoni di piombo (Cu-Zn-Pb)
C40400-C48600	Ottoni di stagno (Cu-Zn-Sn-Pb)
C50100-C52400	Bronzi al fosforo (Cu-Sn-P)
C53400-C54400	Bronzi al fosforo e piombo (Cu-Sn-Pb-P)
C55180-C55284	Rame al fosforo e leghe rame-argento al fosforo (Cu-P-Ag)
C60800-C64210	Bronzi di alluminio e bronzi alluminio-silicei (Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn)
C64700-C66100	Bronzi di silicio (Cu-Si-Sn)
C66400-C69900	Altre leghe di rame e zinco
C70100-C72950	Cupro-nickel (Cu-Ni-Fe)
C73500-C79800	Alpacche (Cu-Ni-Zn)

Tab.2.2: Designazione UNS per alcune leghe di rame in getto [26].

C80100-C81200	Rame (>99%)
C81400-C82800	Leghe ad alto contenuto di rame (>94%)
C83300-C84800	Ottoni rossi e rossi al piombo (Cu-Zn-Sn-Pb, 75-89% Cu)
C85200-C85800	Ottoni gialli e gialli al piombo (Cu-Zn-Sn-Pb, 57-74% Cu)
C86100-C86800	Bronzi al manganese e bronzi al manganese e piombo (Cu-Zn-Mn-Fe-Pb)
C87300-C87800	Bronzi ed ottoni al silicio (Cu-Zn-Si)
C90200-C94500	Bronzi allo stagno semplici e con piombo (Cu-Sn-Zn-Pb)
C94700-C94900	Bronzi al nickel-stagno (Cu-Ni-Sn-Zn-Pb)
C95200-C95900	Bronzi di alluminio (Cu-Ni-Fe)
C96200-C96800	Cupro-nickel (Cu-Ni-Fe)
C97300-C97800	Alpacche (Cu-Ni-Zn-Pb-Sn)
C98200-C98800	Rame al piombo (Cu-Pb)
C99300-C99750	Miscele di leghe

Le leghe di rame sono spesso utilizzate per la produzione di getti specialmente nei casi in cui sono richieste resistenza all'usura da contatto, lavorabilità a freddo, un buon aspetto estetico e resistenza alla corrosione. Il motivo di tale scelta risiede nel fatto che le leghe del rame hanno l'enorme vantaggio di poter essere immediatamente utilizzate dopo la colata e questo aspetto è valido per qualsiasi composizione della lega, sia per i classici bronzi allo stagno sia per le più moderne leghe di rame-magnesio per impieghi speciali [27].

A differenza delle leghe di rame da fonderia per applicazioni meccaniche, le leghe per fusioni artistiche non hanno avuto normative specifiche per la classificazione, la designazione e l'impiego. Nella scelta e nello studio delle leghe adatte per queste applicazioni, gli aspetti che devono essere presi in considerazione sono numerosi, in particolare quelli che determinano le proprietà di colabilità, lavorabilità e resistenza alla corrosione della lega. Inoltre, le leghe utilizzate per la produzione di manufatti artistici devono soddisfare ulteriori requisiti che riguardano l'aspetto superficiale del getto tra i quali l'assenza di difetti superficiali, la patinabilità e il colore [28].

Per usi artistici, sin dal 1700 cominciano ad essere usate leghe metalliche quaternarie ottenute aggiungendo al rame elementi alliganti come Sn, Zn e Pb. Dal 1900 sono stati introdotti largamente sul mercato i bronzi al silicio rimpiazzando la tradizionale lega quaternaria per le statue in bronzo 85-5-5-5 contenente il 5% di Sn, Pb e Zn. Oggi la maggior parte dei bronzi impiegati per usi industriali ed artistici è una lega rame-silicio in virtù delle ottime proprietà di lavorabilità a caldo e freddo e, soprattutto, per le eccellenti proprietà anticorrosive [29,30].

2.2 Diagramma di Stato Cu-Sn

Il diagramma di stato è uno strumento fondamentale nello studio delle microstrutture di una lega metallica grazie alle numerose informazioni che esso fornisce. Infatti, oltre ad indicare il numero e il tipo di fasi presenti all'interno di una lega, fornisce informazioni molto importanti riguardanti il processo di colata e gli eventuali trattamenti termici subiti ed altri fenomeni legati alle transizioni di stato [31].

Il diagramma di stato binario Cu-Sn è piuttosto complesso soprattutto per quanto riguarda le trasformazioni allo stato solido; è uno dei diagrammi che ha presentato le

maggiori difficoltà nella determinazione sperimentale a causa di fenomeni diffusivi molto lenti per i quali le condizioni di equilibrio si raggiungono con solo con eccezionale difficoltà [32].

Data l'estrema difficoltà nel raggiungere le condizioni di equilibrio, è utile considerare i diagrammi di stato nelle condizioni reali. In fig.2.1 sono riportati i diagrammi a velocità di raffreddamento crescenti: a sinistra il diagramma di equilibrio, al centro il diagramma alle condizioni di ricottura (*annealing*) con raffreddamento lento in forno e a destra il diagramma alle condizioni di colata (*casting*) cioè in condizioni di raffreddamento veloce [25]. I diagrammi mostrano solo la zona con Sn fino al 40% dal momento che dal punto di vista industriale sono impiegate solo leghe con un contenuto fino al 30% [24].

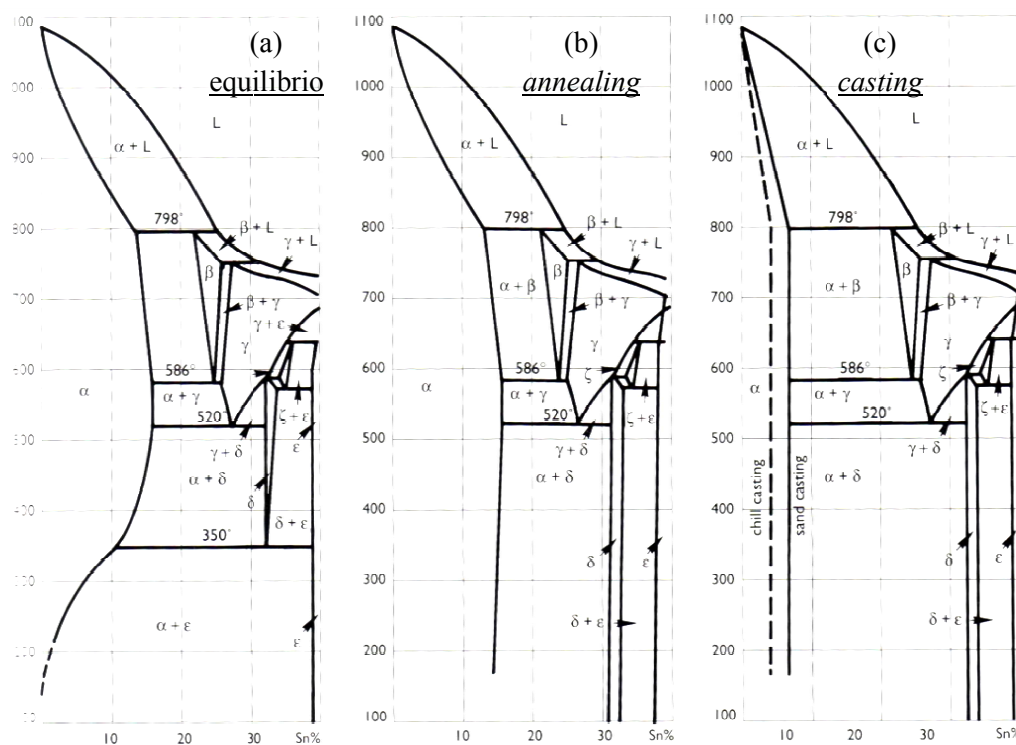


Fig.2.1: Diagramma di stato binario Cu-Sn (a) all'equilibrio; (b) alle condizioni di ricottura e (c) alle condizioni di colata [25].

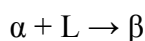
Come si può osservare in fig.2.1a, le leghe a tenore di stagno inferiore al 15,8 % solidificano tra 1084,5°C e 799°C dando luogo alla soluzione solida sostituzionale α (Cu) [32].

Tale soluzione solida α (Cu) mantiene la struttura cubica a facce centrate (FCC) del rame puro [32]: in essa la quantità di atomi di stagno è tale da poter sostituire parte degli atomi di rame nelle loro posizioni reticolari. La concentrazione massima di atomi di stagno che possono entrare nel reticolo del rame per dare origine alla soluzione solida α è definita dal limite di solubilità: una aggiunta di stagno oltre questo limite porta alla formazione di una diversa soluzione solida o di un composto stechiometrico.

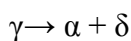
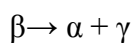
Come indica il diagramma di equilibrio, il limite teorico di solubilità dello stagno nel Cu- α corrisponde al 15,8% a 520°C e mano a mano che la temperatura decresce la solubilità tale limite tende a ridursi fino a azzerarsi a temperatura ambiente [32].

Tuttavia, già a raffreddamenti molto lenti (ricottura) questa forte riduzione di solubilità non si verifica a causa dell'estrema lentezza di diffusione degli atomi di Sn e in pratica il limite di solubilità a temperatura ambiente è intorno al 14%. Nonostante questo, la microstruttura di un bronzo con un tale contenuto di Sn non si presenta quasi mai come unica fase omogenea ma mostra segregazioni riconducibili alla fase eutettoidica $\alpha + \delta$ [25].

Per tenori di stagno superiori al 13,5%, si verifica a 799°C una trasformazione peritettica tra la soluzione solida α (FCC) ed il liquido che porta alla formazione della fase β con reticolo cubico a corpo centrato (CCC):



Continuando con il raffreddamento, la fase β subisce a 586°C una reazione eutettoidica che porta alla formazione di una nuova fase γ la quale a sua volta decompone a 520°C attraverso un'altra trasformazione eutettoidica con formazione della fase δ [32]:



La fase β è una fase metastabile (nel bronzo si può trovare solo se la colata avviene con raffreddamento rapido) e, come la fase α , è duttile e si può lavorare per deformazione plastica. La fase δ invece è un composto intermetallico con formula $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ che aumenta la durezza e la resistenza ad usura ma peggiora la resistenza meccanica e la lavorabilità per deformazione plastica [25].

Passando dal primo all'ultimo diagramma di fig.2.1 (aumentando cioè la velocità di raffreddamento), si osserva che il campo di esistenza della fase α si restringe mentre, al contrario, il campo dell'eutettoide $\alpha + \delta$ si estende [32]. Il diagramma di equilibrio (fig.2.1a) mostra anche la reazione eutettoidica di decomposizione $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$ a 350°C ; tuttavia questa trasformazione è molto lenta e non si verifica nelle condizioni di raffreddamento tipiche del processo di colata. Esaminando infatti i diagrammi *annealing* e *casting* tale variazione di fase non si osserva e i campi di esistenza delle fasi α , $\alpha + \delta$ e δ sono separati da rette perpendicolari all'asse delle concentrazioni [25,32].

Ai fini pratici è quindi possibile trascurare la fase ε considerando i campo $\alpha + \delta$ e δ estesi in basso fino alla temperatura ordinaria [32].

Riassumendo, nella maggior parte dei bronzi a basso tenore di stagno (fino al 15,8%, limite teorico di solubilità) è possibile osservare a temperatura ambiente due tipi di microstrutture [25]:

1. monofasica, con soluzione solida α perfettamente omogenea;
2. bifasica, con soluzione solida α la fase δ ed eutettoide $\alpha + \delta$ (fig.2.2).

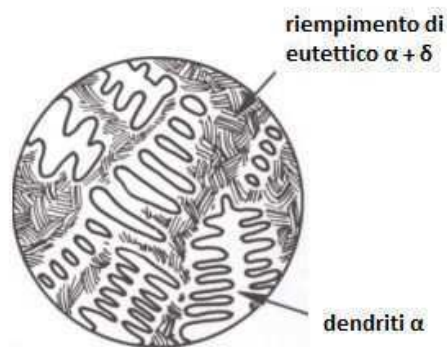


Fig.2.2: Schema di una microstruttura dendritica bifasica $\alpha + \delta$ [25].

2.3 Morfologia

La solidificazione è la prima trasformazione che determina la microstruttura di un materiale metallico e le proprietà che ne condizionano l'impiego.

Durante tale processo, la morfologia di crescita di un cristallo dipende innanzitutto dalla distribuzione delle temperature.

Il rame puro sottoposto a raffreddamento estremamente lento (condizioni all'equilibrio) può solidificare in una struttura a grani esagonali in cui i grani sono orientati casualmente e hanno tutti approssimativamente le stesse dimensioni (fig.2.3a). Questa tipo di struttura è ideale e alle normali velocità di raffreddamento (condizioni di non equilibrio) non si ottiene [25]. La struttura che si genera invece, comune per la maggior parte delle leghe, è una struttura dendritica (fig.2.3b e fig.2.3c) in cui i cristalli sviluppano una specie di scheletro arborescente costituito da rami principali da cui si dipartono altri rami. Durante il raffreddamento le singole dendriti si accrescono e nel contempo riempiono gli spazi tra di esse finché tale accrescimento è impedito dalla vicinanza di altre dendriti: si ha così la completa solidificazione dell'intero cristallo [32].

La rapida velocità di raffreddamento e l'impossibilità di operare secondo le condizioni di equilibrio generano un sottoraffreddamento che fa sì che il liquido antistante l'interfaccia di solidificazione si raffreddi in misura maggiore di quanto previsto dall'equilibrio. Si crea quindi un gradiente termico all'interfaccia solido-liquido che porta ad una rapida crescita dei cristalli con morfologia dendritica lungo la direzione di estrazione del calore [31,32].



Fig.2.3: Schema di una struttura a) a grani esagonali e b) dendritica [25] e c) struttura dendritica di un bronzo 15% in Sn al microscopio ottico a luce riflessa [33].

2.4 Microstruttura e segregazioni

Durante la solidificazione si manifestano spesso numerosi difetti (cavità di ritiro, porosità da gas, micro-segregazione). Tra questi molto comuni nella struttura dendritica sono le micro-segregazioni (*coring*), per effetto delle quali, verificandosi la solidificazione in condizioni fuori equilibrio, le regioni che solidificano per ultime risultano di composizione differente rispetto alle prime [25].

Un getto di bronzo allo stato grezzo solidifica attraverso una struttura α dendritica fortemente eterogenea in composizione dal centro al bordo dendrite, come dimostrato dalla differente colorazione assunta dalle varie zone delle dendriti dopo attacco metallografico (fig.2.4).

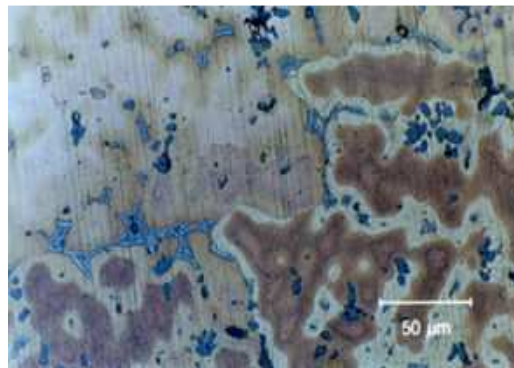


Fig.2.4: Microstruttura *cored* di un getto di bronzo grezzo dopo attacco metallografico: il centro delle dendriti (marrone) è ricco in Cu mentre il bordo (biancastro) è ricco in Sn. Al bordo è visibile anche l'eutettoide $\alpha + \delta$ (azzurro) [34].

Le micro-segregazioni si spiegano considerando i meccanismi di solidificazione di una lega metallica. Le leghe metalliche (ad eccezione di quelle eutettiche) solidificano in un intervallo di temperatura i cui estremi corrispondono alla curva del liquido (al di sopra della quale la lega è completamente liquida) e alla curva del solido (al di sotto della quale la lega è completamente solida). Durante la solidificazione, all'interno dell'intervallo di temperatura, si ha la coesistenza della fase liquida e della fase solida e la progressiva variazione della composizione chimica delle due fasi col diminuire della temperatura. Se si opera un raffreddamento rapido, la distribuzione degli elementi, legata essenzialmente a fenomeni diffusivi, non avviene in modo completo e determina una differenza di composizione chimica tra le prime e le ultime porzioni di metallo solidificato [25].

La micro-segregazione dello Sn (fig.2.4) è perciò dovuta ad una solidificazione di non equilibrio: dato che il Cu solidifica a 1083 °C e lo Sn a 232 °C, la prima parte delle dendriti in accrescimento è più ricca in Cu poiché questo solidifica prima, mentre la parte esterna delle dendriti sarà più ricca in Sn [25]. La velocità di raffreddamento influenza anche le dimensioni delle dendriti: più bassa è la velocità di raffreddamento più grandi saranno le dendriti [25].

Il *coring* non è l'unico fenomeno che determina la microstruttura di un metallo o di una lega.

Quando due o più metalli sono miscelati assieme per formare una lega si possono verificare diverse possibilità riguardanti la loro mutua solubilità [25,32]:

1. Completa solubilità reciproca (leghe Cu-Ni).
2. Parziale solubilità reciproca, indicata da tre tipi di diagramma:
 - a. Diagrammi con eutettici (leghe Ag-Cu e Sn-Pb);
 - b. Diagrammi con eutettoi (leghe Cu-Sn e Fe-C);
 - c. Diagrammi con peritettici (leghe Cu-Zn).
3. Completa immiscibilità reciproca (leghe Cu-Pb e Zn-Pb).

Nel caso di completa solubilità reciproca, se non avvengono fenomeni di micro-segregazioni di tipo *coring*, la microstruttura ha composizione uniforme in ogni suo punto e non si hanno precipitazione di fase [25].

Nel caso della parziale solubilità reciproca si osservano precipitazioni bifasiche nelle soluzioni solide. Prendendo ad esempio la lega di bronzo in fig.2.4, si osserva la precipitazione dell'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu) al bordo dei bracci dendritici, la cui quantità aumenta all'aumentare del tenore di Sn [25].

Per quanto riguarda il caso di completa immiscibilità, durante la solidificazione uno degli elementi precipita per ultimo come globuli a bordo grano. Se si considera il caso di una lega Cu-Pb, tutto il rame solidifica prima che l'eutettoide Pb-Cu (al 99,9% di Pb) si formi e il piombo viene quindi segregato come globuli sferici al bordo dei grani [25,32].

2.5 Bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb

Il bronzo quaternario è una lega molto impiegata nelle sculture all'aperto, di solito con una composizione al 90% in Cu e il restante 10% diviso tra Sn, Zn e Pb.

La microstruttura della lega, riportata in fig.2.5, riassume gli aspetti morfologici e strutturali discussi finora. La lega solidifica con una struttura dendritica di tipo *cored*, nella quale il cuore delle dendriti (marrone chiaro) è arricchito in Cu mentre il bordo (marrone scuro) è arricchito in Sn. Lo Zn è solubile nella fase α (Cu) e non mostra

fenomeni di segregazione, mentre il Pb insolubile viene espulso al bordo grano sotto forma di globuli (neri). Inoltre, sebbene lo Sn sia presente in % inferiore al limite di solubilità (15,8%), si osserva la precipitazione dell'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu), dove la fase δ corrisponde al composto intermetallico $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$.

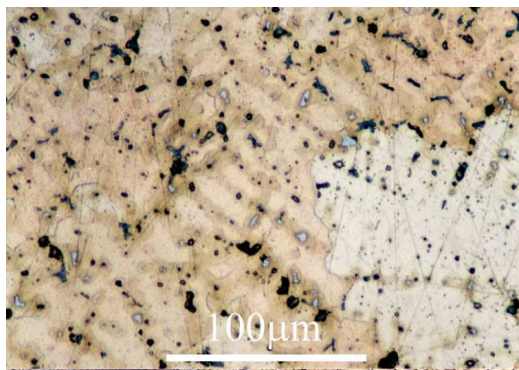


Fig.2.5: Microstruttura di un bronzo quaternario 85% Cu, 5% Sn, 5% Zn e 5%Pb. Il Pb è segregato come globuli (neri) al bordo delle dendriti insieme all'eutettoide $\alpha+\delta$ (blu). Sono individuabili inoltre diversi difetti di porosità [35].

2.6 Lavorazione plastica e trattamenti termici dei bronzi e delle leghe di rame

La lavorazione plastica è un trattamento o una combinazione di trattamenti eseguiti al fine di cambiare la forma al metallo o alla lega attraverso metodi meccanici come il martellamento, la rollatura e lo stampaggio [25].

La struttura di un metallo può essere deformata per martellamento finché i grani non sono divenuti troppo fragili per continuare ad essere lavorati. Se è richiesta una ulteriore lavorazione, il metallo può essere sottoposto a trattamento termico di ricottura (*annealing*, 500-800°C per le leghe di rame), con il quale si ottiene una struttura omogenea della soluzione solida a grani esagonali ricristallizzati e la restituzione al metallo della duttilità iniziale. Questa alternanza tra lavorazione plastica e ricottura può essere ripetuta diverse volte finché non si è ottenuta una sufficiente deformazione rispetto al materiale di partenza.

In fig.2.6 è riportato uno schema dei trattamenti termici e meccanici e l'influenza che essi hanno sulla microstruttura del bronzo [25].

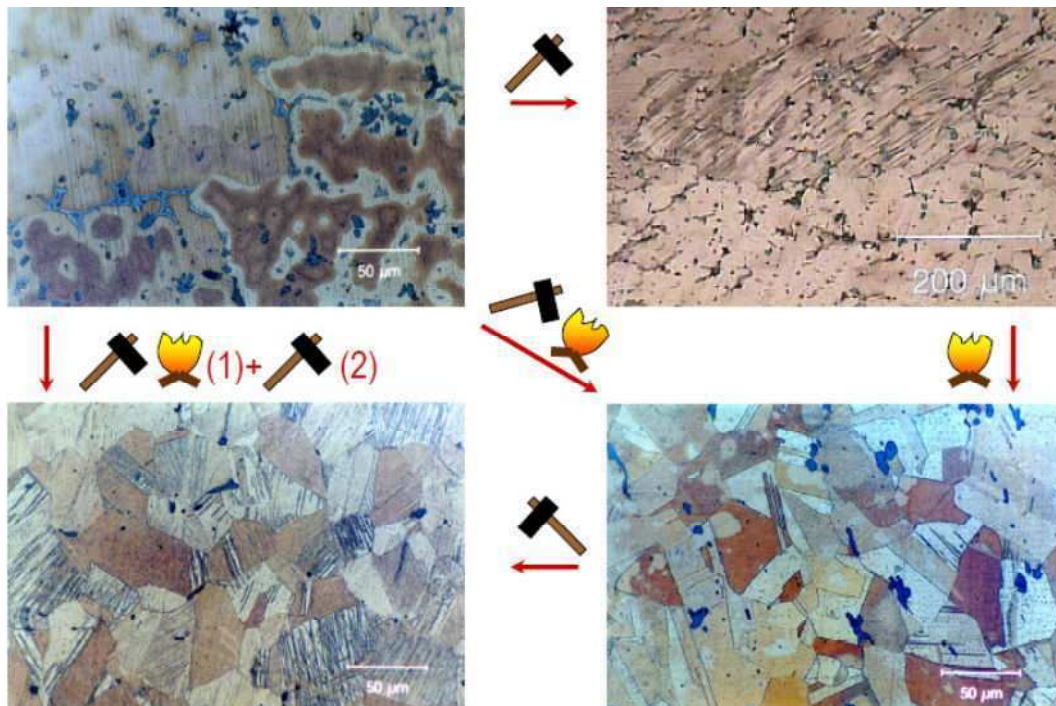


Fig.2.6: modificazioni microstrutturali indotte da trattamenti termici e meccanici in una lega di bronzo: a) struttura dendritica di un getto grezzo dopo colata [34], b) dendriti deformate dopo lavorazione a freddo, c) microstruttura ricristallizzata dopo ricottura e d) microstruttura ricristallizzata dopo ricottura e lavorazione a freddo.

Quando si eseguono trattamenti termici sulle leghe, è importante specificare il tipo di ricottura effettuato (di distensione, di omogenizzazione, etc.) e il tempo del trattamento.

Un tempo di ricottura troppo lungo può portare ad un ingrossamento del grano e ad un indebolimento della struttura finale del manufatto. Al contrario, un tempo del trattamento troppo breve può invece non essere sufficiente ad eliminare le eterogeneità e le tensioni residue nella lega [25].

3. DORATURA

3.1 Generalità e tipologie di doratura

La doratura è un processo documentato a partire dal 3000 a.C., che consiste nell'applicazione di uno strato di oro su un materiale di substrato (una lega metallica o altri materiali come legno, pelle, carta, pietra) e che conferisce al substrato ricoperto l'aspetto dell'oro. Attraverso questo processo è possibile ottenere manufatti preziosi con una piccola quantità di oro [36].

Le prime tecniche impiegate consistevano nell'applicazione di foglie o lamine di oro più o meno sottili (da 1 μm a 1 mm) sulla superficie metallica; il fissaggio della lamina poteva essere di tipo meccanico o fisico mediante chiodatura o mediante incastro (in solchi preparati sulla superficie del metallo base) e talvolta anche attraverso l'utilizzo di adesivi organici [36,37].

Prima dell'introduzione della doratura a fuoco con amalgama di mercurio, il procedimento più utilizzato per ottenere una doratura era la tecnica del *diffusion bonding* [37]. La tecnica consisteva in una prima fase di brunitura dell'oro (in cui si rende liscio e lucido imprimendo una deformazione plastica con uno strumento di agata o acciaio) direttamente su una superficie pulita e levigata di metallo base e in una seconda fase di riscaldamento ad elevata temperatura. Ciò che si ottiene è l'interdiffusione tra i due metalli con formazione di un gradiente di concentrazione lungo lo strato di doratura.

In fig.3.1 è riportato come esempio l'analisi SEM-EDS su un chiodo di Cu risalente alla tarda età del bronzo dorato mediante la tecnica *diffusion bonding*: si osserva che la doratura consiste proprio in uno strato arricchito in Au sopra al metallo base Cu.

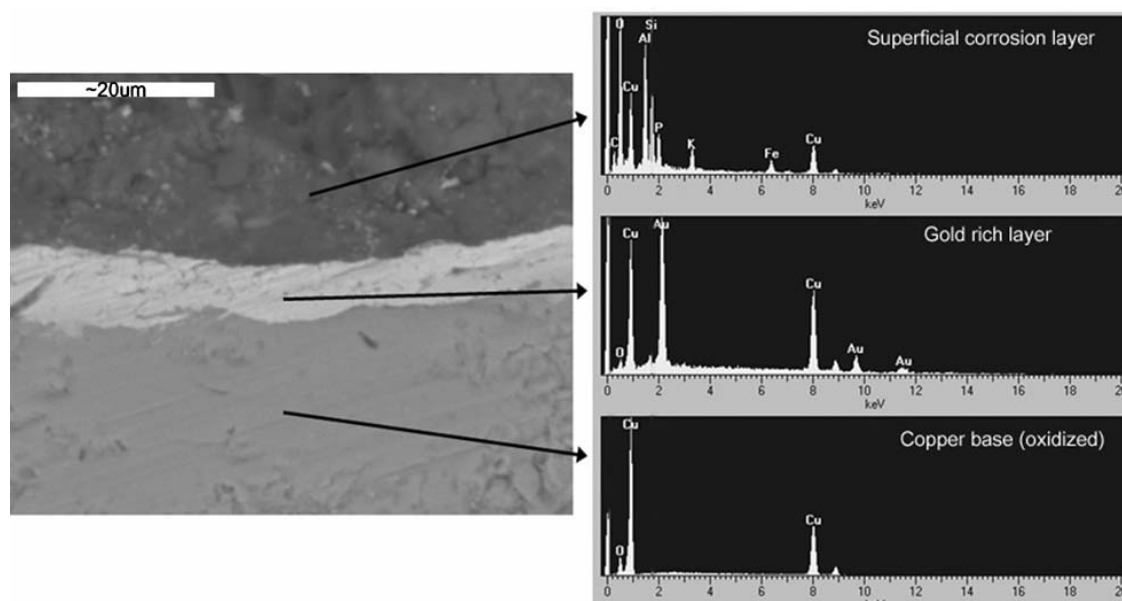


Fig.3.1: immagine BSE-SEM e spettri EDS di una sezione trasversale di un chiodo di Cu dorato con la tecnica *diffusion bonding* risalente alla tarda età del bronzo. Sopra allo strato di doratura è presente uno strato di corrosione con composti a base di O, C, Al, Si, P, K e Fe [37].

Rispetto alle tecniche ad applicazione meccanica, il metodo *diffusion bonding* presentava alcuni vantaggi [37]:

- a) una maggiore resistenza meccanica della doratura grazie al forte legame tra i due metalli,
- b) possibilità di una ulteriore lavorazione del manufatto con minori rischi di danneggiamento della doratura.

Lo svantaggio di tale tecnica era l'incapacità di ottenere buoni risultati su substrati basati su leghe di rame (per esempio, il bronzo) la cui superficie facilmente ossidabile all'aria non permetteva un efficace legame via diffusione. Per questo motivo la tecnica è stata utilizzata soprattutto per ricoprire l'argento, con il quale l'oro crea un forte legame, e fu presto superata dal metodo a fuoco [37].

La doratura ad amalgama di mercurio o la doratura a fuoco si è sviluppata intorno al 200 a.C. in Cina e iniziò a diffondersi rapidamente in Europa a partire già 200 d.C. in virtù della sua capacità di ricoprire più efficacemente le leghe di rame rispetto alla tecnica a *diffusion bonding*. È rimasto il metodo di doratura più impiegato fino alla metà del 1800 quando venne sostituito dal metodo basato sull'elettrodeposizione [36-38].

3.2 Doratura a fuoco o all'amalgama di mercurio [38]

Il processo a fuoco consiste nello spalmare un amalgama oro-mercurio su un substrato metallico preventivamente pulito meccanicamente (Ag, Cu o leghe di Cu), nel riscaldare l'oggetto così preparato e nel brunire la superficie dorata ottenuta.

L'amalgama è preparato come pasta densa, aggiungendo polvere o fogli sottili di oro ad un eccesso di mercurio caldo. Quando l'oro viene mescolato al mercurio, i due metalli reagiscono immediatamente per formare l'amalgama γ $\text{Au}_2\text{Hg}/\text{Hg}$ di colore grigio (fig.3.2).

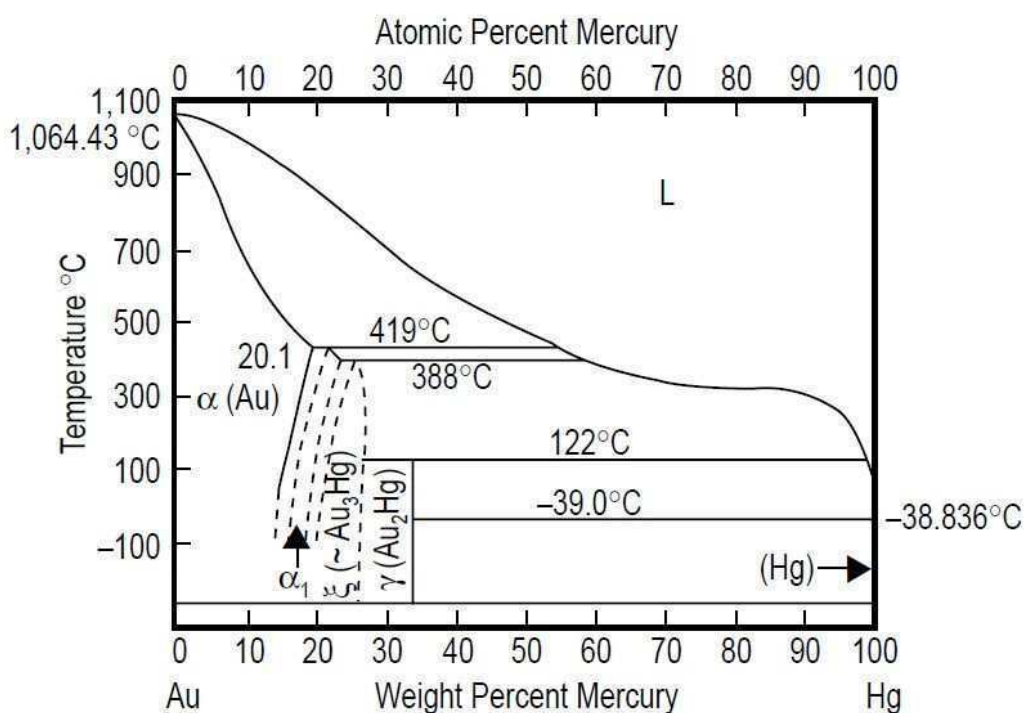


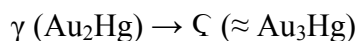
Fig.3.2: diagramma di stato Au-Hg [38].

La pasta viene poi spalmata sulla superficie del metallo in una o più passate in modo da creare uno strato di rivestimento dello spessore voluto. In questa fase ha un ruolo fondamentale la solubilità reciproca tra mercurio e il substrato.

L'argento viene bagnato facilmente dalla pasta di mercurio in virtù della buona solubilità reciproca.

Al contrario, la bassa solubilità del mercurio nel rame e nelle leghe di rame rende più difficile la fase di bagnamento durante il rivestimento. Per favorire questo passaggio è necessario che la lega sia preventivamente liberata dallo strato superficiale di ossidazione e ciò viene effettuato, oltre che attraverso la pulizia meccanica della superficie, spalmando l'amalgama in combinazione con un agente ossidante come una soluzione di acido nitrico e nitrato mercurico.

Il substrato così ricoperto è fatto quindi riscaldare a 250-300°C (sotto al punto di ebollizione dell'amalgama) per pochi minuti fino a che il colore dell'amalgama non è mutato da grigio a giallo. Il cambiamento di colore è dovuto alla reazione di trasformazione in fase solida:



che avviene dopo l'evaporazione iniziale del mercurio metallico e comporta una perdita di ulteriore mercurio fino ad ottenere una doratura con un contenuto finale di Hg 8-25%.

Il riscaldamento è limitato fondamentalmente da due fenomeni:

1. la velocità di interdiffusione dell'oro nel substrato,
2. l'ossidazione del substrato all'interfaccia metallo-oro.

Il primo fenomeno influenza il colore finale della doratura. All'aumentare della temperatura e del tempo di riscaldamento aumenta il grado di interdiffusione dell'oro con il substrato e questo fenomeno può portare a un scolorimento della doratura rendendola invisibile ad occhio nudo. Per esempio, se l'argento è sovrariscaldato, la velocità di interdiffusione aumenta e l'oro può sparire nel substrato. Questo fatto restringe le condizioni di operatività per l'argento ad un intervallo di temperatura compreso tra 250-350°C ed una durata del riscaldamento di 10-15 minuti.

Il secondo fenomeno è tipico del rame; a seguito della sua grande capacità a ossidarsi all'aria ad alta temperatura e in combinazione con la porosità dell'amalgama d'oro si può venire a formare uno strato nero di ossido di rame. Tale spessore aumenta all'aumentare della temperatura e della durata del riscaldamento e se l'ingrossamento di tale strato raggiunge dimensioni critiche, si può arrivare al distacco della doratura.

La doratura quindi consiste nella miscela di due fasi, la soluzione solida α del mercurio nell'oro e la fase ζ . La struttura finale che si ottiene (fig.3.3a) è granulare, porosa e

dall'aspetto opaco a seguito del rilascio del mercurio durante il riscaldamento. Per questo motivo la superficie viene poi brunita in modo da comprimere lo strato poroso e ottenere così un manufatto liscio e lucente (fig.3.3b). Tradizionalmente, la superficie brunita è poi lievemente attaccata con paste contenenti cloruri, nitrati o solfati per migliorare l'estetica della doratura.

Lo spessore ottimale del rivestimento da cercare di ottenere è in genere compreso tra 2-10 μm . Uno spessore inferiore a 2 μm mostrerebbe una visibile decolorazione del giallo della doratura per una eccessiva interdifferusione dell'oro nel substrato mentre, al contrario, uno spessore superiore a 10 μm mostrerebbe un aspetto irregolare anche dopo brunitura.

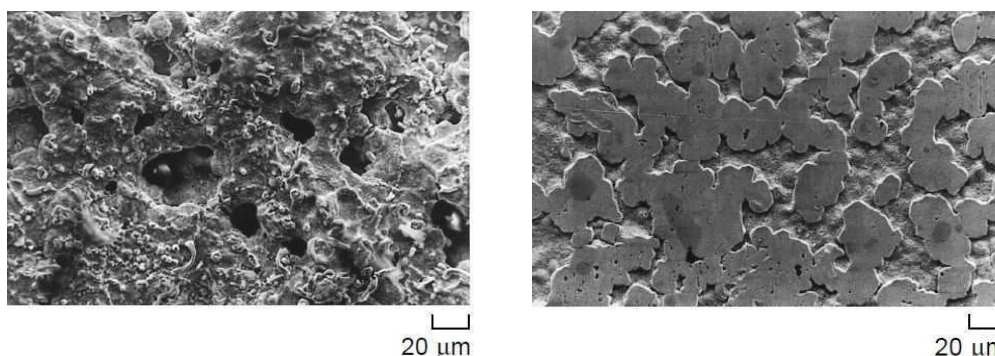


Fig.3.3: Immagini SE-SEM di una superficie dorata a fuoco a) prima della brunitura e b) dopo la brunitura [38].

Uno dei problemi maggiori con cui ha dovuto scontrarsi la tecnica della doratura a fuoco consiste nella difficoltà di dorare i bronzi al piombo.

Come già spiegato, il piombo segrega nella lega sottoforma di globuli sferici per via della sua immiscibilità nel rame. Tuttavia, il piombo e il mercurio sono mutuamente solubili e quando la pasta è spalmata sul substrato, il mercurio solubilizza i globuli superficiali e forma un amalgama al piombo che solidifica a 300°C e precipita con il raffreddamento a temperatura ambiente. Se il piombo entra nel rivestimento, si genera l'amalgama grigio piombo-mercurio al posto del desiderato amalgama giallo oro-mercurio. Un tenore di Pb pari al 10% è sufficiente a impedire una buona doratura a fuoco.

Le procedure sviluppate per superare il problema prevedono l'eliminazione degli alliganti della lega (Sn, Pb e Zn nei bronzi quaternari) che si trovano in superficie al fine di ottenere una superficie rifinita di solo rame che può poi essere facilmente dorata.

Ciò viene ottenuto ossidando la superficie dell'oggetto (con un riscaldamento in aria o utilizzando soluzioni di acidi corrosivi) e rimuovendo meccanicamente l'ossido di formatosi.

4. BRONZO QUATERNARIO DORATO A FUOCO: IL CASO DELLA PORTA DEL PARADISO

4.1 Le porte del Battistero di Firenze

Il battistero di piazza del Duomo di Firenze presenta tre porte realizzate interamente in bronzo il cui fronte è ricoperto da pannelli o formelle dorate superficialmente che raffigurano scene tratte dalla Bibbia [39].

La prima delle tre porte fu eseguita tra il 1330 e il 1336 da Andrea Pisano. La porta, forse inizialmente collocata sul lato est di fronte al Duomo, fu spostata sul lato sud per collocare la seconda porta. Quest'ultima fu realizzata da Lorenzo Ghiberti tra il 1401 e il 1424 e, inizialmente collocata sul lato orientale, fu a sua volta poi spostata sul lato nord. La terza porta, eseguita sempre dal Ghiberti tra il 1425 e il 1452 e chiamata da Michelangelo "Porta del Paradiso" fu posta definitivamente sul lato est [39]. Tuttavia, a seguito dell'alluvione di Firenze che nel 1966 danneggiò gravemente i pannelli, al suo posto è stata esposta una copia e la porta originale, dopo essere stata posta a restauro dall'Opificio delle Pietre Dure, è ora conservata nel Museo dell'Opera del Duomo [40]. In fig.4.1 è rappresentata la mappa della piazza del Duomo con l'orientazione attuale delle tre porte.

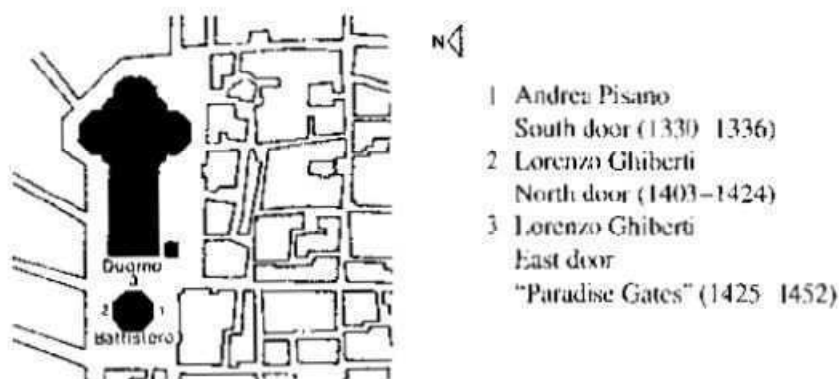


Fig.4.1: Mappa della Piazza del Duomo di Firenze che mostra l'orientazione delle tre porte [11].

Le porte Nord e Sud, che raccontano rispettivamente le storie del Nuovo Testamento e del Battista, sono suddivise in 28 formelle quadrate, nelle quali solo le figure aggettanti

sono dorate a fuoco con il metodo a fuoco all'amalgama di mercurio. Ciascuna delle formelle è circondata da una cornice decorativa anch'essa dorata a fuoco [39].

La porta Est (fig.4.2), che rappresenta le storie tratte dall'Antico Testamento, è suddivisa in 10 grandi formelle di forma rettangolare e dorate su tutta la superficie con il metodo a fuoco. Ogni ala della porta presenta una cornice costituita da 24 pezzi distinti in bronzo dorato (12 figure e 12 tondi con testine), per un totale complessivo di 48 pezzi nell'intera porta [12].

I pannelli e i pezzi sono stati inseriti nei battenti delle porte per incastro a pressione [12].



Fig.4.2: Immagine della Porta del Paradiso alla fine degli anni '60 [40].

4.2 Metodologia di esecuzione delle formelle della Porta Est

Mediante l'impiego della gammagrafia, è stato possibile ricostruire in modo dettagliato il procedimento con cui sono state realizzate le formelle [41].

Al fine di ottenere un unico pezzo dettagliato, Ghiberti ha messo in opera un procedimento definito 'tecnica della sovrافusione' (*cast-on*), con il quale prima è stata fusa la base di bronzo e successivamente sono state aggiunte le figure aggettanti mediante una seconda fusione sopra alla base. Questo procedimento ha permesso di evitare l'impiego di soluzioni anestetiche come spinotti e incastri meccanici o saldature

La base è stata ottenuta con la tecnica della cera persa in posizione verticale utilizzando degli sfiatatoi laterali per far uscire i gas. In fig.4.3 è riportata l'analisi gammagrafica della formella *Storie di Giuseppe* e a fianco l'immagine relativa alla densità spaziale delle bolle dei gas di fusione che mostra come le bolle siano concentrate nella parte alta della formella indicandone l'orientazione in verticale durante la fusione [41].

Le figure aggettanti sono state fuse sull'opera posta orizzontalmente e impiegando materozze di fusione nel retro delle formelle (fig.4.4). Al termine della solidificazione le formelle sono state rifinite a cesello e bulino e infine dorate con il metodo a fuoco [41].

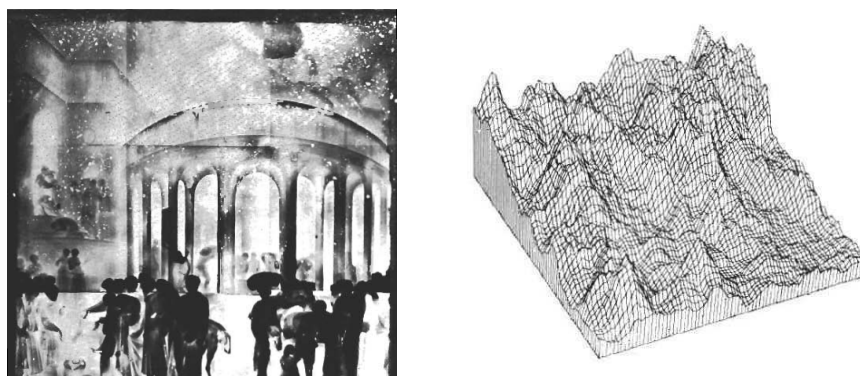


Fig.4.3: Immagini relative alla formella *Storie di Giuseppe* che mostrano a) la gammagrafia completa a Ir 192 e b) la densità spaziale delle bolle dei gas di fusione [41].



Fig.4.4: Materozze di fusione nel retro delle formelle *Storie di Giuseppe* e *Il Sacrificio di Isacco* [41].

Come verrà esposto in seguito, l'ipotesi dell'impiego della tecnica della sovrافusione è suffragata dalla differenza di composizione che si rileva tra la formella base e le figure aggettanti. Questa differenza in composizione è dovuta al fatto che le figure sono state inserite in un secondo momento a distanza di anni e, probabilmente, soprattutto perché la lega è stata modificata appositamente per migliorarne la fusione e la lavorabilità [41].

4.3 Metallografia e Composizione delle Porte

I campioni della lega base della Porta Nord e Sud sono stati prelevati dal fronte di alcune formelle mediante micro-trapano mentre i campioni della Porta del Paradiso (porta Est) sono stati prelevati da una delle formelle distaccate dall'alluvione mediante un utensile tagliente. I campioni raccolti sono stati disciolti in acqua regia e analizzati mediante tecniche ICP-AES e AAS. L'analisi composizionale della lega delle tre porte, riportata in tab.4.1, mostra:

- 1) una diversa composizione nella leghe per le tre porte, in particolare per quanto riguarda Zn che risulta essere in % maggiore nella Porta Sud.
- 2) una diversa composizione tra il fondo (o cornice) e la figura (decorazione), riscontrabile soprattutto per gli elementi Sn e Pb. In particolare lo Sn risulta essere in % maggiore nei campioni fondo della Porta Nord e Sud mentre il Pb risulta essere in % maggiore nei campioni figura della Porta Sud ed Est [11].

Come descritto precedentemente, la diversità in composizione dei fondi e delle decorazioni è spiegata dal fatto che queste sono state fuse separatamente in tempi diversi

e con leghe a composizioni diverse in modo da avere, probabilmente, una lega più facilmente lavorabile nel caso delle figure (il Pb, per esempio, aumenta la colabilità) [41].

Tab.4.1: Composizione dei campioni fondo e la figura ottenuti mediante ICP-AES per la Porta Nord e Sud e AAS per la Porta Est. I valori sono stati ottenuti come media di due dati per il fondo e la figura per la Porta Nord e Sud [11] e come valore singolo per la cornice e media di quattro dati per la figura per la Porta Est [41].

Posizione	Campione	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb	Fe	Ag	Ni
Nord	Fondo	80,1	13,5	2,1	0,3	1,1	0,1	0,1	0,2
	Figura	81,5	13,2	0,5	1,2	1,2	0,5	0,2	0,2
Sud	Fondo	67,8	20,9	6,7	0,7	2,3	0,1	0,1	0,1
	Figura	69,9	19,4	2,6	0,5	5,1	0,1	0,1	0,1
Est	Cornice	90,9	1,1	2,6	0,8	1,3	0,4	0,1	0,2
	Figura	87,6	2,2	2,4	0,8	3,3	0,3	0,2	0,2

Il diagramma ternario che segue (fig.4.5) mostra chiaramente tali aspetti: la differenza di composizione per le tre porte e la differenza di composizione fra il fondo e la figura per le porte Nord e Sud.

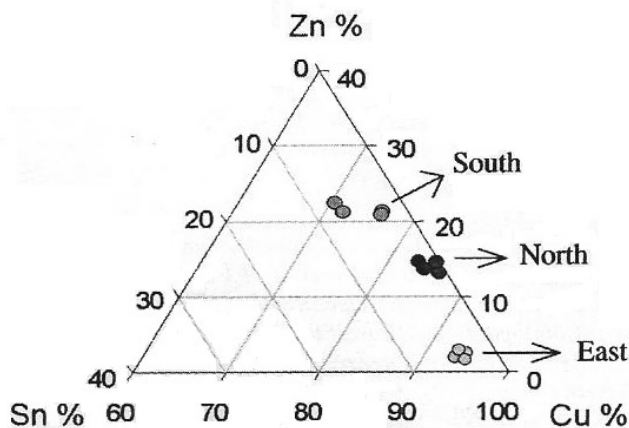


Fig.4.5: Diagramma ternario Cu-Sn-Zn con indicazione della composizione % delle leghe per le tre porte [11].

L'analisi della struttura metallografica della Porta Est è stata effettuata su diverse formelle prelevando campioni dalla cornice e dalla figura.

In tab.4.2 e in tab.4.3 sono riportate la morfologia e le fasi rilevate per ogni formella. I campioni provenienti dalle figure presentano struttura dendritica con matrice di soluzione solida α (ricca in Cu) con globuli di Pb al bordo dendrite, mentre i campioni prelevati dalla cornice mostrano una struttura a grani ricristallizzati di soluzione solida α , con presenza di cristalli globulari di Pb al bordo grano. Nel campione cornice della formella *Storie di Giuseppe* sono state identificate anche segregazioni di fase al bordo grano riconducibili alla bassa solubilità dello stagno e dell'antimonio nel rame e piccoli e rari cristalli di solfuro di rame [42].

Tab.4.2: Fasi presenti nei campioni fondo e cornice prelevati dalle formelle della Porta Est [42-44].

Formella	Campione	Cu α	Fasi segregate	Globuli Pb
<i>Storie di Giuseppe</i>	Figura C1	X		X
	Cornice C2	X	X	X
<i>Incontro Regina di Saba e Salomone</i>	Cornice C1	X		X
	Cornice C2	X		X
<i>Storie di Esaù</i>	Figura C1	X		X
	Cornice C2	X		X

Tab.4.3: Morfologia rilevate nei campioni fondo e cornice prelevati dalle formelle della Porta Est [42-44].

Formella	Campione	Dendriti	Grani ricristallizzati	Grani deformati
<i>Storie di Giuseppe</i>	Figura C1	X		
	Cornice C2		X	
<i>Incontro Regina di Saba e Salomone</i>	Cornice C1	X		X
	Cornice C2		X	X
<i>Storie di Esaù</i>	Figura C1	X		
	Cornice C2		X	

La lega presenta inoltre porosità da getto e difetti di fonderia imputabili alla difficile colabilità del bronzo quaternario a basse % di alliganti, come indicato dagli studi gammagrafici in [41].

La struttura dendritica è tipica di un getto grezzo, senza alcun tipo di trattamento termico mentre la struttura a grani ricristallizzati può essere ottenuta mediante deformazione

plastica e successivo riscaldamento (ricottura) o mediante deformazione plastica a caldo (trattamento di rifinitura a caldo della cornice) [42].

4.4 La doratura della Porta Est

Lo studio della doratura riguardante la micrografia e la composizione è stato eseguito su un campione prelevato dalla formella *Storie di Giuseppe* [15].

Una prima analisi micrografica al microscopio SEM ha indicato un ingrossamento del grano del substrato di bronzo dovuto al riscaldamento durante il processo di doratura a fuoco.

L'analisi della doratura, effettuata sempre al microscopio SEM (fig.4.7), ha mostrato la natura porosa dello strato di doratura dovuta all'evaporazione del mercurio per effetto del riscaldamento, come riportato anche in [38]. In particolare fig.4.7b si può osservare la porosità della superficie di frattura della doratura, il substrato al di sotto della doratura e particelle di polvere depositate al di sopra [15].

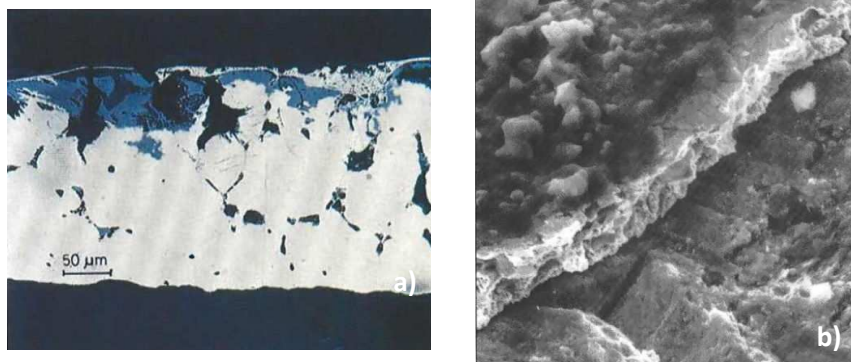


Fig.4.7: Immagini al SEM a) della micrografia della sezione trasversale e b) della micrografia della sezione di frattura della doratura della Porta del Paradiso [15].

La composizione degli strati del campione e della doratura è stata studiata mediante spettroscopia Auger in contemporanea all'esecuzione dell'erosione di strati successivi del campione attraverso bombardamento ionico. La fig.4.8a mostra la composizione degli strati mano a mano erosi e mostra la presenza di mercurio (picco a 80eV) dopo la

pulizia dello strato più esterno [15]. Una microsonda elettronica è stata poi impiegata nella determinazione dello spessore dello strato di doratura e nello studio della composizione degli strati più interni. Dallo spettro in fig.4.8b si ricava uno spessore pari a 3-4 μm e una piccola interdiffusione rame-oro, osservabile dalla sovrapposizione del picco dei due elementi [15].

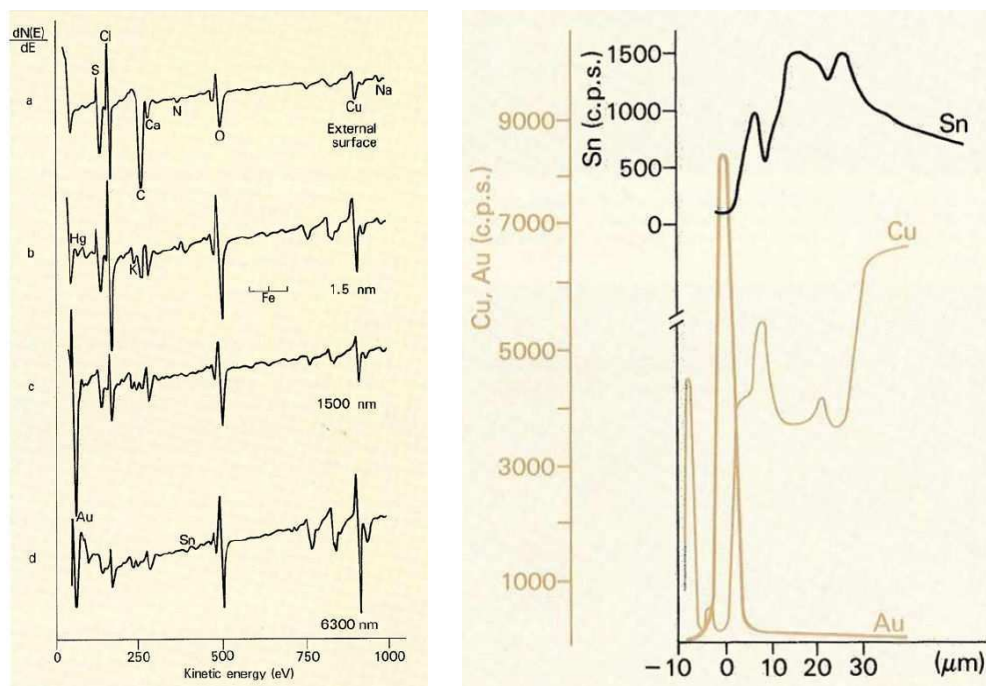


Fig.4.8: a) Spettri Auger del campione a diversi strati di profondità e b) spettro ottenuto con microsonda elettronica dove lo zero corrisponde al centro dello strato di doratura [15].

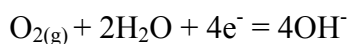
5. CORROSIONE ATMOSFERICA DEL BRONZO E DEL BRONZO DORATO

5.1 Corrosione atmosferica delle leghe di rame

La corrosione atmosferica è il risultato dell'interazione tra un metallo e l'ambiente di esposizione ed è responsabile del progressivo decadimento tecnologico ed estetico delle maggior parte delle strutture metalliche esposte all'aperto (edifici, ponti, automobili, navi, manufatti storico-artistici) [45].

La corrosione atmosferica, come la corrosione in acqua di mare e la corrosione nel sottosuolo, è un processo elettrochimico che avviene in presenza di un sottile film di umidità, che agisce come mezzo conduttivo per il passaggio delle cariche elettriche.

La corrosione delle superfici metalliche ricoperte di uno strato acquoso neutro, è un processo in cui il metallo si ossida rilasciando nella soluzione ioni metallici e l'ossigeno, disciolto nello strato acquoso, si riduce a ioni OH^- come mostrato nelle seguenti reazioni:



Con l'evaporazione dello strato acquoso, si ha poi la precipitazione di idrossidi o di ossidi metallici e la formazione di una patina di diversi composti di corrosione [1,45].

In presenza di ambienti fortemente inquinati il fenomeno della corrosione viene accelerato e diventa più complesso. Tra tutti gli inquinanti, gli ossidi SO_x ed NO_x hanno un effetto importante in quanto reagendo con l'umidità atmosferica formano i relativi acidi forti che abbassano molto il pH delle deposizioni umide (in condizioni naturali il pH della pioggia è ~ 5.6).

La natura dello strato dei prodotti di corrosione ha una importanza fondamentale perché determina la protettività o la non protettività del substrato metallico rispetto ad ulteriori fenomeni corrosivi [1,45]. Se lo strato di prodotti che si forma è ben aderente e non poroso esso può funzionare da barriera protettiva nei confronti dell'umidità e degli inquinanti ostacolando ulteriori processi di corrosione. Al contrario, la formazione di prodotti non compatti, dall'aspetto polverulento e poroso non garantiscono un'efficace

azione protettiva e la corrosione del substrato metallico può continuare fino alla completa dissoluzione del metallo (a meno di opportune misure protettive) [1,45].

Nel caso specifico del rame e delle sue leghe, quando si corrodono sviluppano una ricca gamma di prodotti di corrosione considerati piacevoli dal punto di vista estetico tanto che la maggior parte degli impieghi di questi materiali nell'architettura e nella scultura prevedono, talvolta, l'applicazione iniziale di una patina artificiale [1,2].

La patina del rame è una complessa struttura chimica e metallurgica e la sua composizione è legata alla composizione chimica dell'atmosfera [1,2]. Dal punto di vista strutturale essa è spazialmente eterogenea e contiene numerosi pori e discontinuità. Questa porosità si riflette sulla capacità della patina di assorbire significative quantità di umidità [4].

Ad oggi è provato che il fenomeno della corrosione del rame in condizioni *outdoor* inizia con la formazione di un sottile strato di cuprite Cu_2O [1-5]. I primi studi sulla corrosione hanno mostrato che la velocità di corrosione del rame e delle sue leghe è elevata nei primi anni di esposizione e poi gradualmente diminuisce. Tale comportamento è stato attribuito allo strato di cuprite in patina: con l'aumentare del tempo di esposizione all'ambiente, tale strato di cuprite diventa sempre più spesso e compatto fornendo una maggiore protezione al substrato metallico [2,4,5].

In seguito, sopra allo strato di cuprite viene a formarsi uno strato di prodotti di corrosione costituito da sali di rame di colore blu-verdastro, con una composizione chimica che dipende dall'ambiente di esposizione (urbano, marino, industriale) [3-5]. Il tempo necessario per la formazione della patina varia localmente con le condizioni ambientali ed in Europa è compresa tra i 20 e i 70 anni [4,5].

In tab.5.1 sono riportati i principali prodotti di corrosione che tipicamente si riscontrano su manufatti bronzei esposti all'aperto.

Tab.5.1: Principali prodotti di corrosione delle leghe di rame identificati su manufatti outdoor [1].

Composto	Formula
Cuprite	Cu_2O
Tenorite	CuO
Posnjakite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Brochantite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
Strandbergite	$\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Antlerite	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$
Langite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Nantokite	CuCl
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Paratacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Gerhardite	$\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$

In ambiente urbano, dove nell'atmosfera prevalgono gas e aerosol a base di zolfo (introdotti da una serie di attività di origine antropica quali industrie, trasporti, riscaldamento domestico, attività artigianali, agricoltura, incenerimento dei rifiuti, ecc.) e dove non c'è una significativa presenza di cloruri, i prodotti di corrosione che si formano sono principalmente i solfati basici di rame. In generale, a partire dalla cuprite, si forma un solfato di rame amorfo che, successivamente si trasforma in diversi solfati cristallini a seconda delle diverse concentrazioni di inquinanti atmosferici presenti e delle condizioni di esposizione. In alcuni casi specifici si può osservare la formazione di antlerite, composto del rame che si ha quando nello strato acquoso il pH è inferiore a 3,5 e quando si raggiungono elevate concentrazioni di ione rame e ioni solfato [1,6]. Tipicamente queste condizioni si raggiungono laddove il velo di umidità ristagna per lungo tempo sulle superfici metalliche [6].

In ambienti marini o in ambienti urbani e industriali con alta concentrazione di Cl^- si osserva la formazione degli idrossi-cloruri di rame, tipicamente atacamite, a partire dal precursore nantokite.

In fig.5.1 è riportato uno schema globale dell'evoluzione dei costituenti della patina.

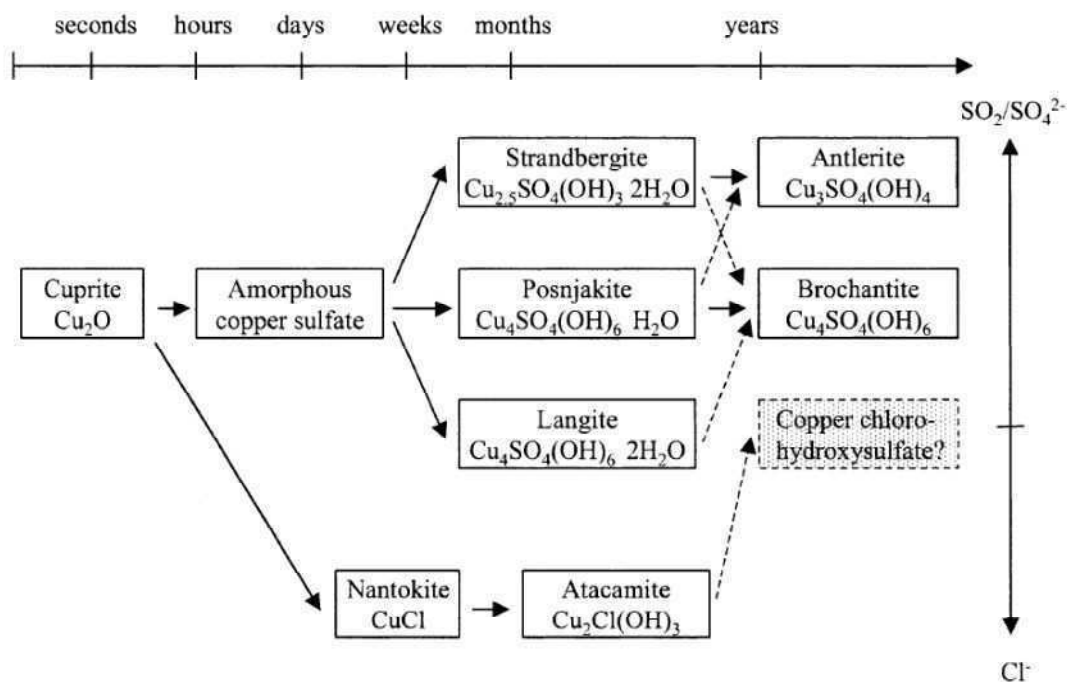


Fig.5.1: Sequenze di evoluzione della patina di rame durante l'esposizione atmosferica. Le sequenze più comuni osservate sono quelle indicate dalle righe continue [1].

Oltre ai solfati e ai cloruri di rame, numerosi altri minerali vengono rilevati seppur in minore quantità, tra i quali sono da menzionare la tenorite, la gerhardite e la malachite [1,3]. Inoltre, vengono rilevati, sempre in piccole quantità, composti organici come formiati e acetati di rame; infatti, gli acidi organici presenti nell'atmosfera sembra abbiano un ruolo complessante all'interno del fenomeno della corrosione atmosferica dei manufatti metallici [46].

La composizione di una patina esposta ad un certo ambiente aggressivo può essere spiegata valutando la stabilità dei differenti sali di rame. Graedel e altri [3,4] hanno studiato la stabilità termodinamica dei diversi composti della patina in termini di solubilità e digrammi E-pH e hanno dimostrato che, in generale, gli idrossisolfati di rame sono 100 volte più stabili (meno solubili) degli equivalenti cloruri e carbonati e 10000 volte più stabili dei composti nitrato. Per questo motivo la brochantite risulta quasi sempre essere il prodotto di corrosione più comune nello strato esterno della patina [3,4].

5.2 Corrosione atmosferica del bronzo quaternario

Poiché i principali prodotti di alterazione del bronzo sono i prodotti di corrosione del rame, si pensava, inizialmente, che il bronzo si comportasse come il rame puro nei confronti della corrosione e che la patina del bronzo fosse simile a quella del rame. In realtà gli elementi di lega quali stagno, piombo e zinco, modificano le proprietà chimiche della patina in quanto ciascuno si comporta in modo differente nei confronti della corrosione [8,9].

L'aumento dell'inquinamento dell'aria e, la conseguente acidità delle precipitazioni dell'ultimo secolo, hanno portato a una significativa trasformazione nella composizione e nella struttura delle patine dei bronzi esposto all'aperto. Prima, infatti, le proprietà della patina di uniformità, insolubilità e compattezza erano in grado di proteggere la lega da ulteriori attacchi corrosivi. Oggi, queste proprietà si stanno perdendo e il bronzo è soggetto ad un continuo processo di corrosione che solo un efficace rivestimento protettivo o una ricollocazione in un ambiente circoscritto e controllato può interrompere [7-9,47].

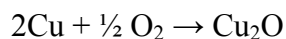
In particolare, dagli studi effettuati sulle patine verdi dei monumenti in bronzo, è emerso che il processo corrosivo è legato alla dissoluzione selettiva del rame e dello zinco (decuprificazione e dezincificazione), sottolineando il ruolo particolare dello stagno nel comportamento del bronzo [6,8,9]. Le quantità di rame e zinco dissolti risultano essere proporzionali alla rispettive quantità iniziali nella matrice. La parte non soggetta a dissoluzione è invece parzialmente stabilizzata nella patina grazie alla presenza degli ossidi di stagno insolubili, i quali agiscono da barriera protettiva rallentando il processo di corrosione [6,8,9].

Il meccanismo di formazione della patina di un bronzo esposto per un lunghi periodi di tempo agli agenti atmosferici è complesso e può essere riassunto nei seguenti passaggi:

1) Ossidazione

In questo primo stadio tutti gli elementi della lega si ossidano ad opera dell'ossigeno atmosferico. Il bronzo, originariamente di colore rosa-salmone, forma uno strato di corrosione marrone-nerastro che in parte funziona da barriera protettiva [1-5]. La composizione di questo film dipende dal tipo e dalla concentrazione degli inquinanti

nell'atmosfera e dal tempo di "bagnamento" della superficie (*time of wetness*, TOW). La formazione della cuprite, costituente principale della patina in questo stadio, avviene secondo la reazione [4,5]:



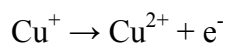
la velocità di reazione è controllata dalla diffusione degli ioni Cu^+ attraverso lo strato di cuprite [4].

L'ossidazione dello stagno sembra portare principalmente alla formazione di ossidi idrati amorfi nano-cristallini del tipo $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ insolubili nell'intervallo di pH caratteristico delle precipitazioni atmosferiche [6,8,9,48,49].

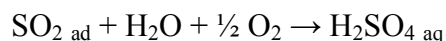
Il Pb, presente nella lega sotto forma di globuli segregati, si ossida, inizialmente, a PbO [1][9] mentre lo Zn, completamente dissolto nella matrice di Cu, viene ossidato a idrossido $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ossido ZnO [1][50].

2) Conversione degli ossidi in sali

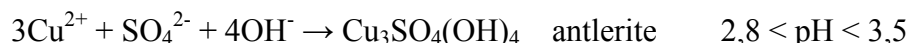
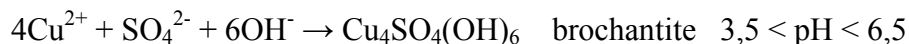
La conversione ha inizio sulle superfici orizzontali in quanto sono più facilmente ricoperte da un film di umidità continuo e più esposte alla deposizione di gas e aerosol. In presenza del film acquoso sulla superficie metallica, gli ioni Cu^+ della cuprite vengono ulteriormente ossidati a Cu^{2+} , ad opera dell'ossigeno disciolto, secondo la semi-reazione:



Contemporaneamente, SO_2 atmosferico, assorbito nelle deposizioni umide, viene ossidato a solfato secondo la reazione [1,4,5]:

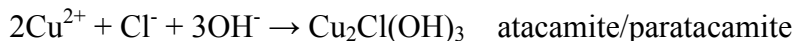


A questo punto si ha la precipitazione dei solfati basici di rame ed a seconda del pH dello strato acquoso [6], si potrà avere brochantite o antlerite, secondo le reazioni:

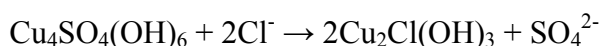


Nei primi anni di esposizione è rilevata talvolta la presenza di posnjakite [4], il composto idrato della brochantite, ritenuto da molti il composto precursore [1].

In presenza di elevate concentrazioni di cloruri, si ha la formazione anche di atacamite e paratacamite (composti tra loro isomorfi), secondo la reazione:



I cloruri sono tipicamente identificati negli strati più interni della patina, solitamente a contatto con la lega base [7,48,51] e sono responsabili della corrosione localizzata di tipo *pitting* che si riscontra comunemente nei bronzi esposti all'aperto [48][52]. È stato inoltre riportato che quando la concentrazione dei cloruri è molto elevata, la brochantite può reagire con questi per formare idrossi-cloruri di rame [5]:



Parallelamente, gli ossidi di piombo e di zinco reagiscono per dare i rispettivi sali. Il Pb forma composti poco solubili tra cui il solfato denominato anglesite (PbSO_4) ed i carbonati come cerussite (PbCO_3) e idrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) [1,9,10], mentre lo Zn forma composti solubili e soggetti al dilavamento da parte della pioggia come il solfito ZnSO_3 e l'idrossi-solfato $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ [1][50]. L'elevata solubilità dei composti dello zinco fa sì che questi siano difficilmente identificabili nelle patine.

3) Lisciviazione dei prodotti di corrosione (*run-off*)

L'effetto lisciviante delle precipitazioni interessa in particolar modo i composti di rame, presenti in frazione maggiore nella patina, i composti solubili dello zinco e quelli poco solubili del Pb.

Al contrario lo Sn, formando ossidi insolubili è meno soggetto al fenomeno del dilavamento. L'allontanamento degli altri elementi di lega dalla patina comporta un arricchimento relativo superficiale in Sn [6,8,9,48,53]. Secondo Sougrati e altri [54], sebbene gli ossidi di stagno non formino uno strato continuo sulla superficie del bronzo, questi mostrano un'azione passivante e sono in grado di rallentare il fenomeno della lisciviazione del rame rispetto a quanto accade su manufatti di rame puro.

Il comportamento degli elementi di lega del bronzo nei confronti della lisciviazione è stato studiato in diversi lavori relativamente all'invecchiamento accelerato. In questi studi, la presenza di Cu, Zn e Pb nelle soluzioni di lisciviazione è stata confermata da indagini mediante spettroscopia atomica [9,55]. Contemporaneamente è stato evidenziato come lo Sn fosse sempre presente in quantità inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

In aggiunta, il fenomeno di allontanamento del rame, chiamato decuprificazione, è facilmente osservabile anche nei basamenti delle statue di bronzo [5,6,8] (fig.5.2) e sulle patine più scure, dove si possono chiaramente osservare i percorsi di percolamento dei sali di rame di colore verdastro.



Fig.5.2: Statua equestre di Luigi XIV a Versailles con i composti verdi di rame lisciviati sul basamento [56].

Il fenomeno della decuprificazione è aumentato negli ultimi anni a seguito dell'aumentata acidità delle precipitazioni atmosferiche; è stato dimostrato, infatti, che gli ioni idrogeno catalizzano l'allontanamento degli ioni rame presenti sulla superficie metallica [1,4]. Inoltre, a parità di pH delle precipitazioni, le superfici soggette per più tempo all'azione meccanica della pioggia perdono maggiori quantità di rame per lisciviazione e formano meno solfati o cloruri rispetto a superfici soggette a piogge di durata più breve o riparate dall'azione diretta della pioggia [4].

4) Formazione della patina blu-verde

Con il passare degli anni tutte le superfici bronzee esposte all'atmosfera arrivano ad ottenere la colorazione blu-verdastra tipica delle statue in bronzo all'aperto e dovuta ai composti di corrosione del rame [1-5]. Oltre ai prodotti di corrosione della lega, nella patina possono essere presenti anche sostanze organiche o carboniose di origine biologica o derivanti da precedenti trattamenti fatti a scopo di conservazione o di pulitura.

Superficialmente, oltre ad eventuali residui organici o sostanze carboniose, possono essere presenti incrostazioni calcaree, grani silicei o diverse altre sostanze provenienti dall'atmosfera [1,4-6]. La patina è, dunque, un complesso sistema mineralogico la cui composizione chimica e strutturale dipende dal tipo di metallo o lega del manufatto e dalla tecnologia impiegata per la sua realizzazione [1]. Dipende, inoltre, dall'ambiente in cui il manufatto stesso si è trovato esposto [1].

Il fenomeno corrosivo del bronzo si identifica, quindi, con l'accumulo dei prodotti di corrosione insolubili o poco solubili sulla superficie metallica, come la cuprite e gli ossidi di stagno, e la lisciviazione dei prodotti solubili del rame e dello zinco.

In generale, la patina di un bronzo esposta all'atmosfera può essere descritta come costituita da almeno tre strati [1,4-6]:

1. uno strato interno, a contatto con il substrato metallico, costituito da cuprite e ossidi di Sn amorfi (ed eventualmente cloruri);
2. uno strato intermedio di colore verde costituito da sali di Cu e composti di Pb;
3. uno strato esterno più scuro, e più o meno spesso, che si forma con la deposizione delle particelle provenienti dall'atmosfera (quarzo, gesso, ossidi metallici, composti organici e particolato).

Nell'ambito degli studi riguardanti il meccanismo della corrosione atmosferica del bronzo, Robbiola e altri [6,8] hanno distinto tra due tipi di patina: una patina "nobile" che protegge la lega sottostante da successivi attacchi corrosivi ed una patina non protettiva che si formano rispettivamente in zone del manufatto protette dall'azione diretta della pioggia e zone del manufatto esposte all'azione diretta della pioggia.

Come schematizzato in fig.5.3, si possono perciò presentare due casi:

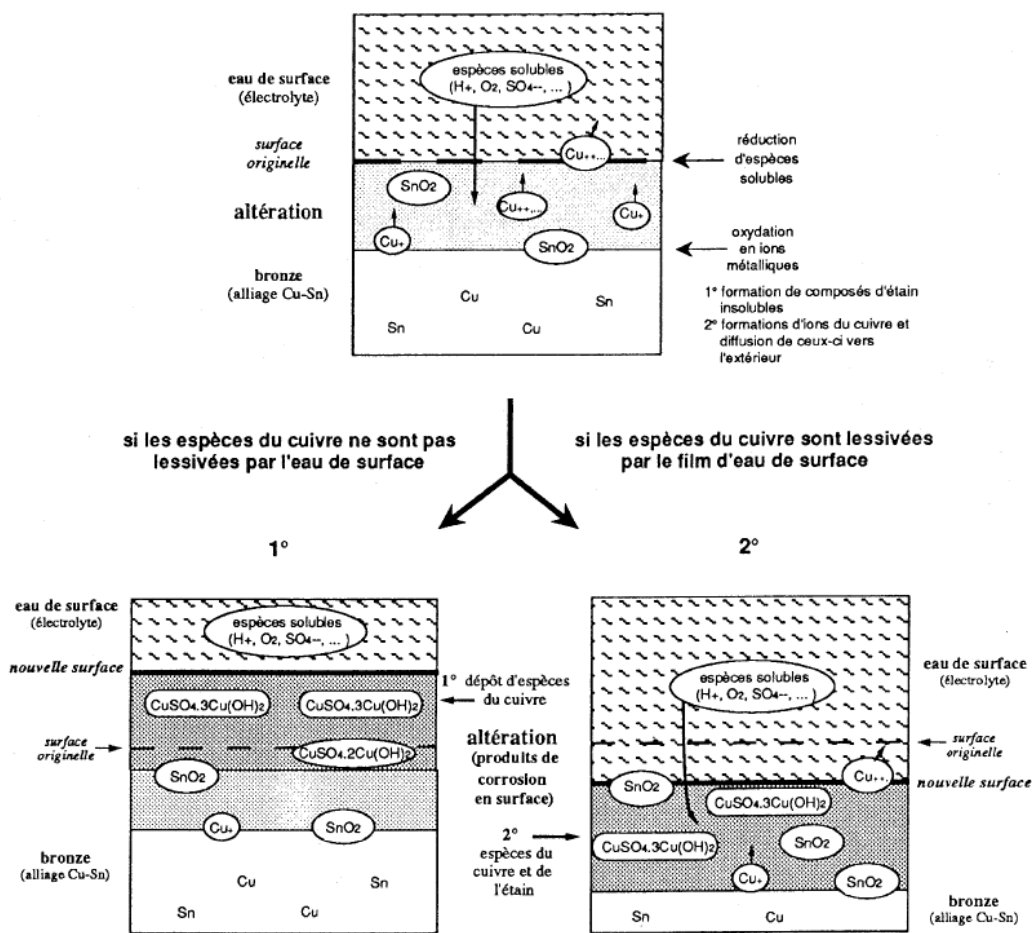


Fig.5.3: Rappresentazione schematica della corrosione dei bronzi all'aperto: 1) formazione della patina protettiva e 2) formazione della patina non protettiva [6].

1. formazione della patina "nobile": sulle superfici riparate gli ioni rame raggiungono concentrazioni sufficientemente elevate per far sì che altri sali possano precipitare depositandosi sullo strato iniziale di ossidi di rame già presente. Questo secondo strato di sali diventa protettivo a partire da un certo spessore e la dissoluzione della lega viene così rallentata. In una zona riparata l'acqua viene fortemente trattenuta sulla superficie creando film acquosi stagnanti nei quali è favorito il deposito dei costituenti atmosferici [1,6,10]. Così, in condizioni di pioggia stagnante, si ha la formazione di uno strato di prodotti più spesso che rallenta il fenomeno corrosivo, in cui sono presenti sia i prodotti di alterazione della lega base sia prodotti riconducibili alle deposizioni atmosferiche. Per questo motivo, le patine riparate sono soggette a condizioni di corrosione meno aggressive rispetto alle patine esposte.

2. formazione della patina non protettiva: nelle zone esposte gli ioni rame vengono lisciviati nell'ambiente dalla pioggia battente e di conseguenza lo strato più esterno della patina sarà poroso e poco compatto. L'azione liscivante delle precipitazioni previene la ritenzione superficiale dei costituenti dell'aria e dissolve i composti più solubili della patina [1]. In queste condizioni, la patina si forma più lentamente ed è meno spessa rispetto a quella di una zona riparata. Infatti, pur essendo rilevabile la crescita di prodotti di corrosione, l'asportazione di materiale metallico da parte della pioggia prevale sulla formazione di prodotti di corrosione [9]. La patina sarà costituita principalmente dai prodotti di corrosione amorfi e nano cristallini dello stagno. Tuttavia, non potendo questi ultimi arrestare o limitare la dissoluzione degli elementi di lega, si attiveranno dei processi ciclici di corrosione con conseguente perdita di altro materiale metallico.

Dunque, un fattore importante che influenza le caratteristiche della patina è la geometria di esposizione del manufatto (inclinazione e orientazione), in particolare è importante distinguere se la formazione della patina avviene in condizioni di diretta esposizione alle precipitazioni o avviene in condizioni riparate [1,6,9,10,57]. Come visto, in queste due condizioni si hanno effetti diversi: la superficie è nel primo caso sottoposta all'azione meccanica e liscivante delle precipitazioni mentre nel secondo caso è soggetta a strati acquosi stagnanti. Per questa ragione, le patine formatesi in corrispondenza di queste due aree presentano caratteristiche morfologiche e composizionali profondamente differenti [6,9]. In fig.5.4 è riportato come esempio di questa differenziazione un dettaglio della scultura in bronzo de 'Il pensatore' di Rodin [6].

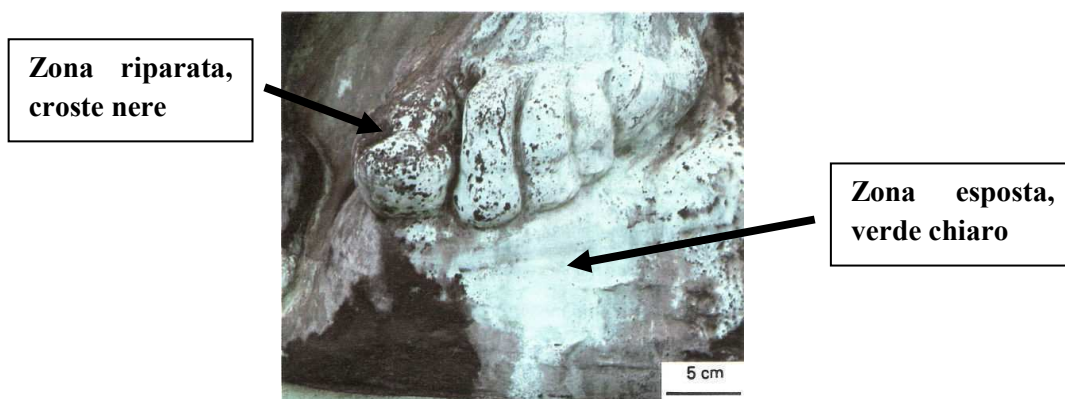


Fig.5.4: Dettaglio della scultura bronzea 'il Pensatore' (Rodin Museum, Parigi) con indicato la differenziazione tra zona esposta (sulla destra) e riparata (sinistra) [6].

Per quanto riguarda la composizione della patina, la principale differenza tra le due patine sviluppatesi nelle due modalità di esposizione è l'arricchimento superficiale di stagno nelle zone esposte. Infatti, a seguito della lisciviazione da parte della pioggia dei prodotti di rame, si ha un arricchimento superficiale relativo negli ossidi di stagno insolubili, i quali vanno a costituire una importante frazione delle patine esposte [6,9].

Altra differenza importante nella composizione delle patine è la significativa presenza di elementi di origine atmosferica (gesso, quarzo, particolato, ossidi metallici) e di composti di corrosione dei cloruri (atacamite, paratacamite) nelle zone riparate, mentre in condizioni esposte questi prodotti vengono di solito rilevati in tracce solo dopo lunghi tempi di esposizione [1,6,57]. Questo fenomeno di accumulo si traduce nella formazione delle tipiche 'croste nere' osservabili nelle zone riparate (fig.5.4) [6,57].

Per quanto riguarda invece i solfati di rame, che sono i principali prodotti di corrosione delle leghe di rame, la principale differenza che si riscontra è che nelle patine riparate è favorita la formazione di antlerite piuttosto che di brochantite [5,6,8,57]. Infatti, la formazione di un solfato di rame piuttosto che di un altro dipende dal pH dello strato acquoso. Durante l'evaporazione degli strati acquosi stagnanti in condizioni riparate, il pH diminuisce e la concentrazione di ioni rame aumenta. In queste zone riparate l'evaporazione è abbastanza lenta, la riduzione di volume del film acquoso porta ad una soluzione altamente concentrata e acida rendendo possibile la formazione di antlerite [1,6,57].

Diversamente, nelle zone esposte l'evaporazione è più rapida e lo strato acquoso non raggiunge pH sufficientemente bassi per poter formare l'antlerite; in queste zone perciò è favorita la formazione di brochantite [1]. Tuttavia, sulle superfici esposte gli eventi piovosi continui ostacolano la formazione di quest'ultima e di solito essa non viene rilevata o viene rilevata in tracce o al suo posto viene rilevato il composto precursore posnjakite [4,9].

5.3 Corrosione atmosferica dei bronzi dorati

I manufatti in bronzo dorato subiscono fenomeni di degrado che sono riconducibili alla corrosione del substrato bronzeo [12-14]. Generalmente il rivestimento in oro presenta discontinuità derivanti dalla tecnica di doratura utilizzata.

Nel caso della doratura con amalgama di mercurio, tali discontinuità sono costituite dalle zone porose nelle quali la brunitura non è stata in grado di compattare lo strato di oro (par.3.2). Attraverso queste zone avviene l'interazione fra il substrato in bronzo e l'ambiente di esposizione e la conseguente corrosione del substrato metallico. La corrosione del bronzo, è inoltre accelerata dall'accoppiamento galvanico tra il Cu (anodo) e l'Au (catodo). L'effetto di questi fenomeni è il danneggiamento ed il distacco dello strato di oro per effetto della crescita all'interfaccia dei prodotti di alterazione del bronzo [12,13].

In generale, al deterioramento dei bronzi dorati contribuiscono due fenomeni: il processo di corrosione e la deposizione di particolato atmosferico [12,13].

Attraverso la porosità dello strato di doratura, la lega bronzea, ed in particolare il Cu in essa contenuta, interagisce con l'ambiente esterno. All'interfaccia bronzo-Au si formerà un primo strato di prodotti di corrosione costituito principalmente da ossidi. Successivamente, gli ossidi subiscono successive trasformazioni in composti meno stabili a causa degli agenti aggressivi presenti in atmosfera (solfati, nitrati e cloruri).

I sali di rame così formati generalmente possiedono un volume relativo maggiore rispetto a quello della semplice lega e provocano uno stato di tensione sulla doratura portando alla formazione di micro-bolle (*micro-blistering*) che favoriscono il sollevamento del rivestimento d'oro. Il risultato di questi processi di degrado è una perdita di aderenza dello strato d'oro sul substrato di bronzo e l'aprirsi di minuscoli crateri sullo strato di doratura a causa dell'espulsione dei cristalli dei sali di rame che creano un film verdastro sulla superficie.

Infine, l'acquisita rugosità della doratura a seguito della formazione di prodotti di corrosione in superficie, favorisce il deposito di particelle atmosferiche (gesso, ossidi metallici, particolato, sabbia, ecc.) che anneriscono la doratura.

La corrosione del bronzo, stimolata dall'accoppiamento galvanico Cu-Au, porta quindi al danneggiamento della doratura per effetto della crescita all'interfaccia dei prodotti di alterazione del bronzo. Il fenomeno non costituisce perciò solo un problema estetico ma anche un problema di conservazione in quanto compromette la stabilità della doratura [12-14].

In fig.5.5 ed in fig.5.6 vengono riportate, rispettivamente, la schematizzazione della stratigrafia di un bronzo dorato e la rappresentazione di un caso reale di deterioramento di bronzo dorato.

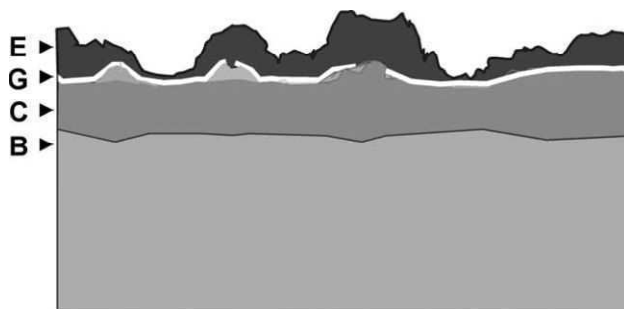


Fig.5.5: rappresentazione schematica di una superficie dorata corrosa: (E) incrostazioni e prodotti di corrosione, (G) doratura, (C) prodotti di corrosione del substrato e (B) substrato bronzeo [14].



Fig.5.6: Prodotti di corrosione affiorati sulla superficie della formella della Porta del Paradiso *Storie di Abele e di Caino* prima del restauro [40].

6. METODI DI PROTEZIONE PER BRONZI ESPOSTI ALL'APERTO

Nel campo dei beni culturali, la procedura più comune per ridurre il fenomeno corrosivo del rame e delle sue leghe consiste nell'eseguire un trattamento sulla superficie del manufatto, anche se essa è già interessata da fenomeni di degrado (caso più comune). Le metodologie di conservazione, attualmente impiegate, prevedono l'applicazione di un doppio strato protettivo in cui lo strato più interno è costituito da un inibitore di corrosione (normalmente il benzotriazolo, BTA) mentre lo strato più esterno è costituito da un rivestimento di sostanze tradizionalmente utilizzate come protettivi delle superfici metalliche (cera, vernice, resina) [16].

Affinché il doppio strato di rivestimento sia duraturo quando esposto all'ambiente aggressivo, questo deve possedere diverse proprietà, non facili da ritrovare tutte contemporaneamente in un unico prodotto [58]. Queste proprietà sono:

- a) compatibilità chimica con la superficie metallica, che si traduce in buona adesione e buona resistenza chimica nei confronti dell'ambiente;
- b) bassa permeabilità all'ossigeno e all'acqua;
- c) buona resistenza ai raggi ultravioletti;
- d) adeguata flessibilità in modo da sopportare eventuali sollecitazioni termiche;
- e) capacità di non modificare l'aspetto estetico della superficie bronzea (colore, lucentezza, opacità);
- f) reversibilità (possibilità di rimozione in caso di deterioramento del trattamento).

Sui manufatti bronzei già corrosi, l'applicazione di un qualsiasi trattamento superficiale prevede necessariamente la rimozione dei prodotti di corrosione più instabili che potrebbero continuare a reagire comportando ulteriore degrado del substrato metallico. Tali prodotti possono essere rimossi mediante abrasione (con cesello o lana di bronzo), sabbatura (con gusci di noci tritate, acqua ad alta pressione, tutoli di mais), trattamenti chimici (con chelanti o agenti complessanti o lavaggio con detergenti) e anche pulitura laser [1,58].

Per quel che riguarda i rivestimenti tradizionalmente utilizzati per proteggere i metalli, questi includono anche olii (olio di limone, paraffina, lino e ricino) e cere naturali (come le miscele di carnauba e cera d'api). Tuttavia, questi rivestimenti presentano lo svantaggio di saturare facilmente le patine già formate, provocandone l'inscurimento. Inoltre, le cere naturali possono contenere acidi liberi in grado di attaccare la superficie metallica [58].

I restauratori attualmente preferiscono l'uso di cere microcristalline (lineari, cicliche o ramificate) ottenute dalla raffinazione del petrolio [59].

La capacità protettiva delle cere è generalmente attribuita alla capacità di creare una superficie idrofoba. La loro applicazione comporta una significativa riduzione della formazione dei prodotti di corrosione sui bronzi (in particolare negli ambienti fortemente inquinati) e un rallentamento nella variazione del colore della superficie metallica [1]. Uno svantaggio comune della cera è dato dalla sua fusione sui manufatti esposti ai raggi diretti del sole [60].

Nel campo delle vernici e delle resine, diversi composti polimerici (nitrocellulosa, polisilossani, poliuretano, resine poliestere e resine acriliche) sono stati proposti per la protezione e conservazione degli oggetti metallici corrosi [61,62]. Tra queste tipologie di rivestimento, il *Paraloid B72*, copolimero di etilmetacrilato e metilacrilato, è ampiamente usato nei trattamenti di conservazione nel campo dei beni culturali in virtù delle sue molteplici proprietà. Esso è infatti molto resistente alle condizioni ambientali più aggressive, all'azione della luce e di molti composti chimici. Inoltre, è flessibile, molto resistente nel tempo e non altera i colori della patina essendo trasparente [63].

In particolare, sono oggi ampiamente impiegati i formulati cere/vernici con aggiunta di un inibitore, in modo da unire le proprietà protettive dei tradizionali rivestimenti con la capacità degli inibitori di ostacolare la corrosione. Tra questi, c'è il formulato *Incralac*, una soluzione di *Paraloid* e derivati del BTA specifico per le leghe di rame. Una volta asciutto, esso forma un film trasparente e brillante molto elastico e resistente alle variazioni climatiche e alla luce [64]. Il *Soter*, anch'esso specifico per le leghe di rame, è una miscela di cere naturali cristalline, polimeri organici e derivati del BTA [65].

Riguardo gli inibitori, essi, si possono definire come sostanze che, aggiunte in piccole quantità sul substrato metallico, ne riducono efficacemente la velocità di corrosione [66].

Il benzotriazolo (fig.6.1) e i suoi derivati sono gli inibitori comunemente impiegati nel campo della conservazione dei beni culturali grazie alla loro efficacia nell'inibire la corrosione del rame [16].

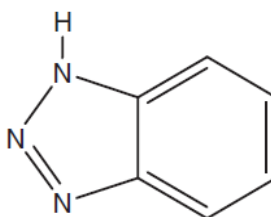


Fig.6.1: Struttura chimica del 1,2,3-benzotriazolo (BTA) [67].

Secondo diversi studi, il BTA rallenta sia la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno sia la reazione anodica di ossidazione del rame ma il suo effetto è predominante sulla inibizione della reazione anodica. È certo che il rame e il BTA formano il complesso superficiale Cu(I)-BTA che coinvolge la formazione di legami Cu-N ma l'esatta struttura del complesso e la modalità con cui esso si lega alla superficie del metallo sono ancora in discussione [67].

Sono state proposte diverse orientazioni del complesso Cu(I)-BTA rispetto alla superficie metallica (perpendicolare, parallelo o inclinato). Negli anni '60 Cotton e altri [68] hanno proposto una struttura a zig zag per il complesso Cu(I)-BTA (riportata in fig.6.2), in cui il rame si coordina al BTA con un atomo di N attraverso il doppietto solitario e con un legame covalente che comporta sostituzione di un atomo di idrogeno del gruppo N-H.

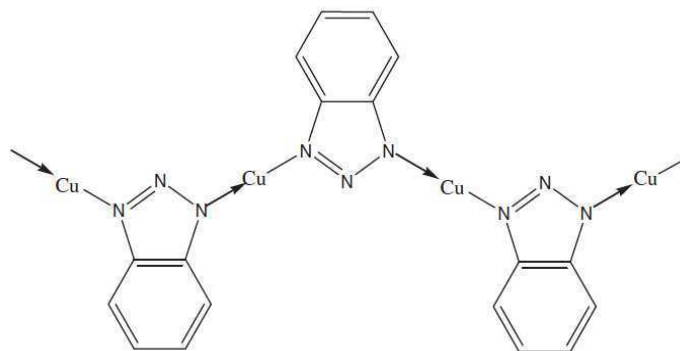


Fig.6.2: Complesso Cu(I)-BTA adsorbito sulla superficie del Cu secondo Cotton [67,69].

Rubim e altri [69] proposero un modello migliorato della struttura proposta da Cotton partendo dalla considerazione che gli atomi N1 ed N3 del BTA sono equivalenti a seguito della delocalizzazione degli elettroni π dell'anello.

Tuttavia, l'impiego negli anni '90 di tecniche superficiali ad alta sensibilità ha suggerito l'ipotesi di una sovrapposizione parallela di molecole BTA, mediante una struttura di tipo concatenata, con il piano molecolare perpendicolare o leggermente inclinato rispetto alla superficie [67].

Törnkvist e altri hanno testato diversi metil-benzotriazolo monosostituiti come inibitori di corrosione del rame in una soluzione 0,1M di NaCl [70]. Mentre 1-Me-BTA e 2-Me-BTA si sono dimostrati inefficaci nel prevenire la corrosione del rame, 4-Me-BTA e 5-Me-BTA hanno mostrato una maggiore protezione rispetto al BTA non-sostituito, probabilmente in virtù del loro maggiore carattere idrofobo. Infatti la presenza di gruppi metilici sull'anello triazolico riduce la capacità della molecola di BTA di coordinarsi alla superficie del rame, a causa degli effetti sterici, cosa che non si verifica se la sostituzione avviene sull'anello benzenico.

In una soluzione 0,1M di NaClO₄, Brunoro e altri [71] hanno dimostrato che sul rame OFHC (*Oxygen-free high conductivity*, ossia una lega di rame con ridotto tenore di O) il 5-esil-BTA è più efficace del BTA non sostituito. L'efficacia di inibizione sul rame dei 5-alcil-derivati del BTA (metil-, butil- ed esil-) in una soluzione al 3,5% di NaCl a pH 2,5 e pH 7 aumenta all'aumentare della lunghezza della catena alchilica, probabilmente in seguito al maggiore carattere idrofobico acquisito [72]. Come notato da Tommesani e

altri [72], l'efficacia di inibizione aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica in una soluzione di solfato ma, in una soluzione 0,1M di NaCl, solo il 5-butyl-BTA e il 5-esil-BTA sono più efficaci del BTA non-sostituito. L'aumentata efficienza di inibizione è stata quindi attribuita alla formazione di un film superficiale più idrofobo e resistente e con meno difetti [73].

Nonostante il BTA sia l'inibitore più impiegato nel trattamento delle leghe di rame, esso non è così efficace sui manufatti di bronzo a causa della sua scarsa reattività con il piombo e lo stagno presenti nella lega [74]. Inoltre, il BTA e molti dei suoi derivati hanno effetti tossici sull'ambiente e sugli animali [17][18] e c'è il sospetto che il BTA possa essere cancerogeno per l'uomo [19].

Per questi motivi, numerose sono le ricerche volte ad identificare inibitori non tossici alternativi al BTA in grado di proteggere adeguatamente i bronzi esposti nelle atmosfere urbane, industriali e marine [16]. Sebbene alcune di queste ricerche si siano focalizzate su inibitori inorganici, la maggior parte di queste è, attualmente, concentrata sui composti organici contenenti eteroatomi [75]. Infatti, è stato osservato che la presenza in una molecola di eteroatomi come azoto o zolfo migliora la sua efficienza come inibitore di corrosione nei confronti del rame. Ciò è dovuto alla presenza di orbitali d vuoti nell'atomo di Cu, i quali formano legami coordinati con atomi donatori di elettroni e, talvolta, interagiscono con gli elettroni π degli atomi degli anelli coniugati [75].

A tal proposito, Varvara e altri [76] hanno testato quattro derivati del tiadiazolo non tossici (fig.6.3) sulla corrosione del bronzo in una soluzione areata di 0,2 g/L di Na_2SO_4 e 0,2 g/L di NaHCO_3 a pH 5. I composti investigati sono 2-mercapto-5-ammino-1,3,4-tiadiazolo (MAT), 2-mercapto-5-acetilammino-1,3,4-tiadiazolo (MAcAT); 2 mercapto-5-metil-1,3,4 tiadiazolo (MMeT) e 2-mercapto-5-fenilammino-1,3,4-tiadiazolo (MPhAT). I risultati indicano che l'aggiunta di tutti e quattro gli inibitori comporta una diminuzione della corrente anodica e che l'effetto di inibizione aumenta all'aumentare della concentrazione degli inibitori (escluso il MPhAT). L'efficienza di inibizione è maggiore in presenza di gruppi funzionali fenil-ammino o ammino e segue l'ordine $\text{MPhAT} > \text{MAT} > \text{MAcAT} > \text{MMeT}$.

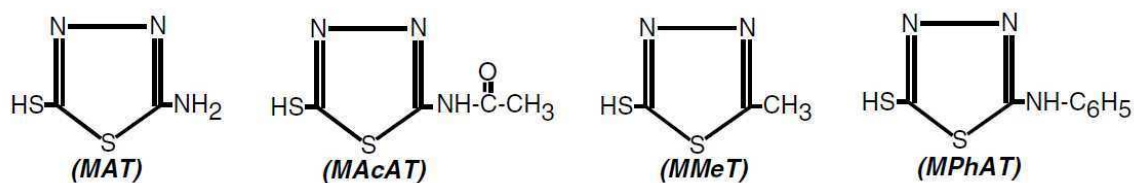


Fig.6.3: Struttura molecolare dei tiadiazoli studiati in [76].

Rahmouni e altri [77] hanno studiato l'efficacia inibitrice di tre differenti derivati del triazolo (benzotriazolo BTA, bi-triazolo BiTA e amino-triazolo ATA) su una patina di bronzo ottenuta artificialmente mediante invecchiamento in una soluzione costituita da 0,2 g/L di Na₂SO₄ e 0,2 g/L di NaHCO₃. La patina così formata è stata isolata dal substrato di bronzo e inserita in un microelettrodo cavo cilindrico insieme all'inibitore e alla soluzione di invecchiamento acidificata a pH 3. Il test, che simula l'effetto della pioggia acida nelle aree urbane sulle patine di corrosione e che vuole indagare la stabilità delle patine in queste condizioni, ha mostrato che tutte e tre le molecole diminuiscono la corrente anodica di corrosione e che l'efficacia di inibizione diminuisce secondo l'ordine BTA > BiTA > ATA.

Gli alcossisilani e i composti simili del silicio sono attualmente oggetto di una intensa ricerca perché formano rivestimenti ecocompatibili e protettivi per le superfici metalliche e sono in grado di sostituirsi ad altri metodi tradizionali di inibizione come, per esempio, l'uso dei cromati (anch'essi tossici come il BTA) [20,21].

Il processo di idrolisi e di condensazione dei silani è un processo che potenzialmente può essere applicato per modificare le superfici dei metalli, anche in presenza di ossidi, allo scopo di migliorare la loro resistenza alla corrosione [78]. Nel processo di condensazione superficiale tra i gruppi silanologici con gli ossidi idrati della superficie metallica, la formazione del legame ossano Si-O porta ad un buon ancoraggio del film di silano al substrato metallico. Inoltre, in una successiva fase di reticolazione, i gruppi silanologici possono reagire tra loro per formare legami silossanici, e quindi costruire spessi strati protettivi metallo-polimerici [79].

Per quel che riguarda il rame, molta attenzione è stata rivolta ad alcuni composti silanici caratterizzati da un gruppo mercapto (-SH). Alcuni autori [80][81] hanno suggerito, infatti, che tali molecole reagiscono con il rame attraverso l'atomo di zolfo e infatti molti

derivati del silano che presentano il gruppo -SH sono efficaci inibitori della sua corrosione .

Ying-Sing Li ed altri [78] hanno testato l'efficacia del bis(trimetossisilil)etano (BTMSE) e del (3-mercaptopropil) trimetossisilano (PropS-SH, in fig.6.4) come sol-gel su rame e su alluminio. I substrati sono stati immersi nel sol-gel per 2 minuti, fatti asciugare all'aria e posti in un forno ad alta temperatura per una reticolazione (*curing*) di 3 ore; infine sono stati esposti in soluzioni di NaCl. Le analisi elettrochimiche hanno indicato che il rivestimento sol-gel ha migliorato la protezione dalla corrosione di entrambi i metalli.

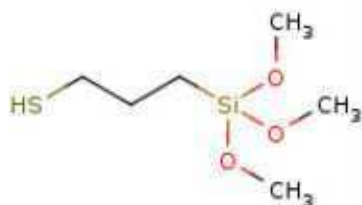


Fig.6.4: Struttura chimica del PropS-SH [23].

Zucchi e altri [17] hanno testato l'efficacia di quattro composti a base di silano (3-mercapto-propil-trimetossisilano (PropS-SH), n-ottadecil-trimetossi-silano (OctadecS), bis-trimetossi-silil-etano (BTSE) e fenil-trimetossi-silano (PhS)) su elettrodi cilindrici di rame OFHC.

Gli elettrodi sono stati immersi in una soluzione idroalcolica di silano (90:6:4 v/v di metanolo/acqua/silano) a temperatura ambiente per tempi diversi tra 2 e 60 min e regolato il pH a 4, 7 e 10. Prima dell'immersione degli elettrodi, le soluzioni di inibitori sono state mantenute in condizioni di agitazione per 1 ora per permettere l'idrolisi dei gruppi Si-OCH₃. Dopo immersione, gli elettrodi di rame sono stati essiccati in aria calda e lasciati reticolare (*curing*) per 1 ora in un forno ad aria a 100 °C. Gli elettrodi di rame inibiti sono stati, infine, immersi in una soluzione 0.6M di NaCl.

Le analisi elettrochimiche hanno indicato che BTSE presenta una scarsa efficienza di inibizione a tutti i pH e a tutti i tempi di pretrattamento, mentre PhS mostra buona efficienza solo in condizioni acide (pH 4). OctadecS ha mostrato ottime efficienze in quasi tutti i casi, ma la sua efficacia diminuisce per brevi tempi di pretrattamento in

condizioni alcaline e di neutralità, mentre PropS-SH ha mostrato eccellenti risultati (con efficienze di inibizione superiori al 99% in tutti i casi), indipendentemente dal pH o dal tempo di pretrattamento impiegato. Da questi studi, si è giunti alla conclusione che il legame tiolato (-SR) permette un migliore ancoraggio del film di silano sulla superficie del rame e la presenza di una frazione carboniosa aromatica o alifatica favorisce la formazione di uno strato protettivo.

In fig.6.5 è rappresentato il legame tra le molecole di PropS-SH e la superficie metallica e la formazione dei legami tiolato [82].

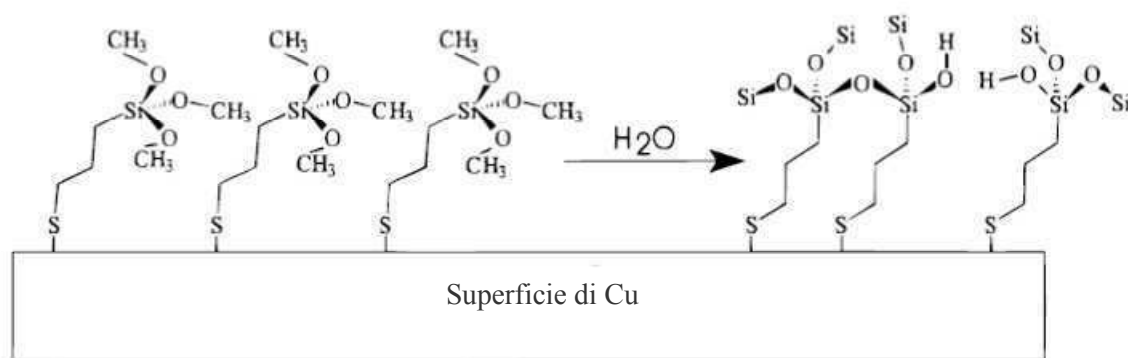


Fig.6.5: Rappresentazione schematica della formazione del film di PropS-SH sulla superficie di Cu [82].

In seconda analisi, Zucchi e altri [20] hanno studiato l'influenza di diversi parametri sulle proprietà del film di silano sulla superficie del rame. In questo studio, il tempo di immersione è stato fissato a 60 min e il pH a 4; i test sono stati eseguiti su un campione in soluzione, su un campione pre-invecchiato per 24 ore all'aria e su un campione fatto reticolare con *curing* di un'ora a 100°C in forno ad aria.

I risultati hanno mostrato che, anche con una durata di immersione molto breve, le molecole di PropS-SH possono legarsi al rame tramite il gruppo mercapto, in modo più debole all'inizio (probabilmente per la presenza dei legami idrogeno) e in seguito in maniera più marcata grazie al legame tiolato (Cu-S-C) che si forma per condensazione fra il gruppo -SH del PropS-SH e il gruppo -OH presente sulla superficie del rame. Durante la successiva fase di reticolazione, avviene una ulteriore condensazione, soprattutto nella parte più esterna del film, creando un rivestimento più denso, meno permeabile e con più alta efficienza di inibizione della corrosione. La reticolazione,

infatti, promuove la trasformazione delle molecole PropS-SH ad uno strato tridimensionale a seguito della formazione dei legami silossanici (-Si-O-Si-).

Balbo e altri [16] hanno in particolare studiato l'influenza del tempo di *curing* sulla qualità del film di PropS-SH al fine di identificare le migliori condizioni operative. A questo scopo sono stati indagati campioni di bronzo dopo 1, 10 e 60 giorni di *curing* a temperatura ambiente, immersi in soluzione al 3,5% di NaCl. Le analisi delle curve di polarizzazione hanno mostrato in tutti i casi una diminuzione della corrente della reazione anodica e catodica, diminuzione che è risultata essere superiore nel caso del campione reticolato per 60 giorni. Inoltre, le analisi FTIR effettuate sui campioni da Balbo e altri hanno indicato che la reticolazione (formazione del legame Si-O-Si) risulta incompleta per un tempo di *curing* di 30 giorni mentre risulta completa a 60 giorni di *curing*.

Zucchi, Monticelli e altri [83] hanno studiato la formazione del film di OctadecS sulla superficie del rame, impiegando le stesse condizioni sperimentali utilizzate con il PropS-SH in [20]. Essi hanno concluso che con un solo ciclo di immersione, il film di OctadecS che si forma è molto sottile, molto poroso e quindi poco protettivo. Nel caso di campioni immersi in soluzione per 24 ore, una certa condensazione tra le molecole di OctadecS debolmente adsorbite avviene ugualmente, ma le proprietà di inibizione non sono persistenti nel tempo. Invece, il processo di reticolazione, che favorisce notevolmente la formazione dei legami silossanici, dà luogo ad un film molto più spesso e meno difettoso, la cui azione di inibizione è notevole e persistente.

Attualmente, i ricercatori hanno focalizzato la loro attenzione sullo studio di silani addizionati di nano particelle tipo CeO₂ [84]. A tal proposito, Zhang e altri hanno riportato che l'aggiunta di nanoparticelle di ceria (CeO₂) migliora la capacità di inibizione dei silani, soprattutto, in ambiente acido [85].

Un rivestimento di silano arricchito con nanoparticelle CeO₂ è stato testato da Zanotto e altri [86] su un campione di lega di magnesio. Dalle prove è risultato che l'aggiunta del cerio migliora la capacità protettiva del silano in quanto favorisce la formazione di un film meno poroso e con meno difetti, e che gli ioni cerio Ce⁴⁺ possono sostituire alcuni atomi di Si durante la polimerizzazione/condensazione del processo sol-gel (formando una rete di legami Si-O-Ce) o possono rimanere intrappolati all'interno del film di silano come specie solubili (ossidi/idrossidi di cerio). Inoltre, la maggiore efficienza riscontrata

può essere legata alla precipitazione di prodotti di corrosione insolubili a base di idrossido di cerio sulle aree danneggiate.

Nello specifico dei bronzi, la letteratura riporta poche informazioni riguardanti l'uso dei silani modificati con aggiunte di nano particelle.

In un recente lavoro di tesi [23], sono stati testati su campioni preinvecchiati di bronzo quaternario (Cu-Sn-Zn-Pb) l'inibitore PropS-SH tal quale e PropS-SH con aggiunta di nanoparticelle di CeO₂ in modo da valutare la influenza delle nanoparticelle sulla efficacia protettiva del film di inibitore. L'intervallo delle dimensioni delle nanoparticelle è 20-40 nm e la concentrazione utilizzata è di 250 ppm in soluzione di etanolo. Insieme ad un campione di bronzo di riferimento (prepatinato ma non inibito), i campioni inibiti sono stati sottoposti ad un test di immersione alternata (*wet&dry test*), della durata di 15 giorni, in una soluzione che riproduce la composizione della pioggia acida urbana. I risultati ottenuti sulle soluzioni di invecchiamento ha indicato che il PropS-SH con nano particelle di ceria è più efficiente nell'inibire la corrosione rispetto al PropS-SH tal quale.

Per quanto riguarda gli inibitori di corrosione per i bronzi dorati, Balbo e altri [16] hanno effettuato prove preliminari per valutare la capacità di inibizione del PropS-SH nella corrosione del bronzo dorato. In questo test è stato monitorato il potenziale e la corrente galvanica della coppia bronzo/oro per campioni di bronzo immersi per 5 giorni in una soluzione 3,5% in peso di NaCl e in una soluzione di pioggia artificiale (AR), in assenza e in presenza di PropS-SH con tempi di reticolazione di 1 e 10 giorni. Per i campioni immersi nella soluzione di NaCl, i migliori risultati sono stati osservati per un *curing* di 10 giorni, con una diminuzione significativa e costante della corrente galvanica. Per i campioni immersi nella pioggia artificiale, PropS-SH produce una continua diminuzione della corrente nel tempo sia per il *curing* di 1 giorno che di 10 giorni. Questi risultati preliminari indicano che il trattamento con PropS-SH può assicurare al bronzo una buona resistenza alla corrosione anche in presenza dell'accoppiamento galvanico con l'oro.

7. MATERIALI E METODI

7.1 Studio di casi reali: caratterizzazione dei prodotti di corrosione delle statue del Popolano e del Garibaldi di Bologna

7.1.1 Caso 1: Statua del Popolano

In occasione del 150° anniversario dell'Unità d'Italia sono stati restaurati tre monumenti bronzei dal grande valore simbolico per Bologna e per il Risorgimento, tra i quali la statua ai caduti detta del "Popolano" in Piazza VIII Agosto e la statua di Giuseppe Garibaldi in Via Indipendenza. Il restauro è stato finanziato nell'ambito del progetto nazionale "I luoghi della memoria" e realizzato dall'Unità tecnica di missione per la celebrazione dei 150 anni, in collaborazione con la direzione regionale per i beni culturali e paesaggistici dell'Emilia-Romagna ed il Comune di Bologna [87]. Le fasi principali dell'intervento di restauro del Popolano sono state la pulitura e la stabilizzazione delle superfici in bronzo (vernice acrilica e cera microcristallina), la pulitura del basamento e il risanamento delle strutture di supporto deteriorate [88].

I campioni analizzati in questo lavoro di tesi sono stati prelevati con bisturi dalla statua bronzea del Popolano durante il lavoro di restauro e consistono di polveri derivanti dalle patine di corrosione presenti sul monumento e di alcuni trucioli metallici della lega base, casualmente prelevati insieme alle polveri.

I campioni di patina della statua del Popolano sono stati analizzati mediante microscopio elettronico a scansione a pressione variabile (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) accoppiato a spettrometro a dispersione di energia (EDS, Oxford Instruments INCA ENERGY 350 con rilevatore raggi-X Si(Li)) e microscopia μ -Raman (Renishaw Invia con microscopio ottico DMLM, $\lambda = 514,5$ nm, Potenza= 50 mW) allo scopo di ottenere informazioni sulla morfologia e sulla composizione.

7.1.2 Caso 2: Statua del Garibaldi

I campioni prelevati dalla statua del Garibaldi durante il lavoro di restauro (effettuato dalla società di indagini e restauro *Leonardo s.r.l.* di Bologna) consistono di polveri derivanti dalle patine di corrosione presenti sul monumento. I campioni, caratterizzati in

un precedente lavoro di tesi, sono stati anch'essi analizzati mediante SEM ed EDS e μ -Raman [89].

Le informazioni riguardanti le patine delle statua del Garibaldi sono state quindi messe a confronto con quelle della statua del Popolano in modo da ottenere una visione più completa sulla corrosione dei bronzi all'aperto nella zona di Bologna.

7.2 Influenza dell'inibitore PropS-SH sulla resistenza alla corrosione del bronzo quaternario in condizioni che simulano l'esposizione a pioggia battente (dropping test)

7.2.1 Bronzo OPD

Al fine di studiare in laboratorio i meccanismi della corrosione atmosferica per effetto della pioggia acida, sono stati impiegati campioni di bronzo quaternario Cu-Sn-Zn-Pb con aggiunta di Sb commissionati dall'Opificio delle Pietre Dure di Firenze e aventi una composizione simile a quella del bronzo quaternario dei bronzi rinascimentali, con particolare riferimento alla Porta Est ("Porta del Paradiso") del Battistero di Firenze (descritta nel par.4.3).

I campioni di bronzo, dorato e non, sono stati prodotti dall'artigiano orafo Alessandro Pacini (*Laboratorio Aliseda*, Montepulciano (SI)) e sono stati tagliati sotto forma di lastre a parallelepipedo di dimensioni pari a circa 4,0 x 1,7 x 0,6 cm. La composizione della lega OPD, valutata in precedenti lavori mediante tecnica XRF [16], è indicata in tab.7.1.

Tab.7.1: Composizione % in peso del bronzo OPD ottenuta mediante XRF [16].

	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb	Altri
% in peso	91,9±0,1	2,8±0,1	2,9±0,7	0,8±0,1	1,1±0,1	tracce

L'analisi microstrutturale della lega, anch'essa precedentemente studiata, è stata eseguita mediante microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione SEM [23]. In fig.7.1a è riportata l'immagine della lega dopo attacco metallografico con FeCl₃/HCl, la quale mostra la struttura dendritica tipica di un getto grezzo di fusione. Le immagini BSE-SEM della lega (fig.7.1b) evidenziano invece una struttura costituita prevalentemente da una matrice Cu α con la tipica micro-segregazione dendritica (che consiste, come descritto nel par.2.5, nell'arricchimento di Cu a cuore dendrite (aree grigie) e arricchimento di Sn a bordo dendrite (aree grigio chiare)). Al bordo dendrite sono anche osservabili i globuli di Pb (punti bianchi) immiscibili nella matrice α Cu e segregati al bordo insieme ad alcune porosità di getto (punti neri). È stata inoltre rilevata a bordo grano la presenza dell'eutettoide $\alpha+\delta$ ricco in Sn. Ulteriori dettagli sulla microstruttura sono stati ottenuti

grazie alle mappe RX-EDS riportate in fig.7.2 le quali mostrano la distribuzione degli elementi in lega a basso ingrandimento. Da queste si evince anche lo Sb segue una distribuzione analoga a quello dello Sn, come prevedibile in base alla similarità fra il diagramma di stato Cu-Sn ed il diagramma Cu-Sb [90].

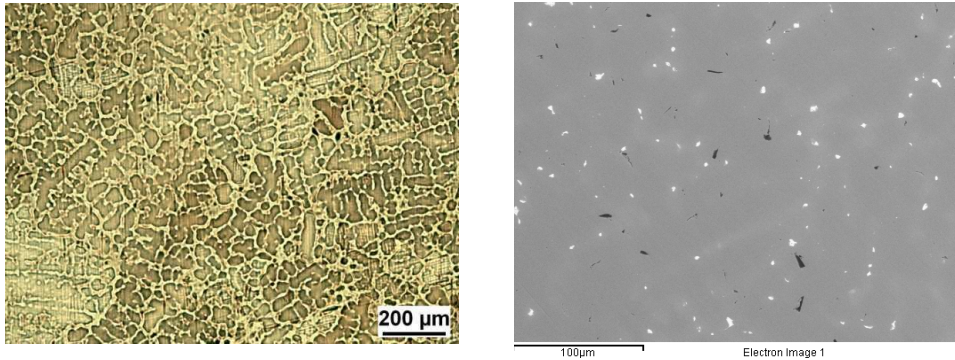


Fig.7.1: Immagini del bronzo OPD a) al microscopio ottico dopo attacco metallografico con FeCl_3 e b) al SEM-BSE [16].

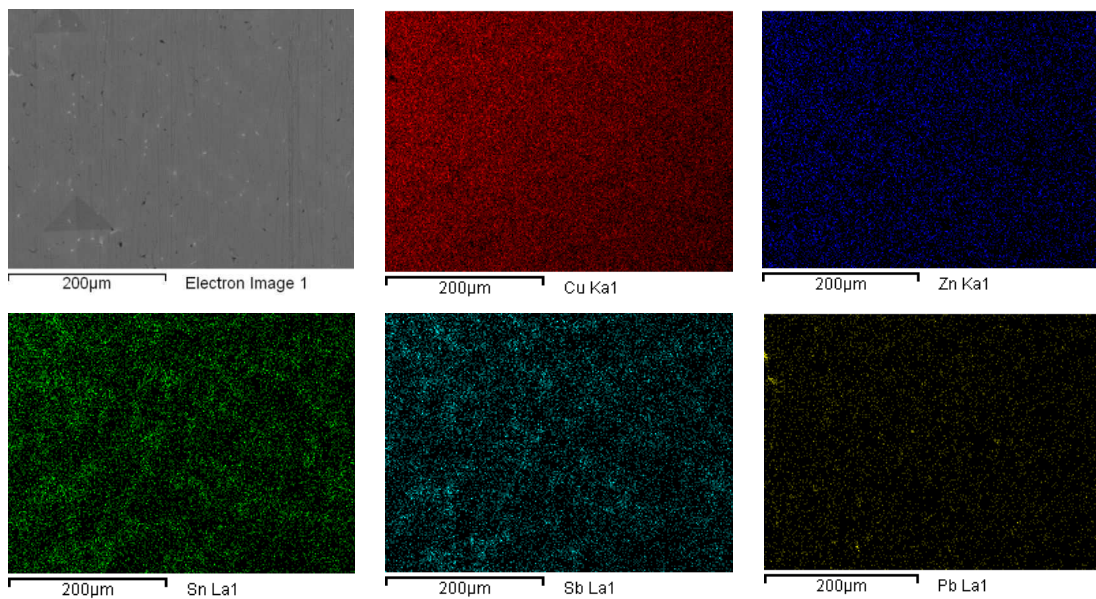


Fig.7.2: Mappe EDS indicanti la distribuzione degli elementi [23].

7.2.2 *Pioggia Acida*

Per riprodurre in laboratorio condizioni di esposizione all'ambiente analoghe a quelle delle esposizioni *outdoor* alle piogge acide, sono state sintetizzate piogge artificiali sulla base delle composizioni delle piogge naturali raccolte a Bologna.

I campionamenti sono stati effettuati dal 1995 al 2005 presso la stazione di monitoraggio delle deposizioni secche ed umide gestita dall'ENEA e dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali dell'Università di Bologna [91][92] e sono stati condotti seguendo le procedure stabilite dalla Rete RIDEP (Rete Italiana per lo studio delle DEPosizioni atmosferiche, coordinata dal Ministero dell'Ambiente ed attiva su tutto il territorio nazionale nel quinquennio 1988-1992), oltre a procedure più specifiche messe a punto da ENEA e dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali [93].

Il campionatore che è stato impiegato è un campionatore Wet & Dry del tipo DDAS²-MTX Italia che permette di raccogliere le deposizione secche ed umide separatamente. La matrice di pioggia naturale è stata ottenuta miscelando campioni settimanali 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 più dannosi per i manufatti metallici (pH<4,5) [9,94]. Dei campioni della pioggia naturale sono stati misurati i seguenti parametri: pH, conducibilità, concentrazione di NH⁴⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻ e C₂O₄²⁻ mediante cromatografia ionica e concentrazione dei metalli Cu, Zn e Pb mediante spettroscopia di assorbimento atomico AAS [94].

Sulla base della composizione della pioggia naturale è stata quindi sintetizzata una pioggia artificiale che riproduce il pH e le concentrazioni di quella naturale. La soluzione, che simula la pioggia acida naturale, è stata preparata in laboratorio con reagenti a purezza analitica e acqua deionizzata ultra-pura (18 MΩ) ed è stata denominata SRO (*Synthetic Rain Organic*) [9,94]. L'analisi composizionale della pioggia naturale e sintetica è riportata in tab.7.2.

Tab.7.2: Composizione della pioggia naturale e della pioggia sintetica SRO. Entrambe le piogge contengono i cationi Na^+ e Ca^{2+} [9,94].

Parametri	<i>Natural Rain (NR)</i>	<i>Synthetic Rain (SRO)</i>
Conducibilità (20°C)	37,35 ± 0,06 µS/cm	37,92 ± 0,09 µS/cm
pH	4,25 ± 0,02	4,27 ± 0,01
Cl^-	1,27 ± 0,04 mg/L	1,24 ± 0,04 mg/L
N.NO_3^-	1,044 ± 0,010 mg/L	1,02 ± 0,02 mg/L
SO_4^{2-}	1,90 ± 0,04 mg/L	1,94 ± 0,02 mg/L
CH_3COO^-	0,23 ± 0,03 mg/L	0,23 ± 0,02 mg/L
HCOO^-	0,0550 ± 0,0005 mg/L	0,04 ± 0,02 mg/L
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	< L.d.R	/
N.NH_4^+	0,82 ± 0,02 mg/L	0,86 ± 0,03 mg/L
Cu	3,50 ± 0,10 ppm	/
Zn	0,009 ± 0,002 ppm	/
Sn	< L.d.R	/
Pb	4,1 ± 0,4 ppm	/

7.2.3 Prepatinazione

Due campioni di bronzo OPD sono stati sottoposti in parallelo ad una prima fase di invecchiamento artificiale accelerato attraverso un sistema di gocciolamento della pioggia acida sintetica (SRO), in modo da riprodurre in laboratorio il fenomeno continuo della pioggia su una superficie metallica e simulare quindi una condizione di esposizione totale alla pioggia battente. Questa fase, detta di pre-patinazione, è stata effettuata per creare una patina superficiale fortemente arricchita in stagno, rappresentativa delle patine naturali in condizioni di esposizione totale alla pioggia. È infatti su superfici invecchiate naturalmente che vengono applicati gli inibitori e i protettivi durante gli interventi di conservazione, dato che non si effettuano mai puliture così invasive da portare alla scoperta del metallo nudo.

Il sistema di gocciolamento, indicato in fig.7.3, è stato realizzato costruendo circuiti di erogazione che si diramano in quattro capillari, impiegando capillari da HPLC in PEEK e ripartitori da irrigazione e isolando le vie di flusso con nastro in teflon e silicone. Il liquido è prelevato dai serbatoi contenenti la pioggia sintetica (SRO, con composizione riportata in tab.7.2) attraverso una pompa peristaltica e fatto gocciolare sul campione di bronzo attraverso il circuito.

I campioni, fissati su porta-campioni in PTFE appositamente costruiti, sono appoggiati su una superficie inclinata di compensato. Tali porta-campioni sono stati dotati di un tubo attraverso cui la pioggia sintetica viene indirizzata verso un serbatoio in plastica che raccoglie la soluzione contenente i metalli lisciviati (*run-off*). L'inclinazione dei campioni è circa pari a 45° e il flusso di caduta della pioggia è circa costante e compreso tra 57 e 59 mL/h.

Prima dell'esposizione, i campioni sono stati lucidati con carte abrasive a granulometria decrescente (da 400 a 1200 grit), sgrassati con acetone e asciugati per ottenere una superficie liscia e non contaminata. Sui campioni è stata lasciata una solcatura finale orizzontale, perpendicolare alla caduta della pioggia, poiché è stato osservato che la solcatura verticale non favorisce l'espansione del liquido sulla superficie e genera cammini preferenziali di scivolamento. I campioni così preparati sono stati poi pesati e misurati nelle loro dimensioni (lunghezza, larghezza e spessore) con un calibro millesimale.

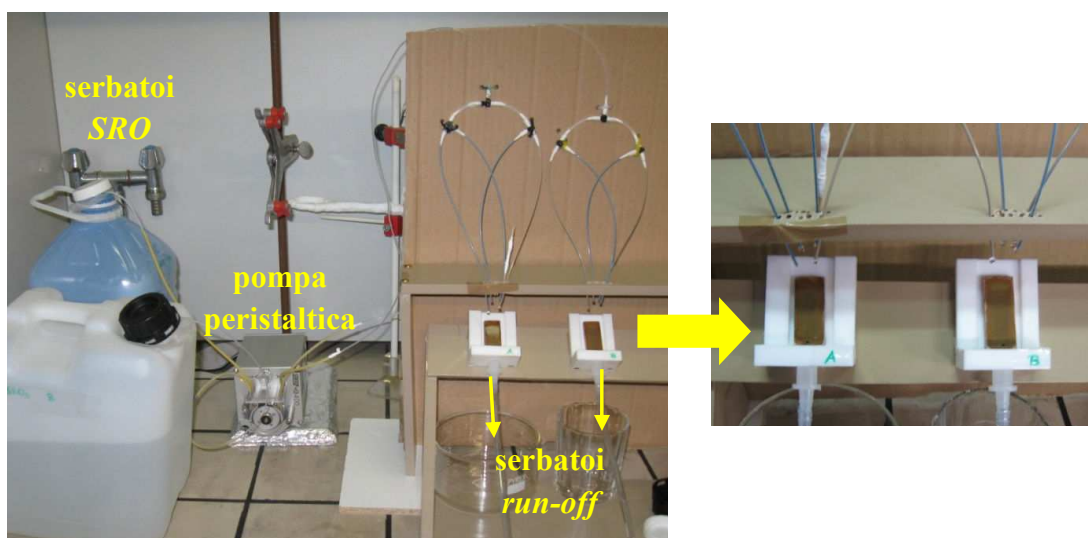


Fig.7.3: Sistema per *dropping test*.

La fase di prepatinazione attraverso *dropping test* è effettuata sottoponendo il campione ad un'alternanza di cicli di 2-3 giorni di pioggia battente e di asciugatura all'aria (*wet & dry cycles*) al fine di riprodurre le condizioni di meteorologiche di bagnato-asciutto (sulla base dei dati pluviometrici raccolti nei mesi invernali [10]). Entrambi sono fondamentali ai fini dell'invecchiamento; infatti durante il ciclo di *wet* prende ha il fenomeno corrosivo ad opera dell'ossigeno e delle sostanze inquinanti disciolte nella pioggia, mentre durante il ciclo di *dry* sia ha il consolidamento della patina.

Per la fase di pre-patinazione, la durata totale del gocciolamento, corrispondente al *time of wetness* (TOW), è stata di 24 giorni. In questa fase è stato fondamentale riuscire ad ottenere una superficie di bagnamento sul campione il più possibile espansa (fig.7.4), in modo da ottenere una superficie omogenea alla fine della prepatinazione.



Fig.7.4: Superficie di bagnamento sulla superficie di un campione di bronzo OPD corrosivo.

Per seguire l'evoluzione della corrosione, durante e al termine del ciclo di esposizione sono stati raccolti i dati di peso dei campioni (con bilancia KERN AGB210_4, ripetibilità ± 0.1 mg) e misurato il pH (con pH-metro HANNA Instruments pH 211) delle soluzioni liscivate. Campioni della soluzione lisciviata sono stati raccolti al termine di ogni ciclo di *wet* e acidificati con alcune gocce di HNO₃ 65% suprapuro; l'acidificazione è effettuata per evitare che i metalli rilasciati in soluzione siano adsorbiti sulle pareti dei contenitori (HDPE).

In fig.7.5 è riportato lo schema generale della procedura di analisi per l'invecchiamento accelerato mediante *dropping test*. I campioni della pioggia lisciviata raccolta ai diversi TOW sono stati analizzati mediante spettroscopia di assorbimento atomico in fornello di grafite (GF-AAS Perkin-Elmer AAnalyst 400 con atomizzazione in fornello di grafite HGA900, tubo di grafite pirolitico e piastrina di L'vov) per determinare il contenuto dei metalli rilasciati ad ogni ciclo di esposizione e valutare l'andamento del rilascio nel tempo. Per la determinazione dello Sn è stato aggiunto Mg(NO₃)₂ come modificatore di matrice (1 μ L per 20 μ L di campione). Inoltre, durante e al termine del ciclo di esposizione sono state effettuate analisi della superficie corrosa tramite SEM (VP-SEM Zeiss EP EVO 50, P=80 Pa) ed EDS (Oxford Instruments INCA ENERGY 350) per ottenere informazioni riguardanti la microstruttura e la composizione elementare, oltre che mediante microscopia μ -Raman (Renishaw Invia, $\lambda=514,5$ nm, Potenza=50mW) per poter ottenere informazioni riguardanti la composizione di fase della patina.

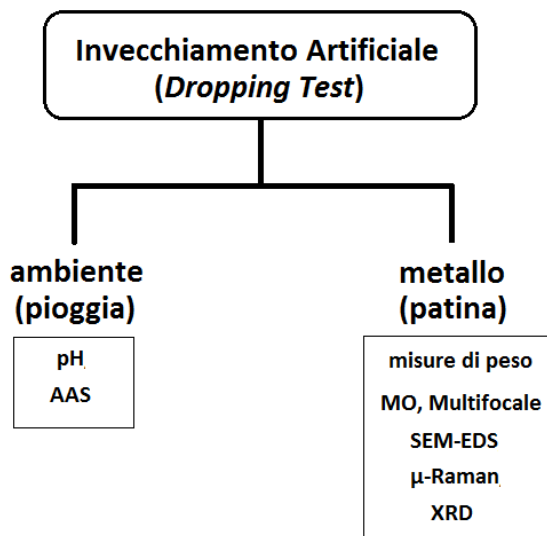


Fig.7.5: Procedura generale di analisi per l'invecchiamento accelerato mediante *dropping test*.

7.2.4 *Inibizione con PropS-SH*

Sulla base di precedenti lavori riguardanti l'inibitore 3-mercapto-propil-trimetossi-silano (PropS-SH) [16,20,21], descritti nel cap.6, si è studiata l'efficienza protettiva dell'inibitore relativamente alla corrosione atmosferica di un campione di bronzo pre-invecchiato. L'applicazione dell'inibitore su una superficie già corrosa riflette una situazione reale, in quanto i protettivi/inibitori vengono solitamente applicati in situ sui manufatti all'aperto dove la patina è già formata e non sul metallo nudo appena lucidato.

La preparazione del campione inibito è stata effettuata presso il Centro di Studi della Corrosione e Metallurgia A. Daccò dell'Università di Ferrara, secondo un procedimento che prevede quattro stadi [16,20,21]:

1. Preparazione di una soluzione con 90% v/v di etanolo, 5% v/v di acqua e 5% v/v di inibitore 3-mercapto-propil-trimetossi-silano (PropS-SH) a pH 4 (regolato con H₂SO₄), la cui struttura è riportata in fig.6.4.
2. Riposo della soluzione per un mese per permettere l'idrolisi dei gruppi Si-OCH₃.
3. Immersione del campione di bronzo nella soluzione idrolizzata per 1 ora.
4. Riposo del campione (*curing*) per 10 giorni a temperatura ambiente (senza riscaldamento).

Sebbene un tempo superiore di *curing* fornisca una maggiore capacità protettiva del mercapto-silano, come dimostrato da prove elettrochimiche effettuate in studi precedenti [16,20,21], si è ritenuto che 10 giorni di riposo fossero un buon compromesso tra una buona protettività del film e una accettabile velocità di lavoro.

Per valutare la qualità della formazione dello strato di inibitore, sono state eseguite analisi SEM-EDS e μ -Raman prima e dopo l'inibizione. Sono state inoltre eseguite analisi al Microscopio Multifocale (HIROX KH-7700) per ottenere i profili di quota delle superfici del campione inibito e non inibito. Per valutare eventuali modifiche nel colore e nell'aspetto del campione dopo l'applicazione dell'inibitore, sono state eseguite misure di colore e di brillantezza con spettrofotometro in riflettanza (Gretag-Macbeth Color I5, D65-Solar, 10°) e glossmetro (BYK-Gardner Micro-TRI-gloss, 20°, 60° e 85°) sia sul campione inibito che sul campione non inibito, dato che l'aspetto estetico del campione trattato è un parametro fondamentale nella conservazione di beni artistici.

7.2.5 Invecchiamento post-inibizione

I due campioni di bronzo inibito e non inibito sono stati infine sottoposti in parallelo ad un nuovo invecchiamento accelerato via *dropping test* per valutare le differenze nel fenomeno corrosivo tra un campione protetto e uno non protetto.

Al termine del ciclo di invecchiamento, della durata di 10 giorni di TOW, le superfici dei campioni inibiti e non inibiti sono state analizzate mediante SEM-EDS per valutare le differenze nella composizione elementare tra le superfici dei campioni e la possibile degradazione del film di inibitore. Sono state condotte inoltre analisi mediante diffrazione a raggi X (Philips PW1729, $\lambda_{K\alpha,Cu}=0,154060$ nm) e μ -Raman per determinare le fasi cristalline e i prodotti di corrosione presenti sulla superficie. I campioni della pioggia raccolti a 2, 5, 7 e 10 giorni di TOW sono stati quindi analizzati con GF-AAS (Perkin-Elmer AAnalyst 400 per Cu, Zn e Pb e Varian Spectra AA-100 per Sb) per valutare il contenuto di metalli lisciviati. Infine, sono state nuovamente eseguite misure di colore e di brillantezza con spettrofotometro in riflettanza e glossmetro sia sui campioni inibiti che sui campioni non inibiti.

7.3 Invecchiamento accelerato di bronzi dorati non inibiti: influenza della geometria di esposizione (Dropping e Wet&dry test)

7.3.1 Bronzo OPD dorato

Campioni di bronzo OPD dorati con il metodo ad amalgama di mercurio sono stati preparati a Montepulciano dall'artigiano-orafo Dott. Alessandro Pacini per studiarne la corrosione per effetto della pioggia acida.

La lega, che riproduce la composizione della lega della Porta del Paradiso, è stata preparata a partire da Cu, Sn, Pb ed Sb puri (Cu in grani elettrolitici 99,9% puro, Sn in barrette 100% puro, Pb in lamina 99,9% puro e Sb 99,9% puro) e a partire da Zn in forma di ottone con rapporto Cu/Zn 9:1. Tali metalli sono stati posti in un crogiuolo di grafite, posizionando sul fondo i metalli basso fondenti Sn, Pb e Sb. Il crogiuolo è stato poi ricoperto e posto in forno elettrico. Alla temperatura di circa 1050°C la lega allo stato fuso è stata versata in una lingottiera di arenaria (fig.7.6) precedentemente scaldata a 200°C e i lingotti ottenuti al termine della solidificazione sono stati lasciati raffreddare lentamente sotto cenere fino a temperatura ambiente. Al termine del raffreddamento, il lingotto è stato diviso in campioni delle dimensioni circa di 5,0 x 1,5 x 0,7 cm, i quali sono stati poi lucidati su una faccia con carta abrasiva 180 grit [95].



Fig.7.6: Immagini dello stampo di colata in arenaria impiegato nella produzione della lega base OPD.

L'amalgama è stato preparato secondo il metodo di Cellini [96] con un rapporto Au/Hg 1:8. Prima della stesura dell'amalgama, si è passato acido nitrico sulla faccia lucidata dei campioni in modo da eliminare l'ossido superficiale e favorire l'adesione dell'amalgama. Dopo aver spalmato l'amalgama sulla faccia lucidata, i campioni sono stati messi a

riscaldare alla fiamma libera su una rete di acciaio inox per far evaporare il mercurio. Al termine del riscaldamento, essi sono stati posti in aceto e si è eseguito per la seconda volta la doratura. I campioni sono stati quindi fatti asciugare su un mattone posizionato su una fiamma libera e infine si è brunita la superficie dorata con utensile di acciaio [95]. In fig.7.7 è riportata l'immagine macroscopica di un campione in bronzo dorato.

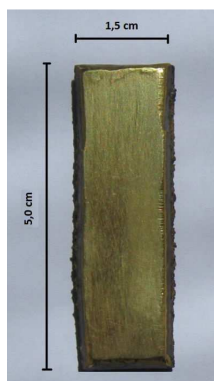


Fig.7.7: Immagine di un campione di bronzo OPD dorato.

7.3.2 Analisi del bronzo dorato tal quale

Prima del test di invecchiamento, sei campioni di bronzo dorato OPD, ottenuti secondo la metodologia descritta nel par.7.3.1, sono stati analizzati, mediante SEM ed EDS, sia per quanto riguarda la lega bronzea tal quale sia per quanto riguarda la superficie di doratura, in sezione longitudinale e trasversale.

I sei campioni sono stati perciò preparati metallograficamente sul retro (lato della lega base) mediante lucidatura con carta abrasiva fino a 1200 grit e lucidatura meccanica con pasta diamantata 1 μ m; uno di questi è stato lucidato anche lateralmente per l'analisi in sezione trasversale. Un piccolo frammento di campione dorato è stato inoltre inglobato in resina conduttiva (fenolica) per l'analisi in sezione trasversale dello spessore della doratura.

La sezione trasversale dello strato di doratura è stata caratterizzata anche mediante analisi al microscopio FIB (*Focused Ion Beam*), integrato nell'apparato *Dual Beam* (FEI Strata DB 235M), del CNR/Dipartimento di Fisica dell'Università di Modena. Il FIB, utilizzato principalmente nel campo dei semiconduttori, opera in un modo simile ad un microscopio elettronico a scansione SEM ad eccezione del fatto che, invece di utilizzare un fascio primario di elettroni, esso utilizza un fascio primario finemente focalizzato di ioni (di solito gallio, come in questo caso). Tale fascio, se azionato ad alta energia

(30kV), asporta materiale in modo graduale mediante *sputtering*, creando uno scavo su una zona specifica della superficie con una precisione al di sotto del micrometro, in modo da poter esaminare la superficie in sezione trasversale nella zona scelta. Questa modalità di preparazione della sezione trasversale, oltre a permettere di scegliere con precisione quali zone sottoporre ad osservazione, evita di modificare la morfologia della zona osservata come invece può accadere nel caso di strati sottili e/o fragili o porosi durante la preparazione metallografica convenzionale (inglobamento e lucidatura meccanica). Una volta preparata la sezione, si procede all'osservazione SEM-FEG (*Field Emission Gun*), che permette di ottenere immagini con risoluzione sub-micrometrica. In fig.7.8 è riportata la camera di ingresso dello strumento *Dual Beam* (FEI Strata DB 235M) e lo schema della geometria delle colonne FIB e SEM-FEG.

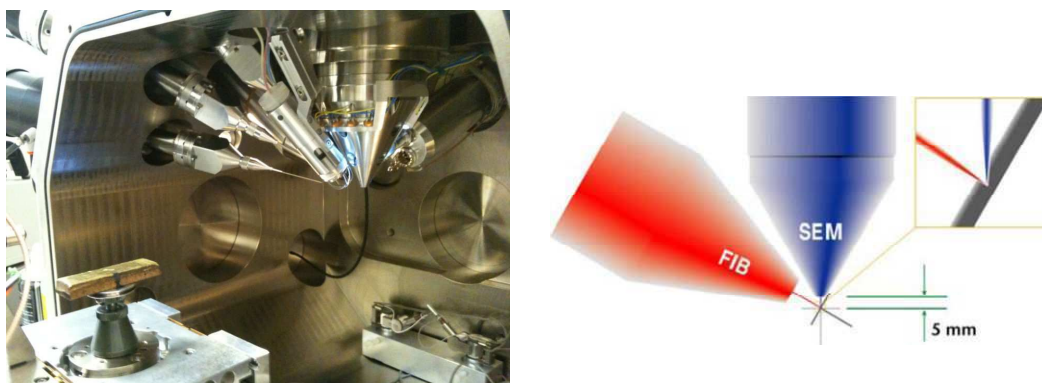


Fig.7.8: Camera di ingresso del *Dual Beam* (FEI Strata DB 235M) con schema della geometria delle colonne FIB e SEM-FEG [97].

La lavorazione in sezione trasversale avviene in 3 passi, schematizzati in fig.7.9. Prima si deposita uno strato superficiale protettivo di Pt-C o un altro materiale, per proteggere i primi strati superficiali e per uniformare, eventualmente, la morfologia della superficie. Il secondo passo è la realizzazione della sezione con un fascio ad alta corrente, per velocizzare il processo. La forma dello scavo tiene conto della direzione di osservazione del SEM (inclinata di 52° rispetto alla normale) ed è del tipo a “gradinata”, cioè rimuove il materiale solo nella regione accessibile al SEM. L'ultimo passo è la pulizia della parete di sezione dal materiale rimosso e ridepositato sulle pareti nel passo precedente. In questo caso viene utilizzato un fascio a bassa corrente ed alta risoluzione che viene scansionato parallelamente alla parete, lungo una linea che avanza progressivamente [97].

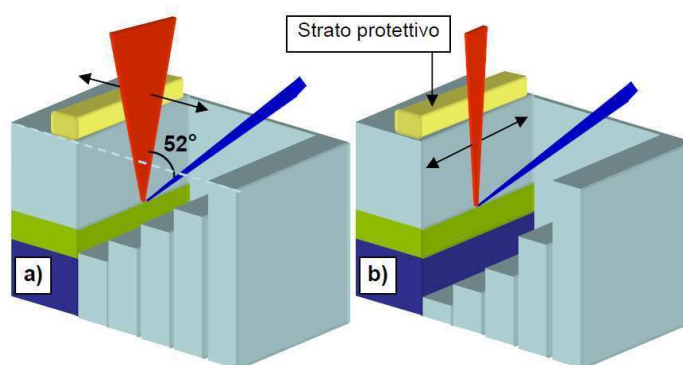


Fig.7.9: Preparazione di una sezione trasversale con FIB. a) deposizione dello strato protettivo e scavo a gradinata, ad alta corrente, b) pulizia della parete di sezione a bassa corrente, muovendo il fascio lungo una linea parallela alla parete [97].

7.3.3 Invecchiamento accelerato del bronzo dorato

In una situazione reale come quella costituita da un monumento in bronzo all'aperto, il comportamento alla corrosione è fortemente influenzato dalla geometria di esposizione, per cui superfici completamente esposte e superfici riparate dall'azione di pioggia formano patine con caratteristiche morfologiche e composizionali significativamente differenti [1,6,9,10]. Al fine di studiare il comportamento alla corrosione del bronzo dorato in modo completo, è stato eseguito l'invecchiamento accelerato sia mediante *dropping test* che mediante *wet&dry test*, in quanto il primo simula l'esposizione alla pioggia battente delle aree esposte mentre il secondo simula l'azione della pioggia stagnante in aree riparate.

7.3.3.1 Dropping test (esposizione alla pioggia battente)

Il bronzo dorato tal quale è stato sottoposto ad un invecchiamento accelerato via *dropping test* (descritto nel par.7.2.3), della durata di 10 giorni di TOW, sulla superficie libera della doratura.

Al termine del ciclo di invecchiamento, la superficie della doratura è stata analizzata mediante SEM-EDS, in sezione longitudinale e trasversale, per determinarne eventuali modifiche nella microstruttura e nella composizione elementare e valutare se è avvenuto un qualche fenomeno di danneggiamento della stessa ad opera della corrosione. Le soluzioni di invecchiamento, raccolte a 2, 5, 8 e 10 giorni di TOW sono state quindi analizzate con GF-AAS per valutare il contenuto di metalli lisciviati.

7.3.3.2 *Wet&dry test (esposizione alla pioggia stagnante)*

L'esposizione atmosferica a strati acquosi stagnanti tipici delle zone riparate è simulata attraverso un test di immersione alternata in cui due campioni metallici vengono periodicamente immersi nella pioggia sintetica [10].

Per studiare l'invecchiamento dei bronzi dorati in queste condizioni è stato utilizzato il dispositivo riportato in fig.7.10, progettato in modo da applicare cicli di bagnatura e di asciugatura alternati (*wet&dry*) a tempi prefissati.

Tale dispositivo è costituito da 6 celle di vetro incamiciate e coperte da un tappo di teflon. All'interno di ogni cella, un campione è sospeso, collegato ad una barra mobile da un filo di nylon passante attraverso un foro nel tappo. Il movimento verticale di ciascun campione è legato allo spostamento verticale della barra.

Il volume della pioggia sintetica, di 0,3 L per cella, è stato mantenuto alla temperatura costante di 25°C (con stabilità termica $\pm 0,01$) da una miscela di glicole propilenico/acqua proveniente da un termostato e circolante attraverso le camicie. Un software specifico è stato utilizzato per azionare automaticamente la barra mobile a tempi prefissati.

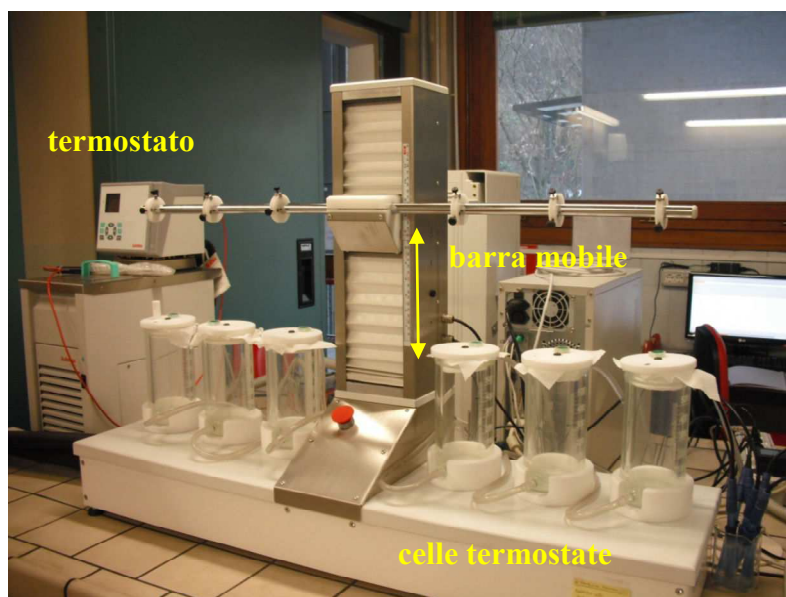


Fig.7.10: Sistema per il *wet&dry test*.

Prima di iniziare il test, i campioni di bronzo dorato scelti per la prova sono stati inglobati in resina epossidica trasparente lasciando libera solo la superficie dorata. Tale resina è stata scelta perché ritenuta resistente e insolubile in un ambiente acido come quello costituito dalla pioggia sintetica. Al termine dell'indurimento della resina, i

campioni sono stati ricoperti con vernice acrilica, avendo cura di ricoprire tutte le zone che non fossero state ricoperte dalla resina e in particolare l'interfaccia laterale bronzo/oro. Parallelamente sono stati preparati anche due bianchi per i campioni di bronzo dorato inglobati, di cui uno di sola resina epossidica e l'altro di resina e vernice acrilica, da sottoporre anch'essi all'invecchiamento via *wet&dry test*. In fig.7.11 è riportata l'immagine di un campione dorato durante l'emersione.

La durata di un ciclo di esposizione in condizioni *wet&dry* è di 1 ora, corrispondente a 20 minuti di immersione (bagnato) e 40 minuti di emersione (asciutto). Questo rapporto di tempo *wet/dry* (1/2) è stato scelto perché vicino al rapporto tra i giorni di pioggia e i giorni di asciutto durante la settimana nei mesi invernali a Bologna [10].

Il ciclo di invecchiamento è stato fatto durare 15 giorni; all'interno di questo ciclo la soluzione di pioggia sintetica è stata raccolta dopo 7 giorni e rinnovata e poi di nuovo raccolta al termine del ciclo. Il rinnovo della soluzione è fatto con lo scopo di simulare più da vicino la situazione reale in cui l'acqua piovana stagnante a contatto con la superficie metallica è naturalmente rinnovata da cicli di precipitazioni.

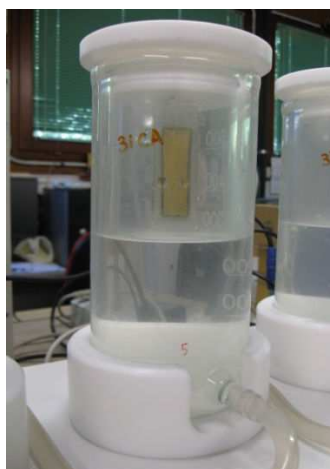


Fig.7.11: Campione dorato inglobato durante il periodo di emersione.

La procedura di analisi per l'invecchiamento via *wet&dry test* è analogo a quello per il *dropping test*, riportato in fig.7.5. Le superfici corrose sono state caratterizzate mediante SEM-EDS (in sezione longitudinale e trasversale) e le soluzioni di invecchiamento raccolte durante i 15 giorni di esposizione sono state quindi analizzate con AAS-GF.

8. RISULTATI

8.1 Studio di casi reali: caratterizzazione dei prodotti di corrosione delle statue del Popolano e confronto con la statua del Garibaldi di Bologna

8.1.1 Caso 1: caratterizzazione delle patine del Popolano

I campioni prelevati dalla statua bronzea del Popolano durante il lavoro di restauro consistono di polveri derivanti dalle patine di corrosione presenti sul monumento, contenenti alcuni trucioli metallici della lega base [98]. Le immagini che seguono (fig.8.1 e fig.8.2) mostrano le zone di campionamento analizzate, nominate P1, P2 e P3, con indicazione della relativa geometria di esposizione (esposta o riparata).



Fig.8.1: Immagine della statua del Popolano con indicazione dei siti di campionamento [98].

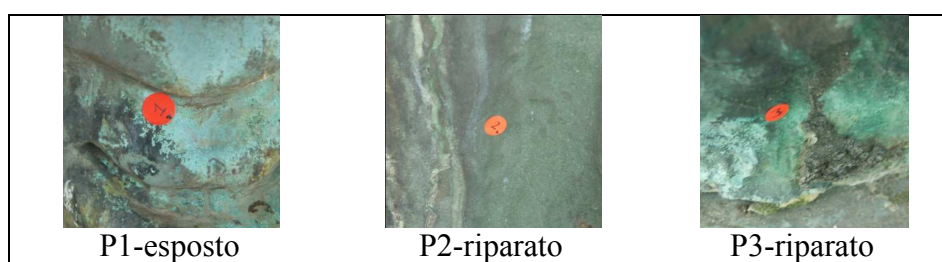


Fig.8.2: Dettagli delle zone di campionamento della Statua del Popolano e relativa geometria di esposizione [98].

Le polveri prelevate dalla patina di corrosione presente sulla statua del Popolano sono state analizzate tramite SEM-EDS e μ -Raman allo scopo di identificare i composti in essa presenti. All'interno delle polveri del campione P1 sono stati trovati alcuni trucioli di metalli provenienti dal bronzo della statua. L'analisi EDS dei trucioli, riportata in tab.8.1, mostra che la lega della statua del Popolano contiene Cu, Sn, Zn e Pb ed è quindi un bronzo quaternario. Per meglio evidenziare le concentrazioni dei principali elementi di lega, nell'analisi EDS non sono stati considerati gli elementi presenti in tracce o come impurezze.

Tab.8.1: Composizioni EDS % in peso dei trucioli della statua del Popolano.

Elemento % in peso	Cu	Zn	Sn	Pb
Truciolo 1	91,1	1,5	6,4	1,0
Truciolo 2	90,0	1,5	7,8	0,7
Truciolo 3	91,3	1,7	7,0	-
Media	90,8±0,7	1,6±0,1	7,0±0,7	0,9±0,2

La composizione (% in peso) per i tre campioni di patina, ottenuta mediante EDS, è riportata in tab.8.2. I valori riportati sono medie dell'analisi di tre aree. Poiché i campioni di patina prelevati erano in quantità molto limitate, il contenuto di C ricavato dall'analisi EDS è con molta probabilità influenzato dalla presenza del dischetto di grafite utilizzato nell'analisi SEM per fissare accuratamente le polveri sul porta campioni.

Tab.8.2: Composizione media % in peso, ottenuta mediante EDS, dei campioni di patina della statua del Popolano.

Elemento % peso	P1 esposto	P2 riparato	P3 riparato
C	11,6±1,6	9,5±0,1	22,4*
O	40,3±1,6	56,6±2,5	37,1±1,5
Mg	0,4±0,1	0,1*	-
Al	1,3±0,1	0,4±0,1	0,6±0,1
Si	5,0±0,5	2,3±0,2	2,4±0,5
P	1,5±0,1	-	-
S	2,1±0,2	14,2±1,2	6,5±1,6
Cl	0,2±0,1	0,2±0,1	1,4±0,4
K	-	0,3±0,1	0,3±0,1
Ca	0,5±0,1	16,1±1,6	2,1±0,6
Fe	2,1±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1
Cu	27,7±0,6	2,7±0,5	41,0±8,0
Sn	6,8±0,4	0,5±0,1	0,8±0,2
As	0,7±0,1	-	-

* un solo valore.

I dati di composizioni dei tre campioni analizzati trovano corrispondenza nei dati riportati in letteratura. Precedenti studi [1,6-9] affermano, infatti, che le superfici esposte all'azione meccanica e liscivante della pioggia sono morfologicamente e composizionalmente differenti dalle superfici riparate.

Considerando gli elementi di lega, il campione P1, proveniente da una zona esposta, mostra una concentrazione di Cu minore del campione P3 e superiore al campione P2, entrambi provenienti da zone riparate. Il minore contenuto di Cu delle patine esposte rispetto a quelle riparate è dovuto all'azione liscivante della pioggia che allontana i composti di rame dalla patina; diversamente, nelle zone riparate, dove non arriva l'azione liscivante della pioggia battente, il contenuto di Cu è maggiore per l'accumulo di prodotti di corrosione [1,6,10]. La bassissima concentrazione di Cu nel campione P2, che costituisce un'eccezione, tuttavia si spiega per l'elevata concentrazione di gesso nella patina, indicato dall'elevata concentrazione di Ca e S nelle analisi EDS in tab.8.2 e confermato dalle indagini Raman riportate di seguito in tab.8.3. Tale composto si riscontra tipicamente nelle zone riparate dalla pioggia, in cui si ha l'accumulo degli elementi di origine atmosferica [6,7,10].

Per quanto riguarda lo Sn, il campione P1 da zona esposta presenta un maggior contenuto di questo elemento rispetto agli altri campioni P2 e P3 da zone riparate, mostrando che i prodotti insolubili a base di stagno, solitamente formatisi all'interfaccia col metallo, emergono per effetto della lisciviazione degli altri metalli in lega [6,8,9]. Si può inoltre notare che, in tutti i campioni di patina, Zn e Pb non compaiono. Per lo Zn, ciò è dovuto alla elevata solubilità dei prodotti di corrosione che esso forma e che vengono allontanati dalla pioggia [1,50]. L'assenza di Pb invece è spiegata dalla sua bassa concentrazione nella lega di partenza (tab.8.1), la quale è ulteriormente ridotta in presenza di elementi di origine atmosferica (tab.8.2).

Considerando gli elementi provenienti dall'ambiente, il campione P1 mostra chiaramente un minore contenuto di S rispetto ai campioni riparati, indicando nella patina una minore quantità di composti solforati (che tipicamente si stratificano al di sopra dei prodotti a base di stagno nelle zone non esposte alla pioggia) [1,4,6-9].

Il campione riparato P2 contiene le più alte quantità di ossigeno, di zolfo e di calcio. Questo dato è in accordo con i risultati delle analisi μ -Raman (tab.8.3) che evidenziano, per questo campione, la presenza di gesso.

Il campione riparato P3 invece mostra concentrazioni di Cl maggiori rispetto agli altri due campioni, in accordo con precedenti studi che dimostrano come i prodotti di corrosione a base di cloruri si formino prevalentemente in zone riparate dalla pioggia [6,7,51].

Infine, numerosi altri elementi provenienti da contaminazione ambientale sono stati rilevati, tra cui Mg, Al, Si, Fe. Tra questi elementi, la concentrazione del Si, che risulta essere maggiore nella zona esposta, presenta un valore insolito (probabilmente dovuto ad una contaminazione durante il prelievo), in quanto dovrebbe essere maggiore nelle zone riparate dove prevale il fenomeno dell'accumulo dei depositi atmosferici.

I risultati delle analisi μ -Raman ($\lambda = 514,5$ nm) sono riportati in tab.8.3 con indicazione dei composti identificati nei campioni di patina. In Appendice sono riportati gli spettri Raman ottenuti per i tre campioni di patina.

Tab.8.3: Prodotti presenti nella patina del Popolano identificati mediante spettroscopia μ -Raman nei campioni prelevati ($\lambda = 514,5$ nm).

Campione	Prodotti identificati
P1 esposto	Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ Cuprite Cu_2O Quarzo SiO_2 C amorfo
P2 riparato	Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C amorfo Mooloite $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ematite Fe_2O_3 Carbonato di Pb/Gerhardite $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$
P3 riparato	Antlerite $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C amorfo

Le analisi mostrano come in tutti i campioni sia stato possibile rilevare la presenza di carbonio amorfo, proveniente dalle deposizioni atmosferiche.

Nel campione P1 è stata identificata la presenza di brochantite e cuprite, prodotti di corrosione comunemente rilevati nelle patine dei bronzi esposti all'aperto. La presenza di brochantite tuttavia è di solito difficilmente rilevata in zone esposte dove prevale il fenomeno della lisciviazione ma è comunemente rilevata in zone riparate [4,57]. È stato anche identificato il quarzo, proveniente da deposizioni atmosferiche; anche tale composto risulta anomalo in una patina completamente esposta alla pioggia in quanto è di solito identificato in zone riparate.

Nel campione P2 è stato identificato il gesso, composto comune delle zone riparate e proveniente dall'ambiente. La presenza di gesso trova conferma nei dati EDS (tab.8.2) che mostrano una rilevante presenza di Ca e S. Tuttavia, in questo campione riparato non sono stati identificati composti solforati di Cu, probabilmente perché della patina è stata prelevata solo la parte più esterna. Sono stati inoltre trovati i composti mooloite ed ematite, di origine atmosferica, ed è stato identificato un picco a 1050 cm^{-1} che può essere attribuito a PbCO_3 o al nitrato di rame Gerhardite.

Il campione riparato P3 presenta anch'esso il gesso e, rispetto al campione riparato P2, mostra invece la presenza di solfati, in particolare di antlerite. La presenza di questo prodotto nello strato di corrosione è stata notata soltanto negli ultimi decenni [6]. Secondo Graedel [2], l'aumento di acidità delle precipitazioni atmosferiche ha favorito la trasformazione della brochantite in antlerite. Dal punto di vista termodinamico infatti,

l'antlerite si forma in condizioni di maggiore acidità rispetto alla brochantite [1,2,6], condizioni tipiche delle superfici in cui sono presenti strati acquosi stagnanti [6,57].

8.1.2 *Caso 2: caratterizzazione delle patine del Garibaldi*

I campioni prelevati dalla statua del Garibaldi, nominati G1, G2, G3, G4 e G5, sono mostrati nelle immagini in fig.8.3 e fig.8.4, con indicazione della relativa geometria di esposizione (esposta, riparata o mista). Questi campioni sono stati analizzati e studiati in un precedente lavoro di tesi [89].

La composizione della lega metallica della statua del Garibaldi è stata determinata in occasione di un precedente restauro realizzato negli anni 2000/2001 dallo studio *Fazio Restauri* di Bologna, sotto la direzione del comune di Bologna e la sorveglianza della Soprintendenza per i Beni Architettonici e Paesaggistici per le province di Bologna, Modena e Reggio Emilia. La composizione generale della lega, determinata con un metodo non specificato su un campione metallico prelevato sulla parte del monumento raffigurante il cavallo, è Cu 82%, Sn 7% e Zn 6% (% in peso) [89].



Fig.8.3: Immagini della statua del Garibaldi con indicazione dei siti di campionamento [89].



Fig.8.4: Dettagli delle zone di campionamento della Statua del Garibaldi e relativa geometria di esposizione [89].

I dati medi di composizione (% in peso), misurati mediante EDS su 5 aree, sono riportati in tab.8.4 [89]. Nel campione esposto G1 si osserva la presenza di piombo, nonostante le analisi della lega effettuate negli anni 2000/2001 non evidenziassero la presenza di questo elemento di lega. Tuttavia, la mancanza di Pb nella composizione di una lega da fonderia artistica sarebbe inconsueta. Al contrario, l'identificazione del piombo esclusivamente nel campione esposto è coerente con le caratteristiche tipiche delle diverse patine, dato che in condizioni esposte lo spessore dello strato di corrosione è solitamente minore che nelle zone riparate e riflette più chiaramente la composizione della lega [89].

I risultati delle analisi μ -Raman ($\lambda = 632,8$ nm) ottenuti per i campioni della statua di Garibaldi in [89] sono invece riassunti in tab.8.5.

Tab.8.4: Composizione media % in peso, ottenuta mediante EDS, dei campioni di patina della statua del Garibaldi [89].

Elemento % in peso	G1 esposto	G2 misto	G3 riparato	G4 riparato	G5 riparato
C	20,0±1,0	35,9±0,2	27,0±0,1	19,7±1,7	10,4±0,5
O	33,9±0,1	32,3±0,7	44,3±0,3	37,3±0,5	54,3±0,9
Na	-	-	7,2±0,3	-	1,0±0,2
Mg	-	-	-	0,3*	0,2±0,1
Al	-	0,8±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,9±0,4
Si	0,4±0,1	2,3±0,5	0,4±0,1	1,2±0,1	0,6±0,2
P	1,0±0,1	0,5±0,1	-	-	-
S	1,9±0,3	2,4±0,1	1,6±0,1	6,5±0,4	12,4±0,5
K	-	-	1,8±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1
Cl	-	0,2±0,1	-	0,2*	-
Ca	-	0,3±0,1	-	0,7±0,1	7,0±3,2
Fe	0,5±0,1	1,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	11,8±3,8
Cu	26,2±1,9	23,5±0,6	17,2±0,1	32,9±0,7	1,1±0,5
Zn	-	-	-	1,3*	-
Sn	11,4±0,3	1,0*	-	-	-
Pb	3,7±0,4	-	-	-	-

*un solo valore.

Tab.8.5: Prodotti presenti nella patina del Garibaldi identificati mediante spettroscopia μ -Raman nei campioni prelevati ($\lambda = 632,8$ nm) [89].

Campione	Composti
G1 esposto	Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ Cuprite Cu_2O C amorfo
G2 misto	Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ Cuprite Cu_2O Quarzo SiO_2 Ematite Fe_2O_3 C amorfo
G3 riparato	Antlerite $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ Chalconatronite $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ K-Na Jarosite $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
G4 riparato	Antlerite $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ C amorfo
G5 riparato	Gesso Metavoltine $\text{K}_2\text{Na}_6(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})_6\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ K-Na Jarosite $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

8.1.3 *Confronto delle patine del Popolano e del Garibaldi*

Al fine di contestualizzare i risultati ottenuti sulle patine del Popolano, è stato fatto un confronto con i dati ottenuti per la statua del Garibaldi riportati nel lavoro di tesi [89]. Per entrambi i monumenti, i dati di composizione (% in peso), ricavati mediante analisi EDS, sono stati utilizzati per calcolare i rapporti percentuali tra i principali componenti delle patine (X= Sn, S, Cl, Fe, P, Si) ed il Cu.

In Fig.8.5 vengono messi a confronto i risultati relativi al Popolano e quelli relativi al Garibaldi, rispettivamente per le zone esposte e per le zone riparate.

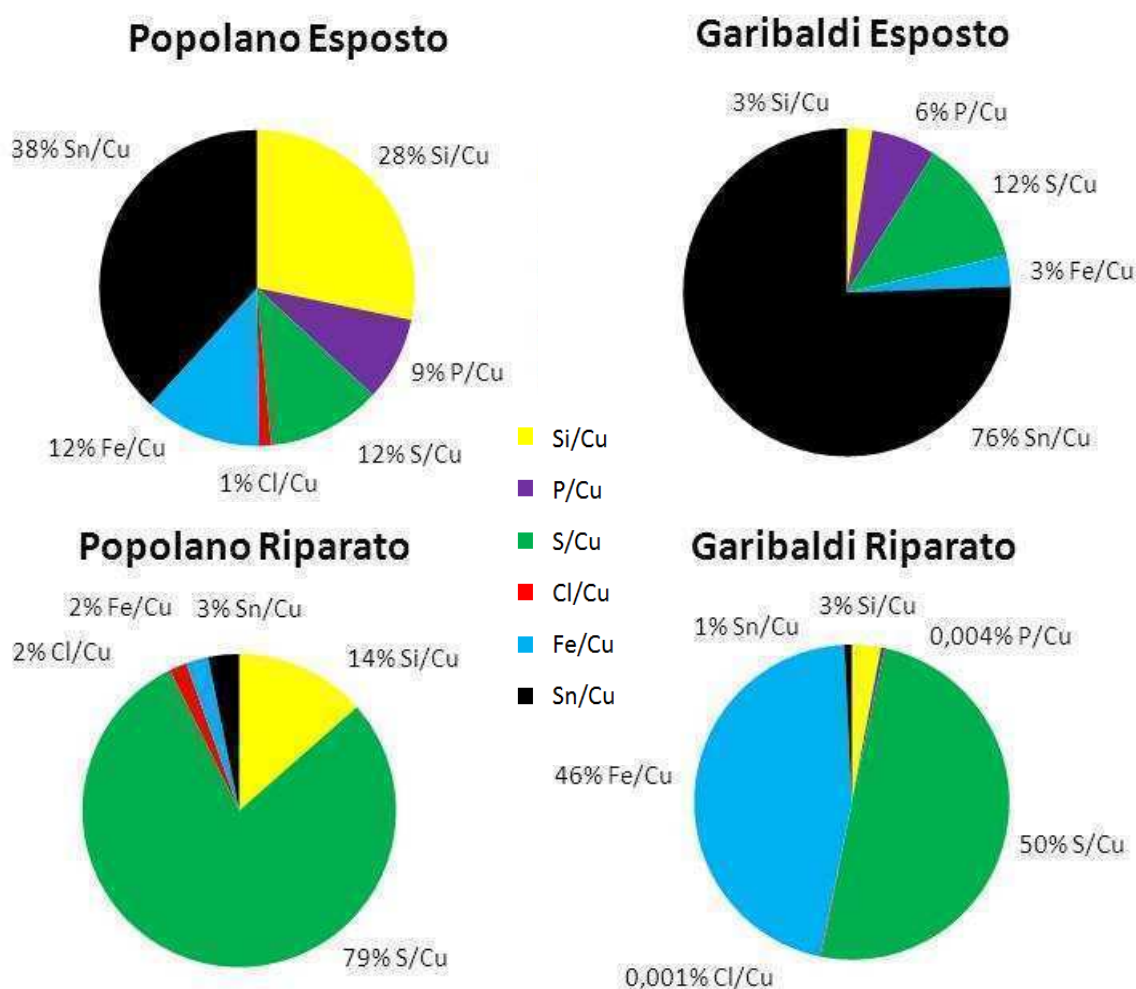


Fig.8.5: Valori composizionali medi, ottenuti mediante EDS: rapporti % tra i principali componenti (X= Sn, S, Cl, Fe, P, Si) ed il Cu delle patine di zone esposte e di zone riparate, rispettivamente per la statua del Popolano e del Garibaldi.

Osservando tali grafici, si può dire che le considerazioni già fatte sui dati riguardanti i dati il Popolano (par.8.1.1) valgono anche per quelli del Garibaldi. Infatti, in entrambi i casi, si osserva una predominanza di Sn nella patina in condizioni esposte e una predominanza di prodotti di corrosione a base di Cu (in particolare solfati) in condizioni riparate. Una differenza sostanziale tra i due manufatti sta nella % di Fe, che nella statua del Garibaldi arriva fino al 12% in un campione prelevato in zona riparata [89]. Questa composizione % relativamente alta di Fe probabilmente è da attribuire al contatto tra il bronzo della statua ed il ferro dell'armatura, piuttosto che al fenomeno di deposizione atmosferica. Infatti, come riportato in tab.8.5 ed in [89], le analisi Raman rivelano la presenza di diversi minerali di Fe nella patina, tra cui minerali di K e Na della serie jarosite e metavoltine.

8.2 Influenza dell'inibitore PropS-SH sulla resistenza alla corrosione del bronzo quaternario in condizioni che simulano l'esposizione a pioggia battente (dropping test)

8.2.1 Prepatinazione

Due campioni di bronzo OPD, denominati A e B, sono stati sottoposti ad una prima fase di prepatinazione mediante invecchiamento accelerato via *dropping test* al fine di ottenere superfici patinate fortemente arricchite in Sn e rappresentative delle superfici naturali esposte alla pioggia battente. Durante e al termine dell'invecchiamento, sono state quindi eseguite analisi gravimetriche, analisi di superficie mediante SEM-EDS e spettroscopia μ -Raman e analisi delle soluzioni di invecchiamento mediante AAS-GF, in modo da seguire l'andamento della corrosione nel tempo. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti nella fase di prepatinazione.

Massa dei campioni

Al fine di osservare l'andamento della massa dei campioni durante l'esposizione alla pioggia acida, ogni campione è stato pesato prima dell'inizio dell'invecchiamento e alla fine di ogni ciclo di esposizione.

In fig.8.6 è riportato l'andamento della variazione di massa ($\Delta m = m_{(t)} - m_{(0)}$) dei campioni A e B, normalizzata per l'area della faccia interessata dal processo di corrosione (mg/cm^2) in funzione del tempo di TOW.

Dal grafico si può osservare come, durante l'invecchiamento mediante *dropping test*, l'andamento della massa sia sempre negativo. Questo significa che la caduta continua della soluzione di pioggia acida sulla superficie metallica allontana i metalli per lisciviazione e questo fenomeno prevale sulla formazione di prodotti di corrosione.

Dal grafico si può inoltre osservare che la perdita di peso è circa identica per i due campioni e sull'ultimo dato (TOW=24d) la deviazione standard percentuale RDS% è pari a 5.

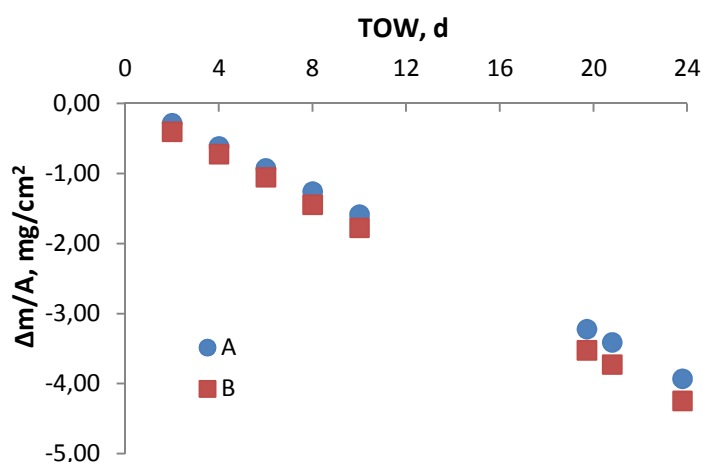


Fig.8.6: Variazione di massa dei campioni A e B in funzione del tempo di TOW, fase di prepatinazione.

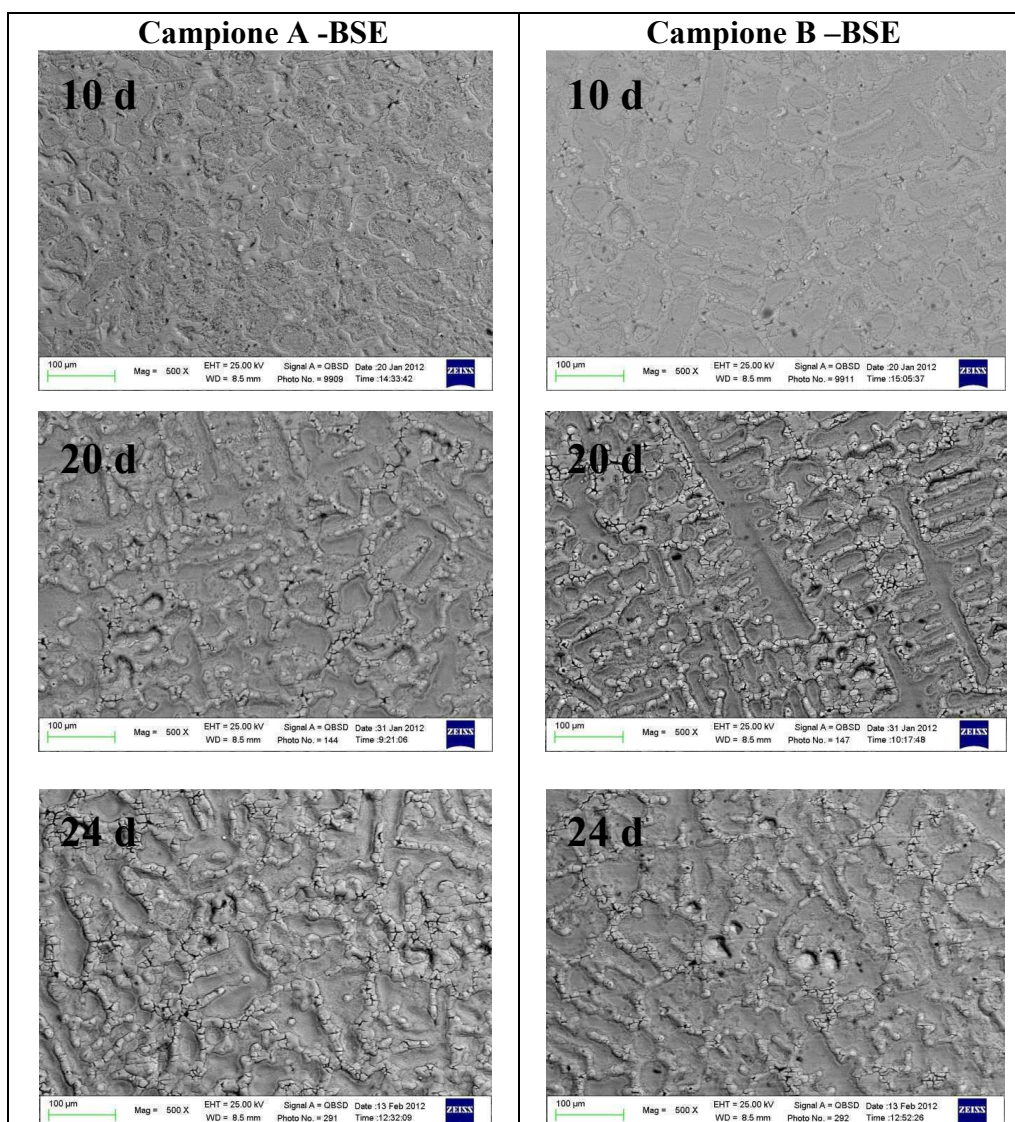
Analisi di superficie

Le analisi della microstruttura al microscopio SEM dei campioni A e B in fase di prepatinazione sono state eseguite a 10, 20 e 24 d di TOW; in tab.8.6 sono riportate le relative immagini in elettroni retro-diffusi (BSE).

Dalle immagini si può osservare come l'attacco corrosivo ad opera della soluzione di pioggia acida evidenzia progressivamente la caratteristica microstruttura dendritica della lega (par.2.5): infatti, con il procedere dell'invecchiamento, il contorno delle dendriti sempre più pronunciato e scompaiono (a partire da 20 d) i segni lasciati dall'iniziale lucidatura dei campioni.

Le immagini mostrano delle zone sopraelevate rispetto a zone poste ad un livello topografico inferiore. Come riportato dagli studi in [9,99], queste zone corrispondono, rispettivamente, a zone arricchite in prodotti di stagno e zone arricchite in prodotti di rame e che si formano a seguito del fenomeno di decuprificazione della lega per l'azione liscivante della pioggia [1,6,9].

Tab.8.6: Immagini SEM-BSE dei campioni A e B a 10, 20 e 24 d di TOW, fase di prepatinazione.



È importante sottolineare, inoltre, che tutte le analisi superficiali (SEM-EDS e μ -Raman) sono state condotte sulla parte centrale della superficie dei campioni perché maggiormente rappresentativa della condizione di lisciviazione. Infatti la zona medio-alta del campione è quella interessata dalla caduta della pioggia artificiale e dal fenomeno di lisciviazione mentre la zona inferiore è quella in cui la soluzione di pioggia ristagna [9,100].

In tab.8.7 è riportata la composizione della patina, ottenuto mediante EDS, ai diversi tempi di pre-patinazione. I valori composizionali, ricavati come media di 4 aree, fanno riferimento alle aree mostrate in tab.8.6.

Tab.8.7: Composizione media % in peso, ottenuta mediante EDS, della superficie dei campioni A e B a 10, 20 e 24 giorni di prepatinazione (TOW).

Elemento % peso	Campione A			Campione B		
	TOW 10d	TOW 20d	TOW 24d	TOW 10d	TOW 20d	TOW 24d
C	6,3 ± 0,8	4,3 ± 0,8	5,7 ± 0,3	6,7 ± 0,5	4,4 ± 0,3	6,2 ± 0,8
N	-	-	-	-	-	-
O	17,8 ± 0,9	20,4 ± 4,9	23,9 ± 2,6	18,3 ± 1,1	22,4 ± 0,9	22,3 ± 2,8
Al	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Si	0,1*	-	-	-	-	-
S	0,1*	-	0,2*	-	0,2*	-
Cl	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3*	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Cu	64,0 ± 1,0	56,6 ± 9,4	48,7 ± 6,9	61,7 ± 3,4	53,0 ± 2,8	52,0 ± 7,8
Zn	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,8*	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2
As	-	0,2*	-	-	0,5*	-
Sn	8,0 ± 0,7	14,4 ± 3,6	17,1 ± 4,5	9,5 ± 1,8	15,5 ± 1,6	15,1 ± 4,7
Sb	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,5	2,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,7
Pb	0,9 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,2

*un solo valore.

Per seguire meglio l'andamento della composizione della patina, i valori medi di composizione ottenuti dall'analisi EDS in tab.8.7 sono stati riportati nei grafici in fig.8.7 e rappresentati a diversi ingrandimenti per visualizzare meglio l'andamento degli elementi in lega presenti a basse concentrazioni (Pb, Zn e Sb)

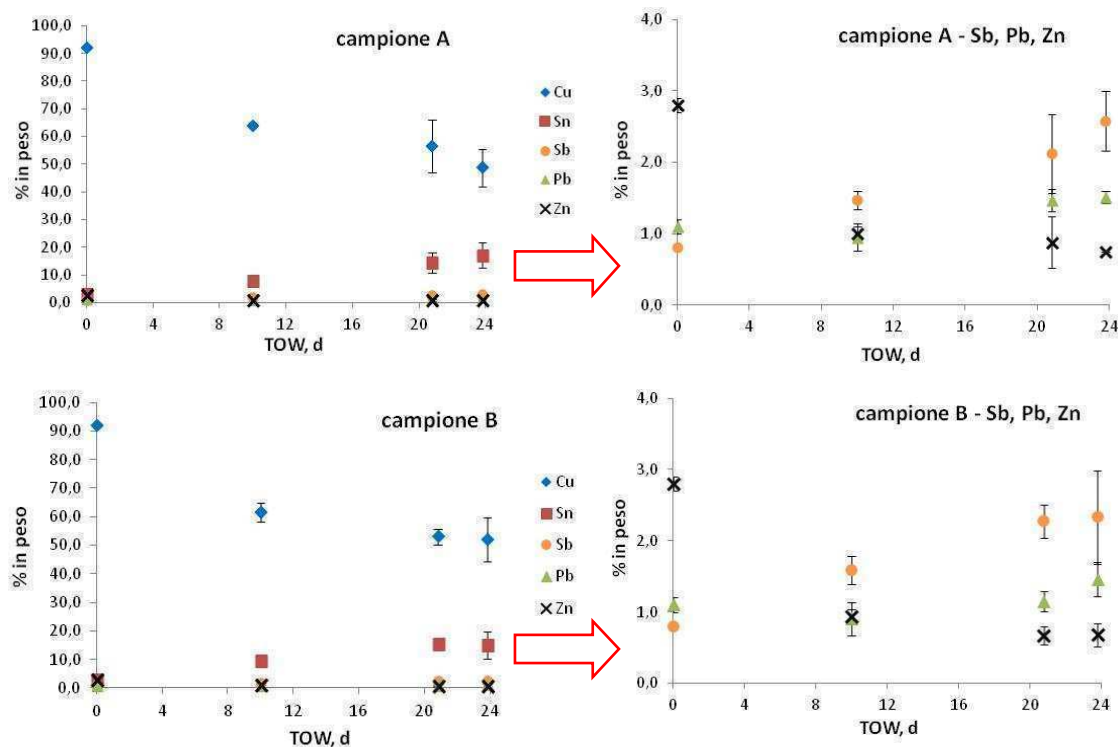


Fig.8.7: Grafici, con ingrandimento di alcuni dettagli, dell'andamento delle composizioni (valori medi EDS % in peso) con relativa deviazione standard dei metalli di lega nella patina di Cu, Sn, Pb, Zn e Sb in funzione del tempo di prepatinazione per i campioni A e B. I punti corrispondono ai valori riportati in tab.8.7.

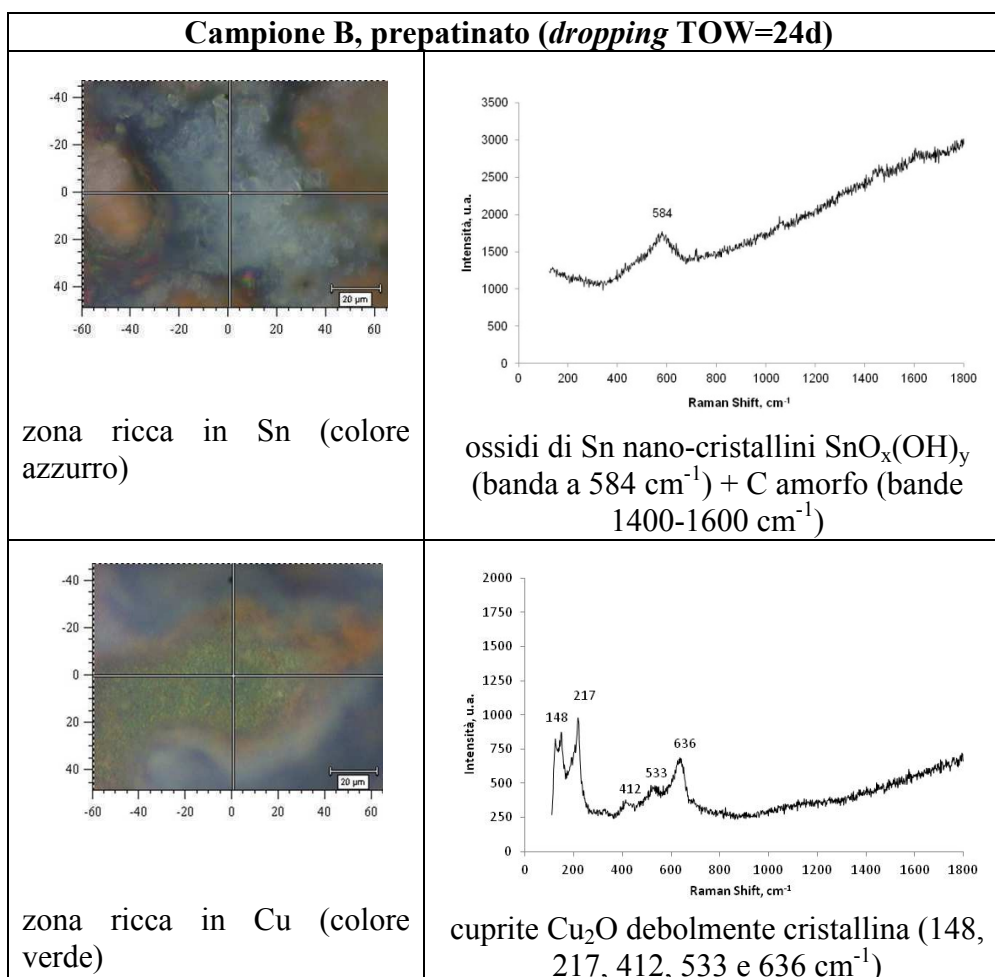
Rispetto ai valori di composizione della lega base (corrispondenti a TOW=0d e riportati nel par.7.2.1), i grafici e le tabelle mostrano, all'aumentare dei giorni di pre-patinazione, un aumento della concentrazione superficiale di Sn (da 2,9% a 15-17%) concomitante ad un decremento della concentrazione di Cu (da 91,9% a 49-52%) per entrambi i campioni. Anche lo Zn mostra un decremento nella composizione superficiale mentre il Pb ha un andamento fluttuante a seguito della sua distribuzione disomogenea nella lega (par.7.2.1).

Riguardo Sb, esso si arricchisce superficialmente (da 0,8% a 2,3-2,6%), probabilmente perché, in modo analogo allo stagno, forma composti insolubili o poco solubili e come tali non lisciviabili. Infine, dai dati riportati in tab.8.7, si osserva un'arricchimento relativo della quantità di ossigeno, indice della progressiva ossidazione della superficie. Diversamente, la quantità % di S e Cl è non significativa, in accordo con l'ipotesi che l'azione della pioggia battente renda più difficoltosa la formazione dei prodotti di corrosione solfati e clorurati [1,6,9].

In tab.8.8 sono riportati alcuni spettri μ -Raman ottenuti per il campione B al termine della prepatinazione. Tutti gli spettri Raman eseguiti sono raccolti in Appendice.

I prodotti di corrosione rilevati sono la cuprite e gli ossidi di stagno nano-cristallini, in accordo con i dati EDS (tab.8.7) che mostrano, tra l'altro, basse quantità % di S e Cl e in accordo con i precedenti studi riguardante l'invecchiamento di campioni di bronzo mediante *dropping* [9,55]. Non si osservano i prodotti di corrosione a base di zinco, in accordo con l'elevata solubilità di questi composti [1,50], e i prodotti di corrosione del piombo, rilevati invece in [9].

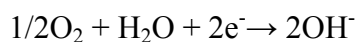
Tab.8.8: Immagini al MO e spettri μ -Raman ($\lambda=514,5$ nm) del campione B dopo *dropping* di prepatinazione (TOW=24d) con indicazione dei prodotti rilevati.



Analisi delle soluzioni di invecchiamento

Parallelamente allo studio delle superfici dei campioni, anche le soluzioni di invecchiamento sono state analizzate per determinare l'andamento delle quantità dei metalli lisciviati dalla superficie metallica. Per ogni frazione raccolta si è misurato il volume, il pH e la quantità di ciascun metallo presente mediante analisi in AAS con fornetto di grafite.

Le misure di pH delle soluzioni di invecchiamento hanno evidenziato un innalzamento rispetto al valore iniziale della pioggia sintetica (pH=4,4). Tale incremento è la conseguenza della reazione catodica di riduzione dell'ossigeno durante il processo corrosivo:



che si verifica quando la pioggia sintetica interagisce con la superficie metallica (par.5.2).

Come riportato in fig.8.8, l'incremento medio di pH per i due campioni è piccolo ed è compreso tra 0,3 e 0,4. Il limitato incremento è dovuto alla elevata diluizione delle specie alcaline, formatesi nei grandi volumi di soluzione di invecchiamento raccolti (circa 3 litri di soluzione per un ciclo di esposizione di 2 giorni).

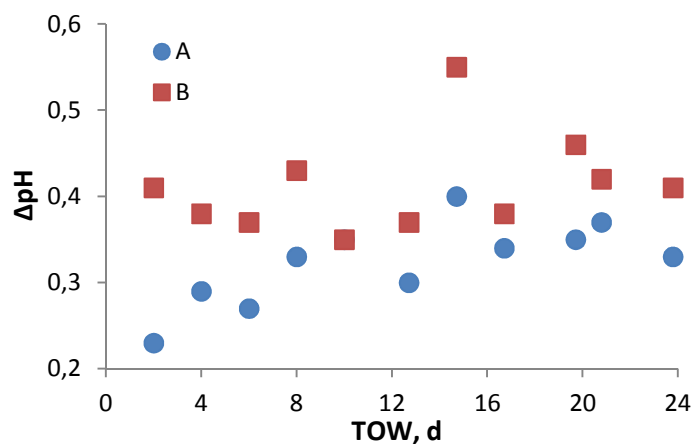


Fig.8.8: Andamento dell'incremento di pH per i campioni A e B con il tempo di invecchiamento, con $0,3 < \Delta pH$ medio $< 0,4$.

Le analisi dei metalli rilasciati sono state effettuate per il solo campione A su tutte le frazioni di soluzione raccolte ai diversi TOW. Tuttavia sono state effettuate misure anche di alcune frazioni del campione B, le quali hanno permesso di determinare una RDS% massima sulla massa dei metalli lisciviati per unità di superficie pari per i diversi elementi in lega a: Cu 36%, Zn 55%, Pb 33%.

Nei grafici che seguono (fig.8.9 e fig.8.10) sono riportati gli andamenti della massa cumulativa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) per i metalli in soluzione (Cu, Pb e Zn) in funzione del TOW.

Tutti i metalli mostrano andamenti crescenti e lineari nel tempo ma con diverse pendenze $\text{Cu} \gg \text{Zn} > \text{Pb}$. La quantità di Cu nella soluzione è dominante, mentre lo stagno non viene lisciviato dalla superficie in quantità significative: in ogni frazione di soluzione di invecchiamento raccolta, infatti, la concentrazione di stagno risulta essere al di sotto del limite di rilevabilità strumentale (L.d.R = 1,2ppb). Ciò è in accordo con l'ipotesi che lo stagno formi prodotti insolubili non soggetti all'effetto lisciviante durante il processo corrosivo.

In questa fase di prepatinazione non è stato analizzato il contenuto di Sb, che è stato invece determinato nella successiva fase di invecchiamento post-inibizione (par.8.2.3).

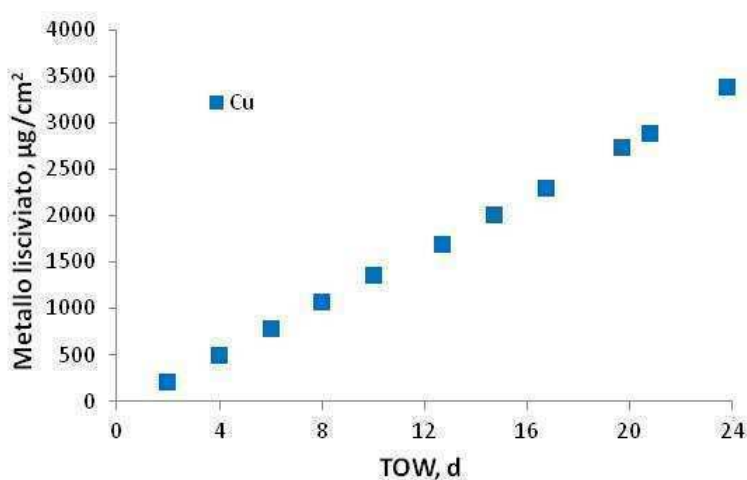


Fig.8.9: Rilascio cumulativo di Cu in soluzione, ottenuto mediante AAS-GF, per il campione A in funzione del tempo di prepatinazione (L.d.R Cu = 0,3 ppb).

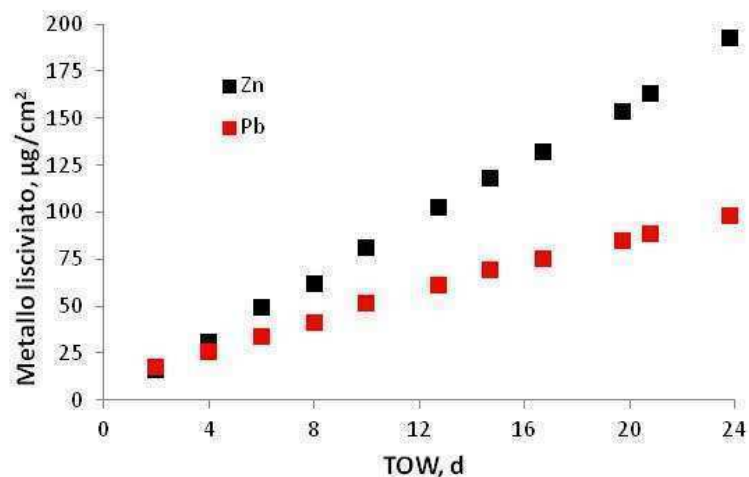


Fig.8.10: Rilascio cumulativo di Zn e Pb in soluzione, ottenuto mediante AAS-GF, per il campione A in funzione del tempo di prepatinazione (L.d.R Zn = 1,0 ppb, L.d.R Pb = 0,4 ppb).

8.2.2 *Inibizione*

Dei due campioni prepatinati, il campione A è stato fatto inibire secondo la procedura descritta nel par.7.2.4. Completata l'applicazione dell'inibitore, il campione A inibito è stato sottoposto ad analisi SEM-EDS al fine di caratterizzare la superficie inibita. Inoltre, le superfici di entrambi i campioni A inibito e B non inibito sono state esaminate al Microscopio Multifocale al fine di ottenerne informazioni sulla topografia. I risultati ottenuti sono riportati di seguito.

Analisi di superficie

Sul campione A prepatinato, dopo l'applicazione dell'inibitore PropS-SH e al termine del periodo di *curing* (10 giorni) (par.7.2.4), sono state effettuate analisi SEM-EDS.

L'analisi EDS puntuale, riportata in tabella in fig.8.11, indica rilevanti quantità % di Si, S e C, dovute essenzialmente alla presenza dell'inibitore. Una quantità % minore di C e Si è osservabile in corrispondenza di un più elevato contenuto in Sn (punto b), mentre quantità % maggiori di tali elementi sono riscontrati in corrispondenza di un più elevato tenore in Cu (punto a, c e d). L'analisi non mostra la presenza di Pb, rilevata però al termine della prepatinazione (par.8.2.1).

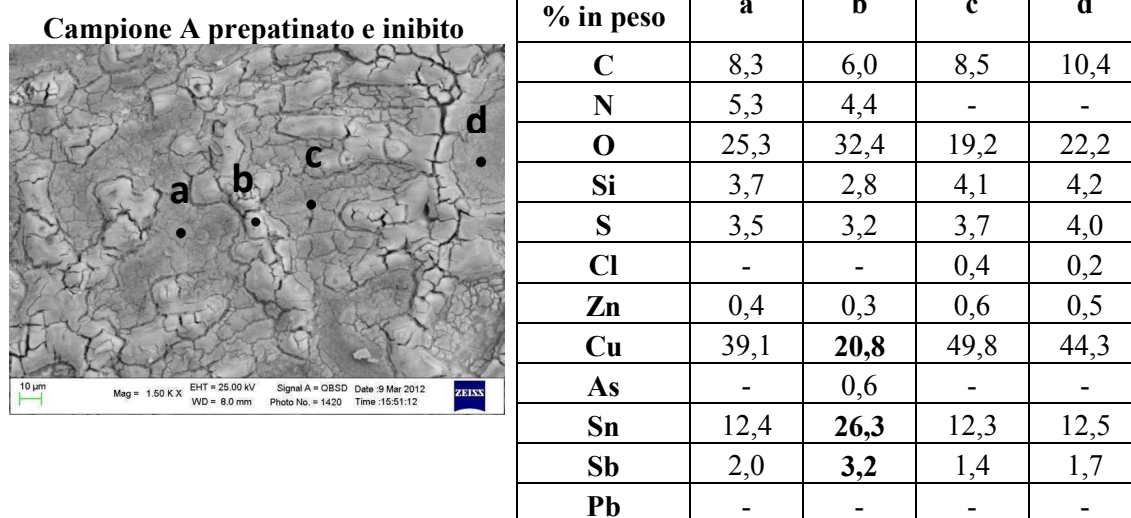


Fig.8.11: Immagine SEM-BSE della superficie del campione A dopo inibizione e dopo *dropping* di pre-patinazione (TOW=24d) con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (% in peso) nei punti indicati.

L'osservazione dell'immagine SEM-BSE in fig.8.11 mostra l'esistenza di due tipi zone; una zona piatta ed omogenea (punti a, c e d) e una zona frastagliata e disomogenea (punto b). Lo studio delle composizioni ottenute mediante EDS indica che le zone omogenee (a, c e d) sono più ricche in Cu (e più povere in Sn) mentre le zone frastagliate (b) sono più ricche in Sn e in Sb (e più povere in Cu).

Inoltre dall'osservazione dell'immagine, sembra che le zone omogenee e ricche in Cu siano a quota inferiore mentre le zone frastagliate e più ricche in Sn siano a quota superiore.

L'analisi al microscopio multifocale, che ha permesso di ricavare informazioni topografiche, ha confermato che le zone ricche in Sn corrispondono alle zone più elevate mentre le zone ricche in Cu corrispondono alle zone a quota inferiore. In fig.8.12 è riportata l'immagine tridimensionale della superficie del campione A prepatinato e inibito.

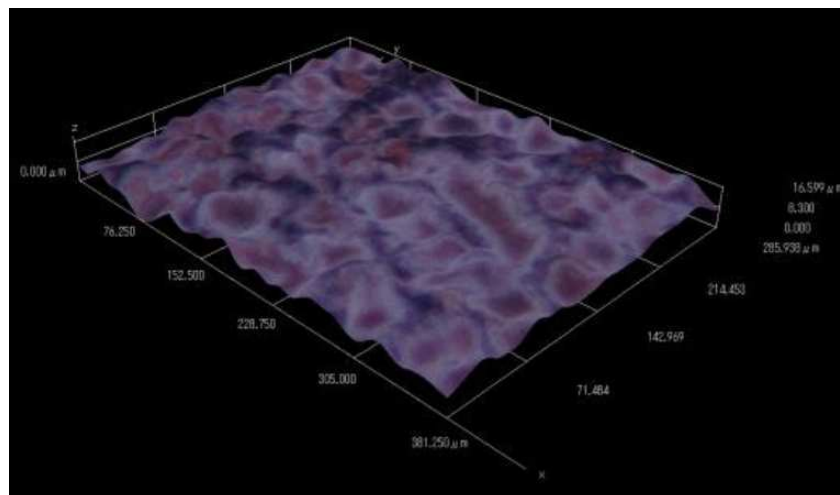


Fig.8.12: Immagine tridimensionale al microscopio multifocale della superficie del campione A inibito e prepatinato (dopo *dropping* di pre-patinazione TOW=24d).

I profili, ottenuti sia per il campione A prepatinato e inibito (fig.8.13) sia per il campione B prepatinato (fig.8.14), indicano effettivamente l'esistenza di zone a quota maggiore e zone a quota minore, identificate in corrispondenza, rispettivamente, del bordo e del cuore delle dendriti. L'unione di queste informazioni con quelle ottenute al SEM e all'EDS prova che le zone ricche in Cu risultano essere a quota inferiore mentre le zone ricche in Sn risultano essere a quota superiore. Questo comportamento è dovuto all'azione corrosiva della pioggia acida nei confronti del bronzo ed è in accordo col fatto che il rame viene progressivamente lisciviato mentre lo stagno si arricchisce superficialmente come ossido in corrispondenza del bordo delle dendriti [9,99]. In modo analogo, anche l'antimonio sembra arricchirsi superficialmente in corrispondenza del bordo delle dendriti.

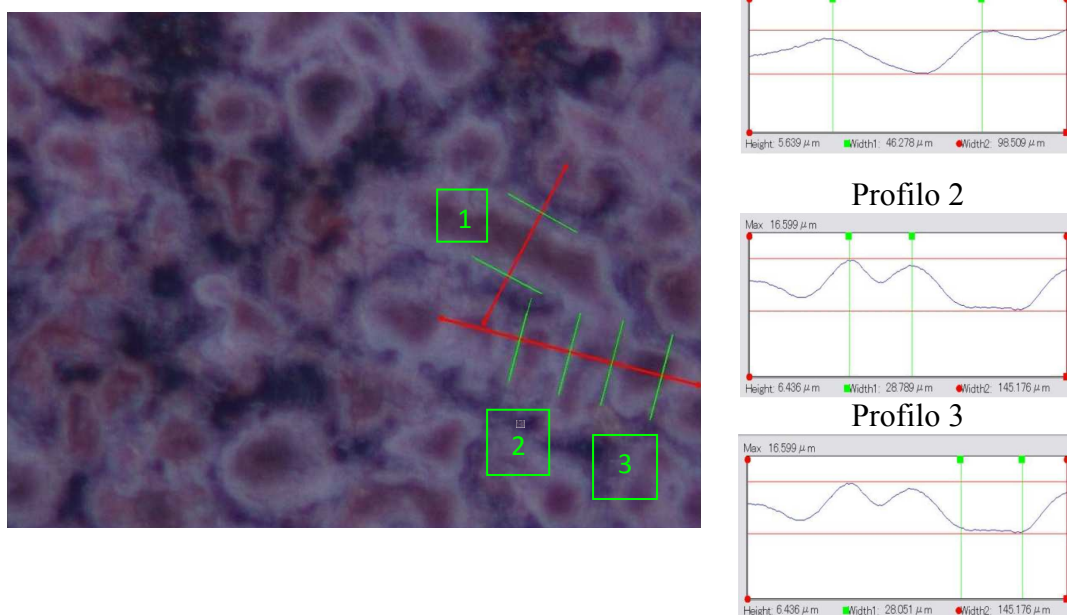


Fig.8.13: Immagine al microscopio multi-focale della superficie del campione A inibito e prepatinato (dopo *dropping* di prepatinazione TOW=24d) con i profili di quota nei punti indicati ($\Delta z=5-6 \mu m$).

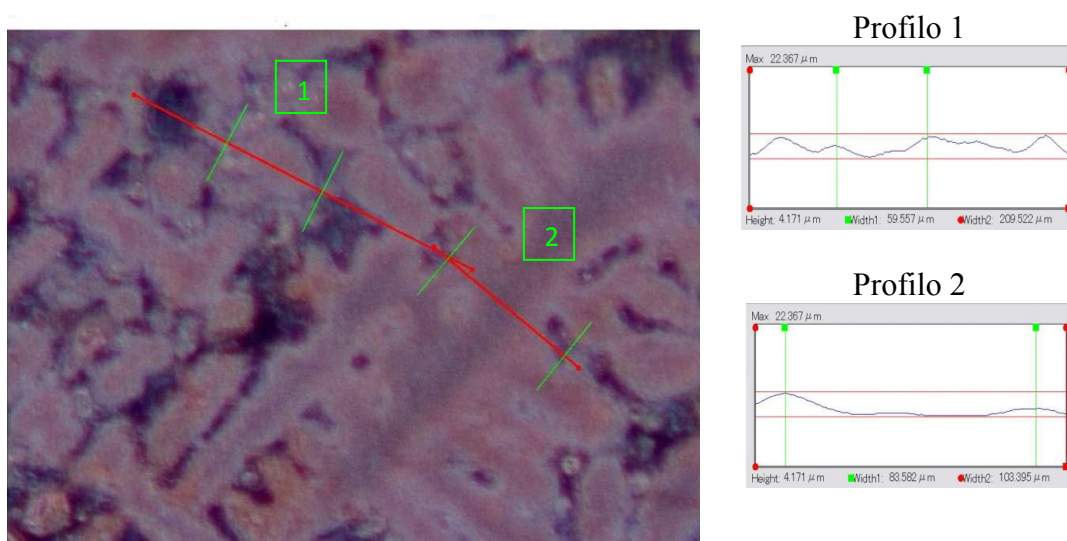


Fig.8.14: Immagine al microscopio multi-focale della superficie del campione B prepatinato (dopo *dropping* di prepatinazione TOW=24d) con i profili di quota nei punti indicati ($\Delta z =4\mu m$).

8.2.3 Invecchiamento

Al fine di valutare l'efficienza di inibizione del PropS-SH su una superficie pre-patinata, i campioni di bronzo A inibito e B sono stati, infine, sottoposti alla fase di invecchiamento accelerato mediante *dropping test*. Durante e al termine dell'invecchiamento, sono state

eseguite analisi gravimetriche, analisi di superficie mediante SEM-EDS, XRD e spettroscopia μ -Raman, e analisi delle soluzioni di invecchiamento mediante AAS-GF. Sono state anche eseguite analisi di colore delle superfici con lo scopo di identificare eventuali variazioni nell'aspetto dei campioni di bronzo a causa dell'applicazione dell'inibitore e a causa dell'esposizione alla pioggia acida. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti nell'ultima fase di invecchiamento.

Massa dei campioni

In fig.8.15 è riportato l'andamento della variazione di massa dei campioni A inibito e B (mg/cm^2) in funzione del TOW. La massa dei campioni è normalizzata per l'area della faccia interessata dal processo di corrosione (mg/cm^2).

Si osserva una notevole differenza nella variazione di massa nei due campioni. Il campione A mostra, infatti, una minore perdita di peso rispetto al campione B (- 67%) a seguito dell'inibizione con PropS-SH, indicando una certa efficacia dell'inibitore nell'ostacolare la corrosione.

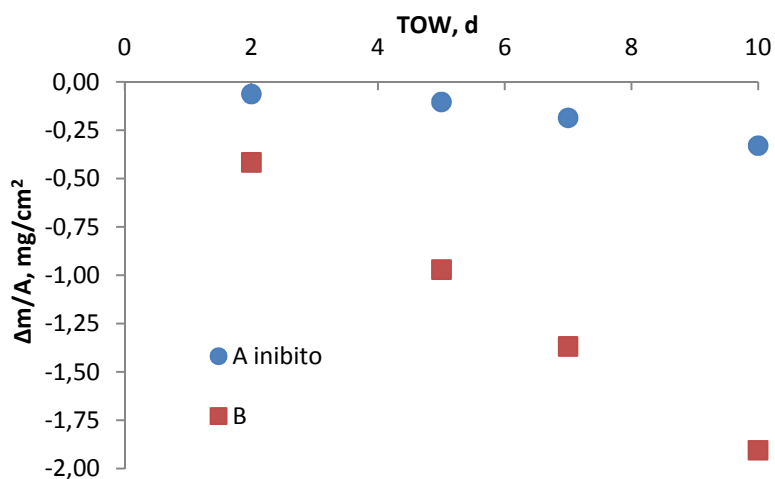


Fig.8.15: Variazione di massa dei campioni A inibito e B in funzione di TOW, fase di invecchiamento post-inibizione.

Analisi di superficie

Al termine del ciclo di invecchiamento (TOW=10d), entrambi i campioni A inibito e B sono stati nuovamente sottoposti ad analisi SEM-EDS per studiare come la composizione

della superficie del campione inibito si sia modificata in relazione a quella del campione non inibito e se si è verificato un eventuale degrado dell'inibitore.

Le micro-strutture, ottenute al SEM alla fine dell'invecchiamento, sono riportate in fig.8.16 mentre le composizioni delle due superfici prima (TOW=0d) e dopo l'invecchiamento (TOW=10d), ottenute mediante EDS come media di 4 aree, sono riportate invece in tab.8.9.

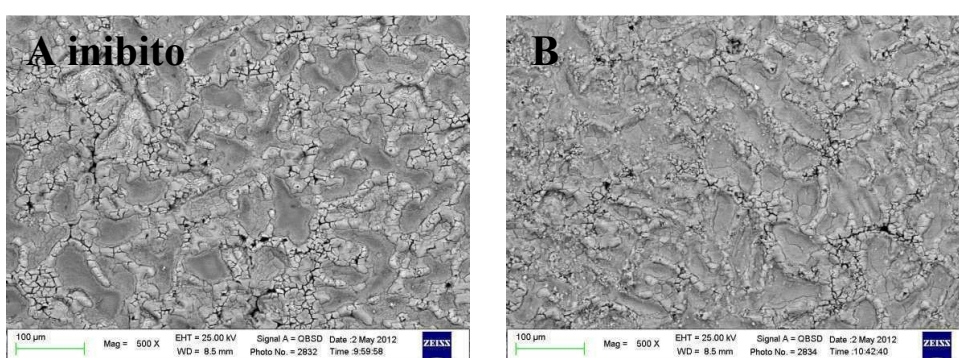


Fig.8.16: Immagini SEM-BSE dei campioni A inibito e B dopo TOW=10d, fase di invecchiamento post-inibizione.

Tab.8.9: Composizione media % in peso, ottenuta mediante EDS, della superficie dei campioni A inibito e B prima e dopo invecchiamento.

Elemento % in peso	Campione A inibito		Campione B	
	TOW 0d	TOW 10d	TOW 0d	TOW 10d
C	10,7 ± 2,2	9,2 ± 0,4	6,2 ± 0,8	4,1 ± 0,5
N	2,5*	-	-	3,5 ± 1,2
O	21,4 ± 3,4	25,7 ± 0,4	22,3 ± 2,8	26,1 ± 1,4
Al	0,3*	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Si	3,8 ± 0,6	3,2 ± 0,2	-	0,2*
S	3,8 ± 0,3	3,4 ± 0,2	-	0,2*
Cl	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Cu	44,5 ± 7,4	36,5 ± 0,9	52,0 ± 7,8	43,6 ± 3,7
Zn	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,1
As	0,7*	0,1*	-	0,1 ± 0,1
Sn	12,4 ± 5,5	17,9 ± 1,0	15,1 ± 4,7	19,8 ± 2,5
Sb	2,0 ± 0,6	2,3 ± 0,1	2,3 ± 0,7	2,4 ± 0,2
Pb	-	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2

*un solo valore rilevato.

Dai dati riportati in tab.8.9, si osserva che per il campione A inibito la quantità di S e Si non varia in modo significativo e si può, quindi, escludere la possibilità di un eventuale degrado dell'inibitore. Viene, inoltre, rilevato che per entrambi i campioni si osserva nuovamente il Pb.

Per quanto riguarda gli elementi Cu e Sn, la variazione della composizione del campione B non inibito rispecchia l'andamento discusso nella fase di prepatinazione. Infatti, non essendoci una efficace barriera nei confronti della corrosione, i metalli in lega continuano ad ossidarsi; il Cu continua a diminuire per effetto della sua lisciviazione e lo Sn continua ad aumentare perché si accumula in superficie sotto forma di prodotti insolubili.

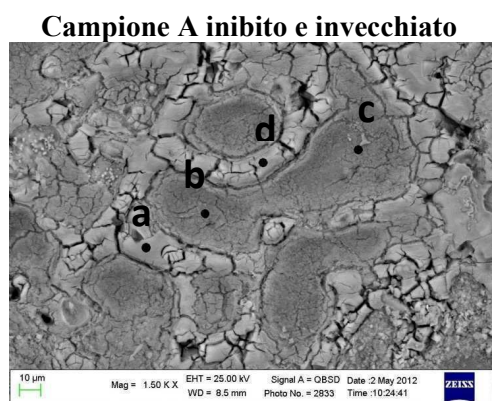
Anche per quanto riguarda il campione A inibito, gli elementi Cu e Sn sembrano avere lo stesso andamento di quello indicato per il campione B non inibito. Poiché nel caso del campione A, i componenti dell'inibitore modificano i risultati riguardanti gli elementi di lega, conviene ragionare sui rapporti Cu/Sn per ricavare valutazioni più attendibili (in tab.8.10).

Tab.8.10: Rapporti Sn/Cu per i campioni A inibito e B prima e dopo l'invecchiamento (TOW=10d).

Rapporto	Campione A Inibito		Campione B	
	TOW 0d	TOW 10d	TOW 0d	TOW 10d
Sn/Cu	0,3±0,2	0,5±0,1	0,3±0,1	0,5±0,1

Come si può notare il rapporto Sn/Cu cresce per il campione A inibito e per il B non inibito in maniera simile a seguito dell'invecchiamento.

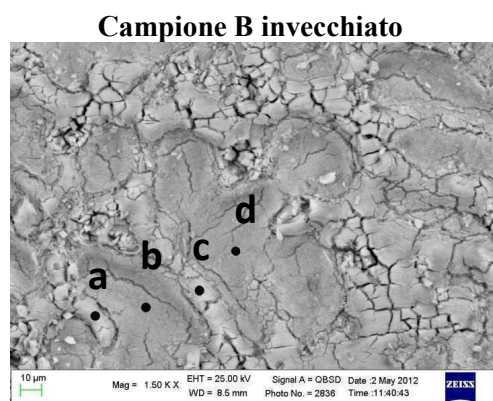
L'analisi EDS puntuale per il campione A inibito (tabella in fig.8.17) mostra, in modo più evidente rispetto ai valori ottenuti dopo inibizione (fig.8.11, par.8.2.2), una maggiore concentrazione % di C, Si e S in corrispondenza delle zone a più alto contenuto di Cu (punti b e c). Ciò potrebbe essere dovuto sia ad una maggiore reattività del PropS-SH con il rame che con lo stagno, oltre che ad effetti legati alla diversa topografia della superficie (descritti nel par.8.2.2).



Elemento % in peso	a	b	c	d
C	5,3	8,3	8,2	5,7
N	3,1	3,3	2,4	-
O	26,4	18,2	17,5	29,2
Al	-	-	0,2	-
Si	2,6	4,7	4,2	3,1
S	2,9	4,4	4,0	3,4
Cl	-	0,3	0,3	0,1
Zn	0,4	0,4	-	-
Cu	33,5	46,8	50,4	27,8
As	0,3	-	-	0,2
Sn	21,6	11,6	10,8	26,2
Sb	2,8	1,4	1,5	3,1
Pb	1,2	0,4	0,4	1,1

Fig.8.17: Immagine SEM-BSE della superficie del campione A inibito e invecchiato (dopo *dropping* di invecchiamento TOW=10d) con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (% in peso) nei punti indicati.

In fig.8.18 è riportata l’analisi EDS puntuale del campione B non inibito. Come nell’analisi in par.8.2.2, anche in questo caso si osserva la differenziazione della superficie in zone omogenee e a quota inferiore ricche in Cu (cuore delle dendriti) e zone frastagliate e sopraelevate arricchite nei prodotti di Sn e Sb (bordo delle dendriti).



Elemento % in peso	a	b	c	d
C	1,7	-	2,3	2,5
N	2,7	0,1	-	1,4
O	35,1	19,9	30,1	18,8
Al	-	0,2	0,3	-
S	0,2	-	-	-
Cl	-	0,4	0,1	0,3
Zn	-	0,6	-	0,6
Cu	21,7	59,4	33,6	53,1
Sn	31,3	16,1	28,7	19,7
Sb	4,0	2,2	3,4	2,4
Pb	3,3	1,1	1,6	1,1

Fig. 8.18: Immagine SEM-BSE della superficie del campione B invecchiato (dopo *dropping* di invecchiamento TOW=10d, per un *dropping* totale di TOW=34d) con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (% in peso) nei punti indicati.

Per l'analisi della composizione superficiale sono state effettuate analisi all'XRD e al microscopio μ -Raman per identificare le fasi cristalline e i composti di corrosione presenti in patina. In fig.8.19 sono riportati gli spettri XRD a diversi ingrandimenti dei campioni A inibito e B al termine dell'invecchiamento.

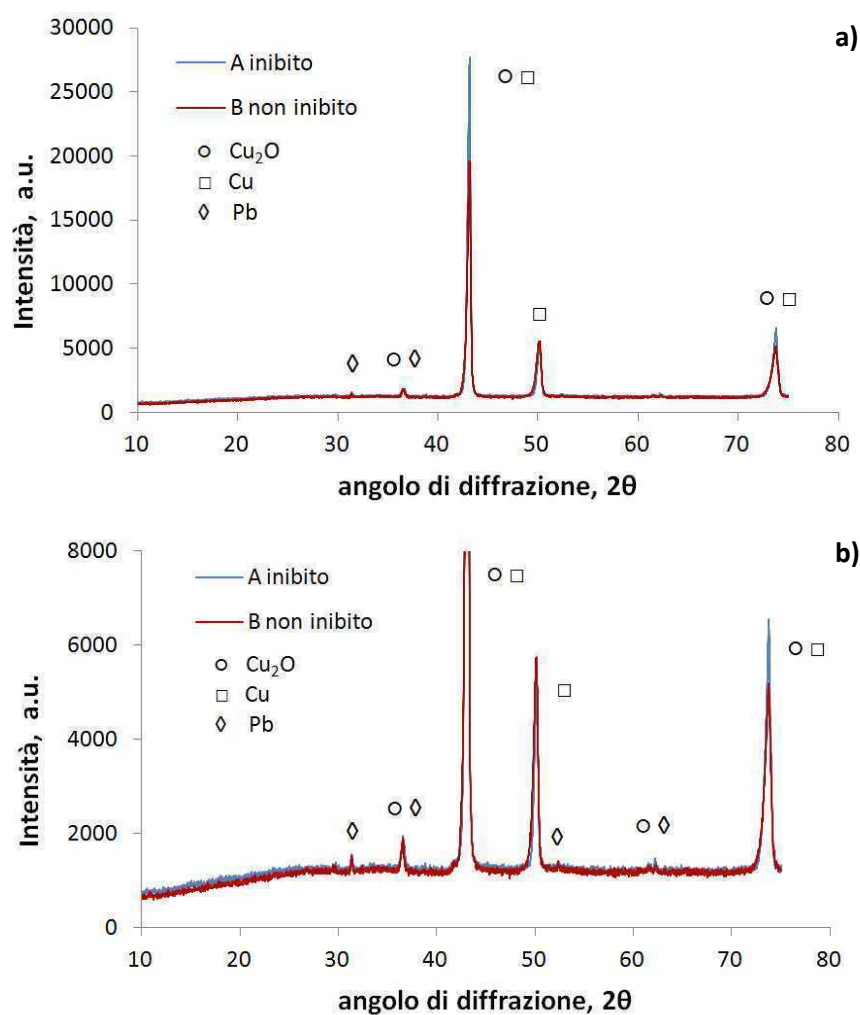


Fig.8.19: spettri XRD (radiazione $\text{Cu K}\alpha$) dei campioni A inibito e invecchiato e B invecchiato a) in scala normale e b) scala ingrandita (dopo *dropping* di invecchiamento TOW=10d) con indicazione delle fasi cristalline presenti.

Gli spettri XRD in fig.8.19 mostrano le fasi cristalline relative a Cu, Pb e Cuprite. La leggera curvatura della linea di base a basso angolo 2θ può essere dovuta alla presenza dei composti amorfi (presumibilmente ossidi di stagno).

Inoltre, è stato osservato anche che i segnali XRD del Cu sono più spostati a destra rispetto ai valori presenti in letteratura [101]. Ciò è dovuto alla presenza dello Sn nella lega, il quale sostituendosi come interstiziale nel reticolo del Cu, ne diminuisce la distanza interatomica e aumenta l'angolo di diffrazione, secondo la legge di Bragg.

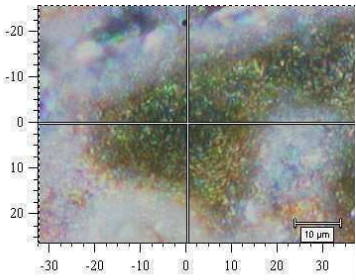
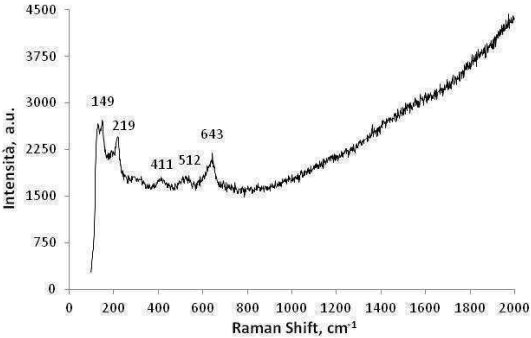
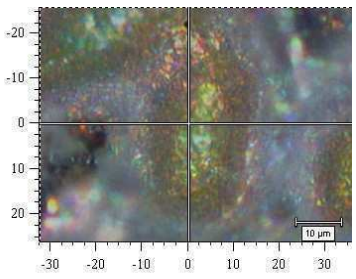
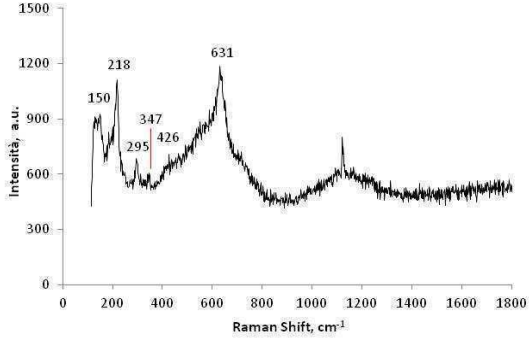
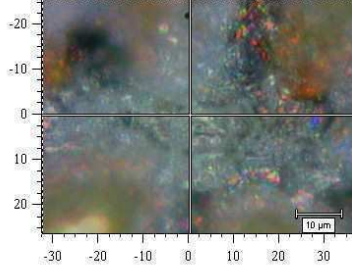
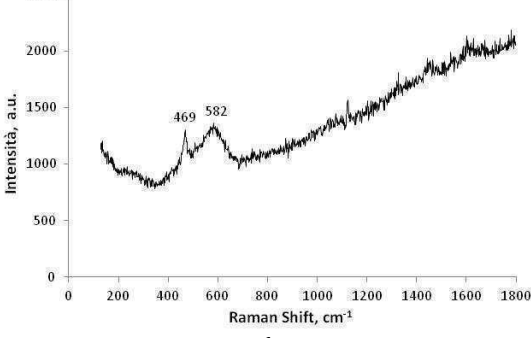
Diversamente, il segnale del Pb non è influenzato dalla presenza degli altri elementi in lega, perché esso è insolubile nella matrice del Cu.

Dal punto di vista delle fasi cristalline connesse al processo corrosivo, la cuprite è l'unico composto identificabile.

Per una più approfondita identificazione dei prodotti sono state eseguite analisi localizzate mediante spettroscopia μ -Raman. In tab.8.11 sono riportati, per entrambi i campioni A inibito e B, i principali spettri Raman ottenuti e la relativa immagine al MO con indicazione dei prodotti rilevati in patina al termine dell'invecchiamento. In Appendice sono riportati tutti gli spettri μ -Raman eseguiti.

Sulla superficie del campione A inibito è stata rilevata principalmente cuprite mentre sul campione B sono stati rilevati ossidi di Sn nano-cristallini, tenorite, covellite e C amorfo. La tenorite è un prodotto di corrosione poco comune e potrebbe derivare dalla trasformazione della cuprite per azione del laser mentre la covellite è ritenuta, secondo alcune fonti [1], un composto precursore dei solfati di rame. La presenza di C amorfo sulla superficie metallica è dovuta alla deposizione di particolato o sostanze organiche presenti nell'aria. In sintesi, quindi, sulla superficie non inibita si riscontra una maggiore varietà di composti che sulla superficie inibita.

Tab.8.11: Immagini al MO e spettri μ -Raman ($\lambda=514,5$ nm) dei campioni A inibito e B dopo *dropping* di invecchiamento (TOW=10d) con indicazione dei prodotti di corrosione rilevati.

Campione A inibito e invecchiato (<i>dropping</i> TOW=10d)	
	
<p>zona ricca in Cu (colore verde-rosso) corrispondente al cuore delle dendriti.</p>	<p>Cuprite Cu_2O poco cristallizzata</p>
Campione B invecchiato (<i>dropping</i> TOW=10d)	
	
<p>zona ricca in Cu (colore verde-rosso) corrispondente al cuore delle dendriti.</p>	<p>Cuprite Cu_2O + tracce Tenorite CuO (295cm^{-1} e 347cm^{-1})</p>
	
<p>zona ricca in Sn (colore azzurro) corrispondente all'esterno delle dendriti.</p>	<p>Covellite CuS (469cm^{-1}) + ossidi di Sn SnO_x nanocristallini (580cm^{-1}) + sostanze organiche ($1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$)</p>

Analisi delle soluzioni di invecchiamento

In fig.8.20 è riportato l'incremento medio di pH per i campioni A inibito e B durante il ciclo di invecchiamento. Il campione B non inibito mostra, in modo analogo a quanto visto per la fase di prepatinazione (par.8.2.1), un incremento di pH compreso tra 0,3 e 0,4 mentre il campione A non mostra incrementi di pH significativi ($<0,05$). Questo indica che, nel campione A, la reazione di riduzione dell'ossigeno è, almeno parzialmente, inibita.

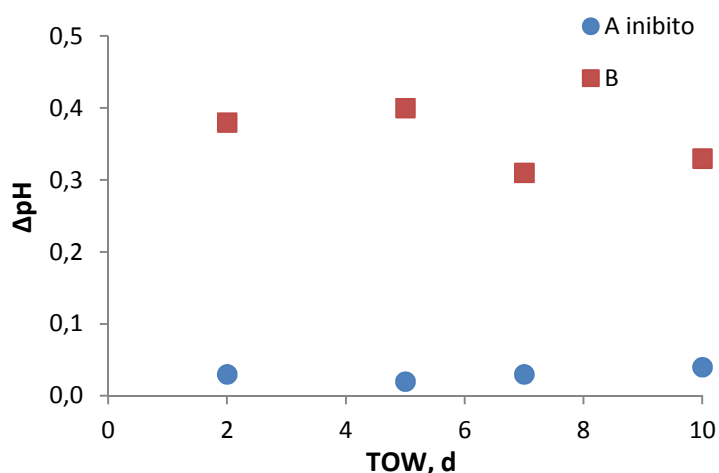


Fig.8.20: Andamento dell'incremento di pH per i campioni A inibito e B in funzione del TOW di invecchiamento.

I risultati delle analisi AAS-GF dei metalli in soluzione (Cu, Zn, Pb e Sb) nelle frazioni delle soluzioni di lisciviazione raccolte ai diversi tempi dell'invecchiamento, sono riportati per il campione A inibito e B nei grafici di fig.8.21, fig.8.22, fig.8.23 e fig.8.24. Gli andamenti della massa cumulativa sono normalizzati per l'area della faccia interessata dal processo corrosivo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

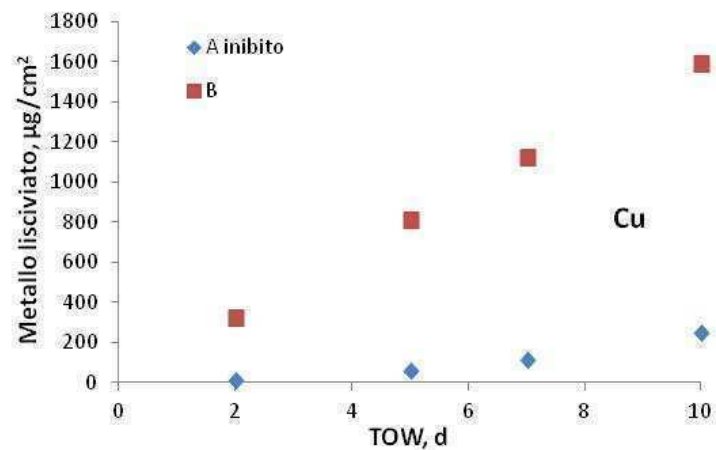


Fig.8.21: Rilascio cumulativo di Cu in soluzione in funzione del TOW d' invecchiamento ottenuto mediante AAS-GF (L.d.R Cu = 0,3 ppb).

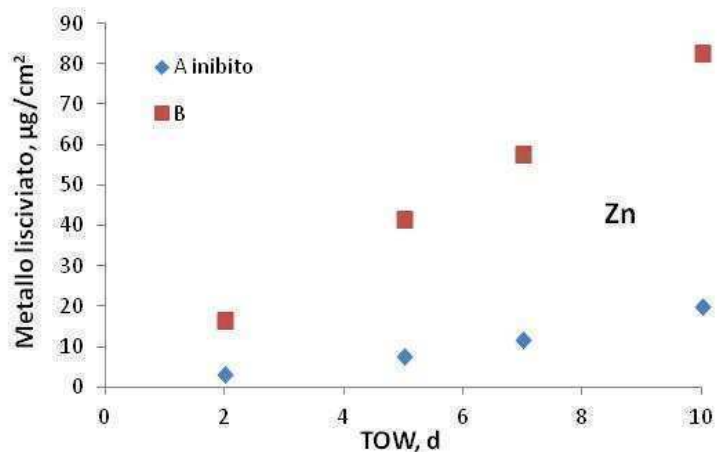


Fig.8.22: Rilascio cumulativo di Zn in soluzione in funzione del TOW d' invecchiamento ottenuto mediante AAS-GF (L.d.R Zn = 1,0 ppb).

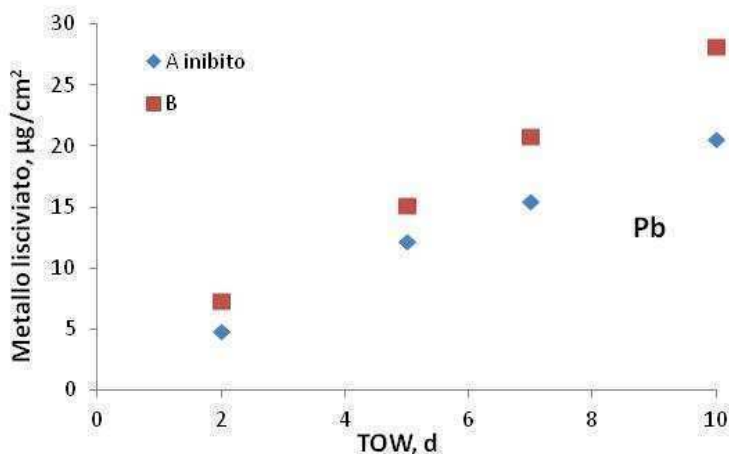


Fig.8.23: Rilascio cumulativo di Pb in soluzione in funzione del TOW d'invecchiamento ottenuto mediante AAS-GF (L.d.R. Pb = 0,4 ppb).

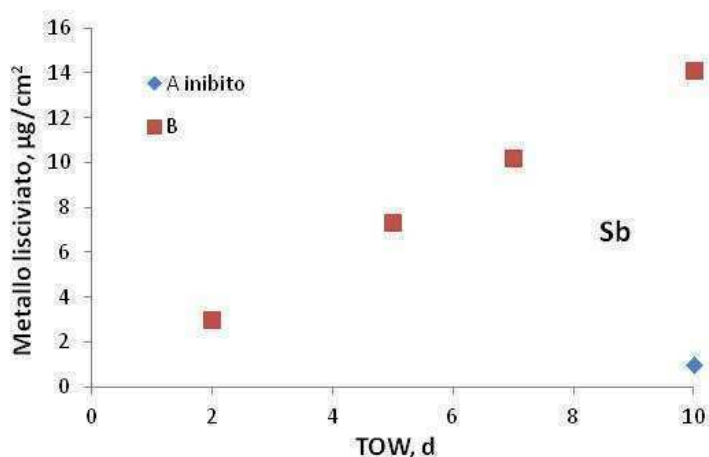


Fig.8.24: Rilascio cumulativo di Sb in soluzione in funzione del TOW d'invecchiamento ottenuto mediante AAS-GF (L.d.R. Sb = 0,7 ppb).

In prima analisi, si può osservare un minore rilascio di tutti i metalli nel caso del campione A inibito (in particolare per quanto riguarda il Cu), confermando la capacità di inibizione del PropS-SH sui campioni di bronzo precedentemente invecchiati.

In aggiunta, nel grafico di Sb in fig.8.24 i valori di massa cumulativa rilasciata non riportati a 2, 5 e 7 giorni di TOW per il campione A inibito sono inferiori al L.d.R. (0,7 ppb) e solo a 10 giorni di TOW si osserva un modesto rilascio di Sb da parte del campione inibito.

Tuttavia, come si può notare in fig.8.23, l'inibitore sembra essere meno efficace nei confronti del Pb, per il quale si osserva comunque un rilascio significativo.

Inoltre, lo Sn non viene rilevato e questo accade anche per il campione B, indice dal fatto che i composti di corrosione di questo elemento rimangono sulla superficie corrosa e non passano in soluzione anche dopo 34 giorni di invecchiamento accelerato.

Successivamente, è stata valutata l'efficienza dell'inibitore IE % in termini di rilascio dei metalli, secondo l'equazione:

$$IE = \frac{M_{sol,NI} - M_{sol,I}}{M_{sol,NI}} \times 100$$

dove $M_{sol,NI}$ è la massa cumulativa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) di metallo rilasciata in condizioni di non inibizione (campione B) e $M_{sol,I}$ è la massa cumulativa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) di metallo rilasciata in condizioni di inibizione (campione A inibito).

Secondo l'equazione sopra scritta, IE %=100 se non c'è nessuno rilascio di metallo dalla superficie inibita mentre IE %=0 se la superficie inibita rilascia una quantità di metallo uguale a quella rilasciata da una superficie non inibita.

In tab.8.12 sono riportati i valori di EI ottenuti a 2, 5, 7 e 10 giorni di TOW.

Tab.8.12: Efficienza dell'inibitore PropS-SH al *dropping test* ai diversi TOW di invecchiamento.

TOW (d)	EI % Cu	EI % Zn	EI % Pb	EI % Sb	EI % TOT
2	96	82	34	100	94
5	93	82	20	100	91
7	90	80	25	100	88
10	84	76	27	93	83

Come si può notare, all'aumentare del tempo di invecchiamento l'efficienza dell'inibitore cala per tutti i metalli. Tuttavia, l'efficienza al *dropping* alla fine dell'invecchiamento si può considerare buona, in particolare per quel che riguarda rame e antimONIO. Risulta invece molto bassa per il Pb. A 10 giorni di TOW, l'efficienza di inibizione mostra questo andamento: Sb > Cu > Zn > Pb.

Dai dati del rilascio di metalli in soluzione (fig.8.21-8.24) sono stati calcolati i rapporti % Me/(Cu+Pb+Zn+Sb) per identificare eventuali effetti di dissoluzione preferenziale, sia per il campione A inibito che per quello B non inibito, durante il *dropping test*. Per il confronto, questi rapporti sono stati calcolati anche per la superficie metallica pre-patinata utilizzando i dati di tab.8.7 (par.8.2.1). I risultati ottenuti sono mostrati in fig.8.25.

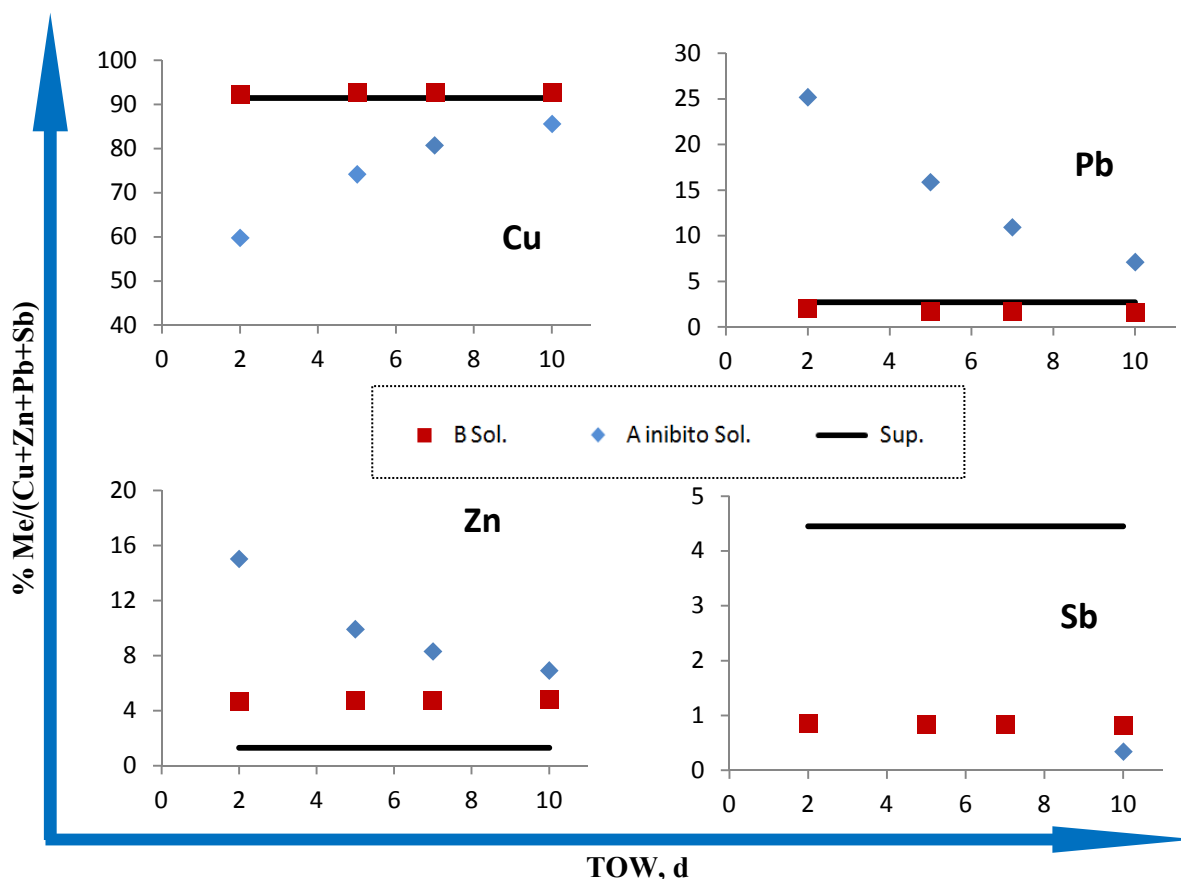


Fig.8.25: Rapporti dei metalli presenti in soluzione e sulla superficie pre-patinata.

Nel caso del campione A inibito A, il rame e l'antimonio non sono soggetti a dissoluzione preferenziale in quanto i rapporti delle soluzioni sono inferiori rispetto a quelle del campione non inibito B e ai rapporti in lega della superficie. Diversamente, si osserva dissoluzione preferenziale per Zn e Pb in entrambi i campioni e con entità maggiore per il campione inibito A.

Misure di colore e brillantezza

Le misure di colore e di brillantezza (*gloss*), effettuate al fine di quantificare eventuali variazioni nell'aspetto dei campioni di bronzo dovute all'applicazione dell'inibitore e all'esposizione alla soluzione di pioggia acida, sono state effettuate per entrambi i campioni A inibito e B prima e dopo l'invecchiamento (tab.8.13) mediante spettrofotometria di riflettenza, utilizzando come sistema di riferimento lo spazio di colori CIELab (parametri L, a, b), e mediante glossmetro.

Tab.8.13: Parametri di colore ottenuti per i campioni A inibito (PI, Patinato e Inibito) e B (P, Patinato) ottenuti prima (0) e dopo l'invecchiamento (f), media ciascuno di almeno sette dati.

Parametro	A prep. e inib.	A prep. inib. e invecch.	B prep.	B prep. e invecch.
L	54,7±1,0	56,0±0,9	56,4±1,0	63,1±0,3
a	1,4±0,4	1,4±0,3	1,1±0,5	-0,5±0,1
b	3,7±0,5	3,3±0,3	5,0±0,7	0,2±0,3
Gloss	2,9±0,1	3,0±0,1	3,2±0,1	2,5±0,1

L luminosità 0-100 asse chiaro-scuro, a asse rosso-verde, b asse giallo-blu, Gloss brillantezza.

Dai dati ottenuti sono stati calcolati i valori Δ gloss (variazione della brillantezza) e ΔE (variazione globale di colore, intesa come distanza tra due punti nello spazio CIELab, $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$) per le seguenti coppie (tab.8.14):

- $PI_0 - P_0$, confronto tra il campione A inibito e il campione B non inibito prima dell'invecchiamento. Mostra le modifiche a seguito dell'applicazione dell'inibitore.
- $PI_f - PI_0$, confronto tra il campione A inibito prima e dopo l'invecchiamento. Mostra le modifiche ad opera della corrosione su un campione inibito.
- $P_f - P_0$, confronto tra il campione B non inibito prima e dopo l'invecchiamento. Mostra le modifiche ad opera della corrosione su un campione non inibito
- $PI_f - P_f$, confronto tra il campione A inibito e il campione B non inibito dopo l'invecchiamento. Mostra le differenze negli effetti della corrosione su un campione inibito e non.

Tab.8.14: Confronto dei parametri $\Delta gloss$ ed ΔE .

Parametri	PI_0 / P_0	PI_f / PI_0	P_f / P_0	PI_f / P_f
$\Delta gloss$	-0,2±0,1	0,1±0,1	-0,6±0,1	0,5±0,1
ΔE	2,1±1,8	1,4±1,5	8,4±1,4	8,0±1,1

Secondo la tab.8.14, l'applicazione dell'inibitore non modifica in modo significativo la brillantezza della superficie mentre sembra incidere sulla colorazione del campione. Tuttavia, nel campo dei beni culturali si considera come significativamente percepibile una variazione di colore con $\Delta E \geq 3$ [102], per cui da un punto di vista estetico l'applicazione dell'inibitore Prop-S-SH non modifica significativamente l'aspetto di una superficie di bronzo pre-patinata. Per quanto riguarda gli effetti della corrosione, il ciclo di invecchiamento ha modificato in modo percettibile ($\Delta E > 8$) il colore della superficie del campione B non inibito mentre non ha portato modifiche percettibili al campione A inibito.

8.2.4 Confronto dell'efficienza di inibizione del PropS-SH nelle modalità di invecchiamento accelerato *dropping* e *wet&dry test*

L'invecchiamento accelerato mediante *dropping test* di un campione di bronzo pre-patinato e inibito con PropS-SH ha permesso di calcolare i valori di efficienza di inibizione per questo inibitore in condizioni di esposizione che simulano la pioggia battente. Tali valori, già riportati nel par.8.2.3, sono stati messi a confronto con i valori di efficienza relativi allo stesso inibitore, utilizzato sempre su bronzo pre-patinato, ma esposto in condizioni di invecchiamento che simulano la pioggia stagnante (*wet&dry test*) e presentati in un lavoro di tesi precedente [23]. In entrambi i casi, sia la pre-patinazione che l'invecchiamento sono stati eseguiti mediante la stessa prova di invecchiamento accelerato (es. il campione *wet&dry* è stato pre-patinato mediante *wet&dry test*, inibito, poi invecchiato sempre mediante *wet&dry test*, vedi tab.8.15). Questo confronto è stato fatto allo scopo di valutare la protettività dell'inibitore in entrambe le modalità di esposizione. In tab.8.15 sono riportati i valori di efficienza di inibizione del PropS-SH nelle modalità di invecchiamento accelerato mediante *dropping* e mediante *wet&dry test* e calcolati mediante l'equazione riportata nel par.8.2.3.

Tab.8.15: Efficienza di inibizione % (in termini di rilascio dei metalli) del PropS-SH, valutata a seguito di *dropping* e *wet&dry test*, su campioni pre-patinati mediante invecchiamento accelerato. I dati relativi al *wet&dry test* sono raccolti in [23].

PropS-SH						
Pre-patinazione	Invecchiamento	Cu	Pb	Zn	Sb	Totale
<i>Wet&Dry</i> TOW 10d	<i>Wet&Dry</i> TOW 10d	87	83	55	93	86
<i>Dropping</i> TOW 24d	<i>Dropping</i> TOW 10d	85	27	76	93	83

I valori di efficienza totale (in termini di rilascio dei metalli) in tab.8.15 mostrano un'efficienza dell'inibitore leggermente maggiore in condizioni *wet&dry*. Per quanto riguarda l'azione dell'inibitore su ciascun elemento di lega, si osserva che il Pb viene maggiormente protetto in condizioni *wet&dry*. Al contrario, lo Zn sembra essere più protetto in condizioni di *dropping*.

La diversa efficienza di inibizione nelle diverse modalità di invecchiamento potrebbe essere attribuita alla diversa natura delle superfici su cui è stato applicato l'inibitore, che risultano dai diversi meccanismi di alterazione agenti nei due casi. Infatti, come riportato nel par.5.2, nelle condizioni di pioggia battente si verificano contemporaneamente due diversi meccanismi, uno di tipo elettrochimico e uno di tipo meccanico, laddove nelle condizioni di pioggia stagnante si verifica il solo processo elettrochimico. Di conseguenza, la composizione e morfologia della patina su cui è stato applicato l'inibitore è differente; in particolare, la superficie prodotta mediante *dropping test*, come detto in precedenza, risulta arricchita in Sn (par.8.2.1), la cui reattività nei confronti dell'inibitore è diversa rispetto a quella del Cu: prove elettrochimiche mirate a valutare questi aspetti sono in corso presso l'Università di Ferrara. In base ai risultati di queste ultime, si cercherà di identificare i diversi meccanismi di interazione fra l'inibitore e le diverse fasi, responsabili delle diverse efficienze inibitrici nei confronti dei singoli elementi di lega.

8.3 Invecchiamento accelerato di bronzi dorati non inibiti: influenza della geometria di esposizione (dropping e wet&dry tests)

Prima di essere sottoposti ad invecchiamento accelerato, i campioni di bronzo dorato sono stati analizzati nella microstruttura e nella composizione sia della lega bronzea che nella doratura, effettuando indagini in sezione longitudinale e in sezione trasversale. A questo scopo sono state utilizzati SEM-EDS, FIB e Microscopio multifocale.

8.3.1 Analisi del bronzo dorato tal quale

8.3.1.1 Analisi della lega bronzea

Composizione

L'analisi composizionale della lega bronzea è stata effettuata su sei campioni (A-F), mediante EDS, durante l'osservazione al SEM di superfici preparate metallograficamente.

I valori di composizione, ricavati come media di 3 aree, sono confrontabili per tutti i campioni (tab.8.16), sia in sezione longitudinale che in sezione trasversale (tab.8.17) e non risentono dell'ingrandimento scelto per le aree EDS analizzate (basso ingrandimento in tab.8.16, oppure più alto ingrandimento in tab.8.17).

Tab.8.16: Composizioni medie EDS (% in peso) della lega bronzea dei campioni dorati (sezione longitudinale, basso ingrandimento).

Elemento % in peso	A	B	C	D	E	F	Media
O	2,0±0,7	-	1,2±0,3	-	1,0*	0,9±0,1	1,3±0,5
Cu	91,1±0,5	92,4±1,2	92,0±0,4	93,0±0,4	92,6±0,5	92,6±0,3	92,3±0,7
Zn	1,4±0,2	1,2±0,2	1,3±0,1	1,2±0,2	1,3±0,1	1,4±0,2	1,3±0,1
Sn	3,4±0,4	3,8±0,3	3,4±0,2	3,6±0,2	3,5±0,2	3,4±0,1	3,5±0,2
Sb	1,1±0,1	1,4±0,2	1,2±0,2	1,3±0,2	1,2±0,1	1,3±0,2	1,2±0,1
Pb	0,9±0,4	1,5±0,3	0,9±0,1	0,9±0,3	1,1±0,3	0,9±0,3	1,0±0,2

*un solo valore.

Tab.8.17: Composizioni medie EDS (% in peso) della lega bronzea dei campioni dorati (sezione longitudinale e trasversale, più alto ingrandimento).

Elemento % in peso	Long. (F)	Trasv. (A)	Trasv. Inglob
C	-	-	3,0±0,1
O	0,8±0,1	2,2±0,2	-
Cu	92,1±0,7	91,5±0,2	90,8±1,4
Zn	1,4±0,1	1,4±0,1	1,3±0,2
Sn	3,5±0,1	3,2±0,1	3,5±0,3
Sb	1,4±0,1	1,0±0,2	1,2±0,1
Pb	1,1±0,3	0,7±0,2	1,2±0,3

Microstruttura

In fig.8.26 sono riportate immagini SEM-BSE rappresentative della microstruttura. I campioni esaminati mostrano la tipica struttura dendritica microsegregata dei bronzi allo stato di getto [25], nella quale lo stagno si concentra al bordo delle dendriti (aree grigio-chiare nella micrografia di fig.8.26a). A bordo dendrite sono presenti anche i tipici globuli di piombo (punti bianchi in fig.8.26a), che si separano a causa dell'insolubilità pressoché totale del piombo nel rame (par.2.5). Si osserva anche una diffusa microporosità (punti neri in fig.8.26a) e in alcune zone si nota la presenza di cavità di ritiro e cricche a caldo (*hot tears*, fig.8.26b). Questa tipologia di difetti è tipica per leghe di questa composizione. Tra i campioni esaminati, B e C presentano una maggiore incidenza di difetti di solidificazione (porosità).

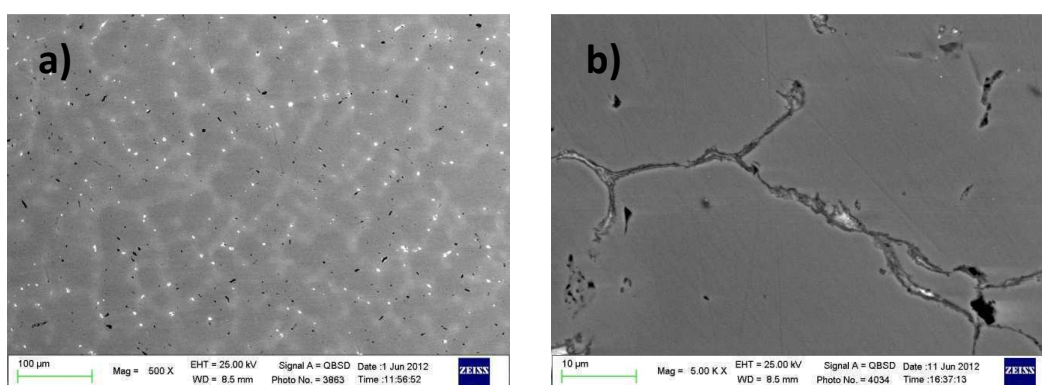


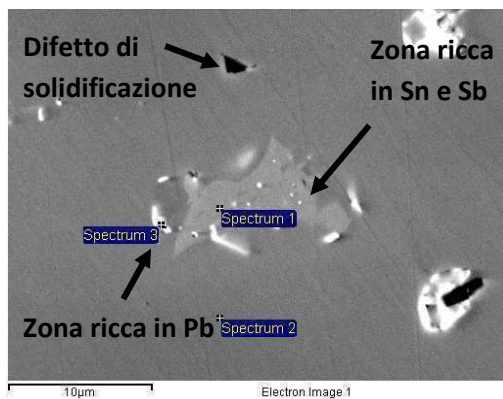
Fig.8.26: Immagini BSE-SEM della superficie della lega bronzea (longitudinale F) in cui è mostrato a) la microstruttura e b) un dettaglio delle cavità di ritiro con cricche a caldo.

I valori della spaziatura fra braccia secondarie delle dendriti (*Secondary Dendrite Arm Spacing*, SDAS) misurati mediante analisi di immagine, sia in sezione longitudinale che in sezione trasversale (tab. 8.18), risultano tra loro confrontabili, in accordo col fatto che i campioni sono getti grezzi di fusione, sui quali non sono state effettuate lavorazioni in grado di deformare le dendriti e creare orientazioni preferenziali.

Tab.8.18: valori di SDAS del substrato bronzeo.

Campione	SDAS (μm)
F long.	29 \pm 2
A trasv.	28 \pm 2

In fig.8.27 è riportata un'immagine SEM-BSE ad alto ingrandimento rappresentativa della microstruttura: nella zona interdendritica si rilevano difetti di solidificazione di dimensioni limitate, globuli di piombo e fasi segregate ricche in stagno ed antimonio.



Elemento % in peso	1	2	3
Cu	67,3	92,7	55,0
Zn	-	1,8	-
Sn	16,9	4,0	3,7
Sb	15,8	1,6	1,5
Pb	-	-	39,8

Fig.8.27: immagine BSE-SEM della microstruttura della lega (sezione longitudinale F) che mostra una segregazione di fase a bordo dendrite, con indicazione della composizione nei punti indicati.

Le mappe elementari di fig.8.28 mostrano la distribuzione spaziale degli elementi di lega, evidenziando ulteriormente la micro-segregazione di stagno ed antimonio a bordo dendrite.

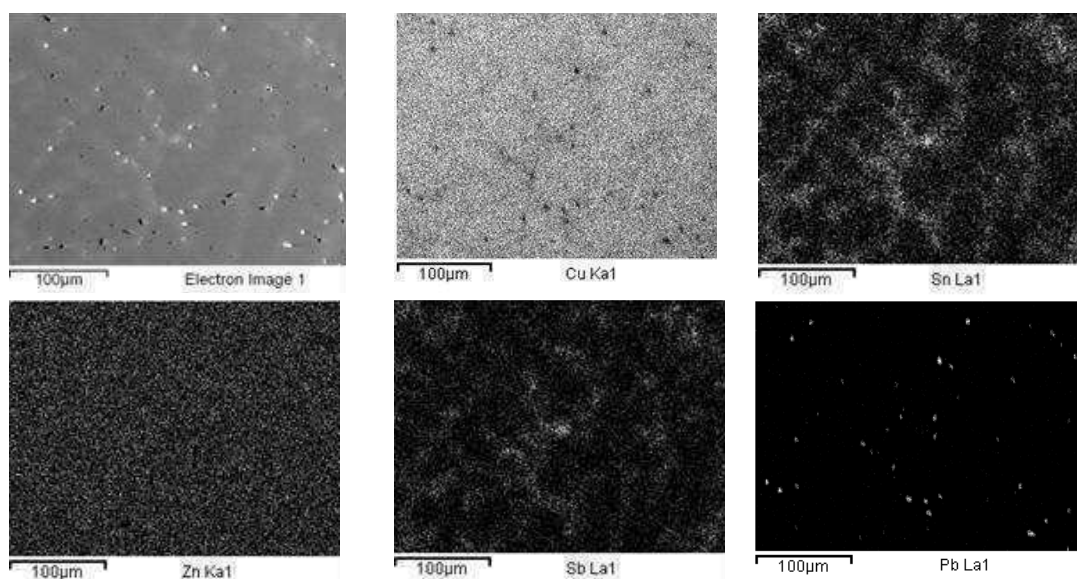


Fig.8.28: mappe RX-EDS che descrivono la distribuzione degli elementi di lega (sezione longitudinale F).

8.3.1.2 *Analisi della doratura*

Superficie libera

I campioni in bronzo dorato sono quindi stati sottoposti ad analisi elementare mediante EDS anche sulle superfici dorate a fuoco. I risultati (tab.8.19), ottenuti come media di 3 aree, mostrano che la composizione superficiale è dominata dall'oro, con contributi dovuti al mercurio (usato per la preparazione dell'amalgama e non completamente evaporato oppure in soluzione solida con l'oro (come tipicamente accade per questa tecnologia di doratura [38]) e al rame sottostante. Sono inoltre presenti elementi quali C, O ed N derivanti dall'interazione con l'ambiente e con i reattivi impiegati durante la procedura di doratura (descritta nel par.7.3.1).

Tab.8.19: composizione EDS della superficie libera della doratura dei campioni B e C.

Elemento % in peso	Long. B	Long. C
C	9,7±2,7	11,6±3,9
N	4,7±0,3	3,6±0,2
O	2,0±0,4	1,5±0,2
Cu	2,2±1,0	1,5±0,4
Au	78,4±3,5	77,0±3,8
Hg	6,1±0,5	6,3±0,6

La morfologia delle superfici dorate è mostrata nelle immagini ad elettroni secondari (SE) di fig.8.29: si osservano i segni di deformazione plastica (striature verticali) dovuti alla brunitura effettuata dopo la doratura per compattare lo strato dopo l'evaporazione del mercurio (par.7.3.1). La brunitura, tuttavia, non ha compattato lo strato di oro nelle zone che corrispondono ai solchi più profondi presenti sulla superficie del rame prima della doratura (aree a morfologia globulare). Le zone a morfologia globulare quindi sono quelle in cui la brunitura non è stata in grado di spianare la superficie e corrispondono a zone dove lo spessore risulta maggiormente variabile e lo strato risulta meno denso (par.3.2).

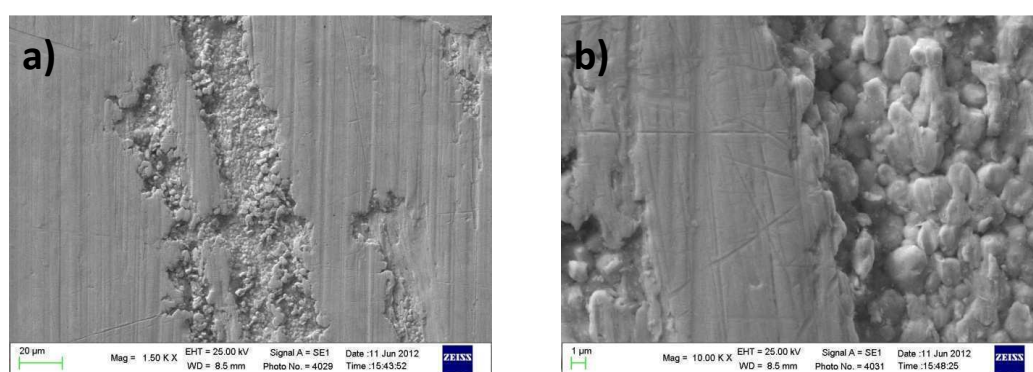


Fig.8.29: immagini SE-SEM a diversi ingrandimenti della superficie libera della doratura (sezione longitudinale) in cui sono mostrati gli effetti della brunitura.

Sezione trasversale

La doratura è stata caratterizzata anche in sezione trasversale mediante preparazione metallografica convenzionale di campioni inglobati e lucidati: in tab.8.20 sono riportati i valori medi, massimi e minimi di spessore valutati mediante l'analisi di immagini SEM-BSE.

Tab.8.20: valore medio e valori massimo e minimo dello spessore della doratura.

Spessore medio (μm)	5 \pm 3
Valore minimo (μm)	1
Valore massimo (μm)	14

In fig.8.30 sono riportate immagini SEM-BSE rappresentative con indicazione dello spessore medio calcolato.

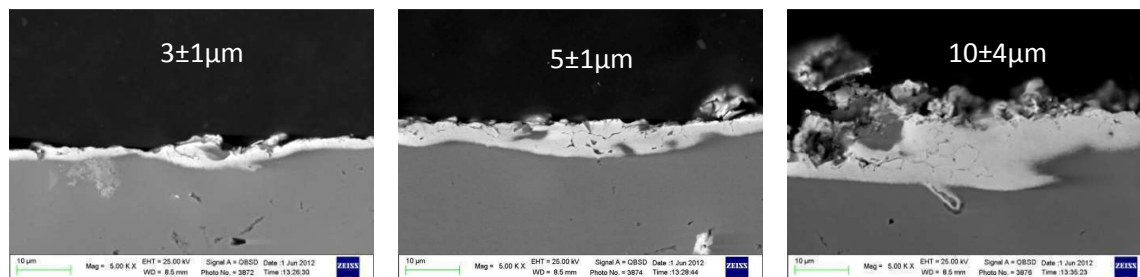


Fig.8.30: immagini BSE-SEM della sezione trasversale della doratura con relativo spessore medio.

Lo spessore dello strato di doratura è stato caratterizzato anche mediante analisi al FIB (*focused ion beam*). Sono state esaminate tre zone della superficie della doratura (fig.8.31): una zona compatta (fig.8.31-1), una zona leggermente porosa (fig.8.31-2) e una zona molto porosa (fig.8.31-3). Le immagini riportate mostrano lo scavo effettuato sulla superficie (a) e la relativa immagine ingrandita della doratura (b).

Gli scavi, ottenuti con un fascio ionico a 30kV e con una inclinazione del SEM rispetto alla superficie di 52° (angolo di tilt), presentano dimensioni di circa 30 x 25 µm e profondità variabile a seconda dello spessore della doratura. Sopra ogni scavo è visibile lo strato di Pt-C, delle dimensioni di circa 30 x 2 x 0,3 µm, che viene depositato prima di effettuare l'erosione al fine di proteggere la superficie metallica ad esso sottostante. Al termine dello scavo, il fascio di ioni è focalizzato a più bassa energia per rimuovere dalla superficie i prodotti asportati e ridepositati.

Si può notare che gli scavi numero 1 e 2 hanno portato alla luce uno strato di doratura uniforme e compatto mentre lo scavo numero 3, scelto in corrispondenza di una zona non brunita, mostra uno strato di doratura poroso e non compatto.

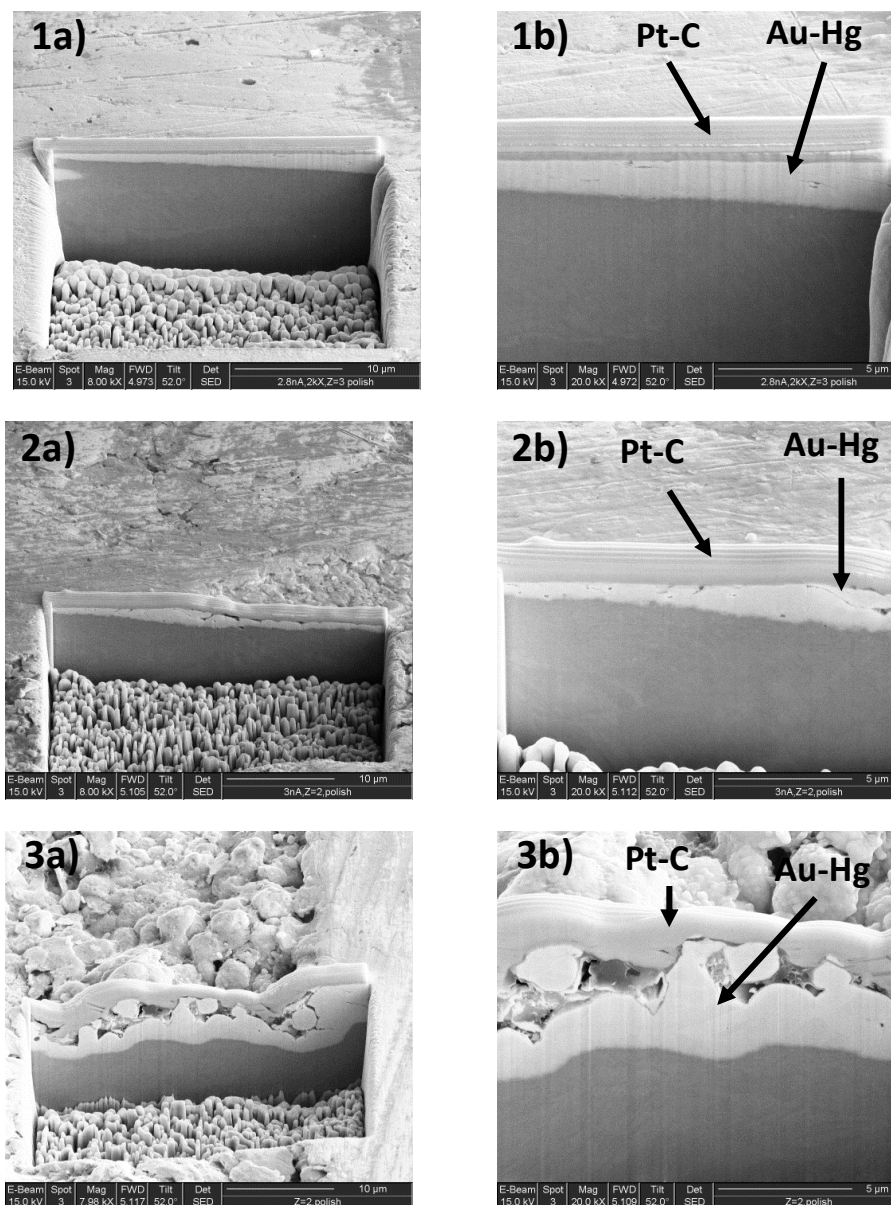


Fig.8.31: Immagini al FIB che mostrano in a) gli scavi effettuati sulla superficie dorata (dopo pulizia con fascio ionico a bassa energia) e b) i dettagli delle sezioni trasversali della doratura.

8.3.2 Invecchiamento del bronzo dorato

Campioni di bronzo dorato sono stati sottoposti alle due modalità di invecchiamento accelerato *dropping* e *wet&dry test*, (le cui procedure sono spiegate in par.8.3.2 e par.8.3.3) in modo da ottenere informazioni preliminari sul comportamento del bronzo dorato alla corrosione in condizioni che simulano sia la pioggia battente che la pioggia stagnante.

In particolare, i campioni *wet&dry*, prima di essere sottoposti all'invecchiamento, sono stati inglobati in resina epossidica, al fine di proteggere le facce non dorate durante l'immersione dei campioni nella soluzione di pioggia. Parallelamente all'invecchiamento *wet&dry* dei campioni dorati, sono stati fatti invecchiare, con modalità analoghe, campioni di resina epossidica (utilizzati come "bianchi"), in modo verificare una loro eventuale influenza nell'invecchiamento dei campioni dorati.

Al termine dei cicli di invecchiamento, sono state effettuate analisi della superficie longitudinale della doratura mediante Microscopio Multifocale ed EDS ed analisi della superficie trasversale (di una sezione di campione inglobato in resina conduttiva) mediante SEM-EDS. Sono state inoltre eseguite analisi gravimetriche e analisi delle soluzioni di invecchiamento mediante AAS-GF.

I campioni tal quali e i campioni invecchiati nelle condizioni di *dropping* e di *wet&dry* sono stati inizialmente esaminati al microscopio multifocale (fig.8.32). Nelle immagini si nota striature rosse corrispondenti alle zone porose della doratura.

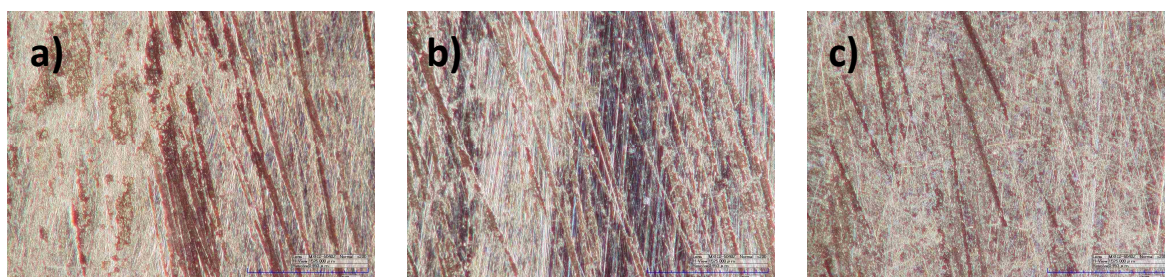


Fig.8.32: immagini al microscopio multifocale della superficie longitudinale della doratura in a) campione tal quale, b) campione invecchiato mediante *dropping test* (TOW=10d) e c) campione invecchiato mediante *wet&dry test* (ciclo di 15d).

Confrontando le superfici del campione di bronzo dorato tal quale con quelle relative ai campioni invecchiati (fig.8.32), da questa modalità di osservazione non si notano sostanziali differenze morfologiche nella superficie dorata a seguito dell'invecchiamento.

Per questo motivo, sui campioni sottoposti a *dropping* e *wet&dry test* sono state effettuate ulteriori analisi di superficie mediante SEM-EDS. Tali analisi sono riportate nei par.8.3.2.1 e par.8.3.2.2 relativi, rispettivamente, alle condizioni di invecchiamento mediante *dropping* e *wet&dry*.

8.3.2.1 Dropping test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia battente)

Massa del campione

Durante tutta la durata dell'invecchiamento (della durata di 10d di TOW), la massa del campione dorato è rimasta sostanzialmente invariata. Infatti, questo ha mostrato una perdita di massa totale dello 0,01%.

Analisi di superficie

Come risulta dalle immagini di fig.8.30 (par.8.3.1), la superficie dei provini dorati mostra la presenza di zone porose e zone compatte. Allo scopo di analizzare la composizione di queste diverse zone, sono state effettuate su di esse analisi EDS prima e dopo il ciclo di *dropping test*, in modo da valutare eventuali variazioni di composizione a seguito dell'invecchiamento. Le composizioni medie ottenute (% in peso) sono riportate in tab.8.21.

Tab.8.21: Composizioni medie EDS (% in peso) delle zone porose e delle zone lisce sulla superficie longitudinale di un campione tal quale (TOW=0d) e di un campione invecchiato (*dropping test*, TOW=10d).

Elemento % in peso	Tal quale (TOW=0d)		<i>Dropping</i> (TOW=10d)	
	porosa	liscia	porosa	liscia
C	16,4±2,9	6,2±1,8	13,4±4,0	4,8±0,2
N	3,7±0,5	3,0±0,4	3,2±3,0	3,4±1,1
O	5,7±0,9	0,4±0,3	6,3±2,2	0,7*
Mg	-	-	0,2*	-
Al	-	-	0,3*	0,1*
Cl	0,3*	-	-	-
Cu	8,3±2,4	5,3±2,5	1,9±1,4	1,7±1,6
Au	60,4±2,0	76,6±2,6	67,9±3,6	80,8±0,8
Hg	6,6±0,8	8,6±0,4	7,7±0,6	9,3±1,1
Pb	-	-	0,5±0,2	0,9±0,3

*un solo valore.

In generale, per entrambi i campioni, si osserva un maggior contenuto di Au e Hg nelle zone lisce rispetto alle zone porose, da attribuire alla maggiore compattezza della doratura a seguito della brunitura. Nelle zone porose, invece, si osserva un maggior contenuto di C e

O, probabilmente perché la discontinuità di queste aree favorisce l'assorbimento dei composti presenti nell'ambiente. Infine, il maggior contenuto di Cu nelle zone porose del provino tal quale conferma la disomogeneità della brunitura attraverso la quale il substrato di bronzo è più facilmente rilevabile.

Confrontando, invece, i valori di composizione prima e dopo il *dropping test*, le differenze più significative si riscontrano per gli elementi Cu e Pb. I valori riguardanti la superficie dopo l'invecchiamento mostrano una diminuzione della concentrazione di Cu sia nelle aree porose che nelle aree lisce e la comparsa del Pb in entrambe le tipologie di aree. Ciò può essere dovuto all'effetto di dilavamento della pioggia, che allontanando gli ioni rame dalla superficie fa affiorare il piombo. Tuttavia, in queste condizioni di analisi, tali variazioni delle quantità di rame e piombo non possono essere attribuite con certezza alla corrosione del substrato di bronzo.

Come descritto nel par.5.3, il deterioramento del bronzo dorato nei primi tempi di esposizione si manifesta attraverso la formazione di composti di corrosione del rame all'interfaccia bronzo-oro. Allo scopo di verificare lo sviluppo di questo fenomeno, sono state effettuate analisi in sezione trasversale.

Come si può osservare in fig.8.33, sono state identificate alcune zone di attacco localizzato al di sotto dello strato di oro. In particolare, osservando il campione lungo tutta la sezione si è osservato che queste aree sono concentrate nelle zone del campione in cui la caduta di soluzione di pioggia acida ha insistito maggiormente (zona di *runoff*).

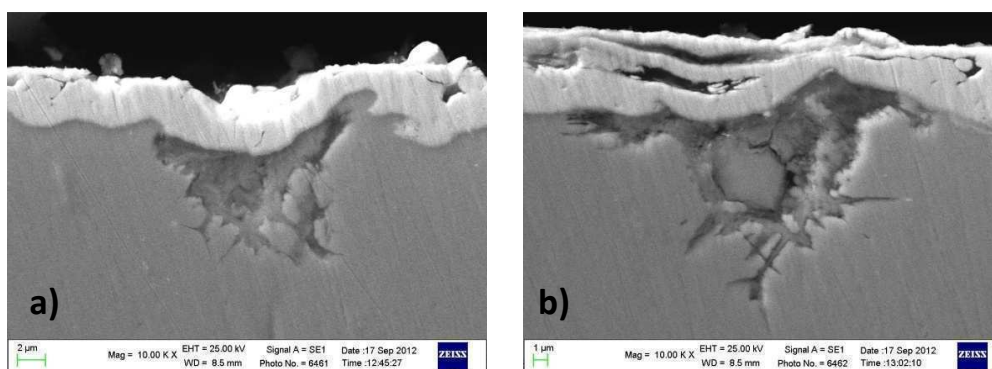


Fig.8.33: immagini SEM-SE di alcune zone di attacco corrosivo rilevate sulla superficie trasversale del bronzo dorato al termine del *dropping test* (TOW=10d).

Dall'osservazione delle diverse zone di attacco identificate, si è visto che il fenomeno corrosivo si sviluppa sempre a partire da aree in cui lo strato di doratura presenta maggiore porosità. Ciò trova conferma in letteratura [11-15], per cui le discontinuità della doratura favoriscono la permeazione delle specie chimiche aggressive presenti nell'ambiente e permettono l'interazione tra queste specie e il substrato di bronzo.

In fig.8.34 è riportata l'immagine SEM-BSE di una zona di attacco localizzato e le relative mappe EDS degli elementi.

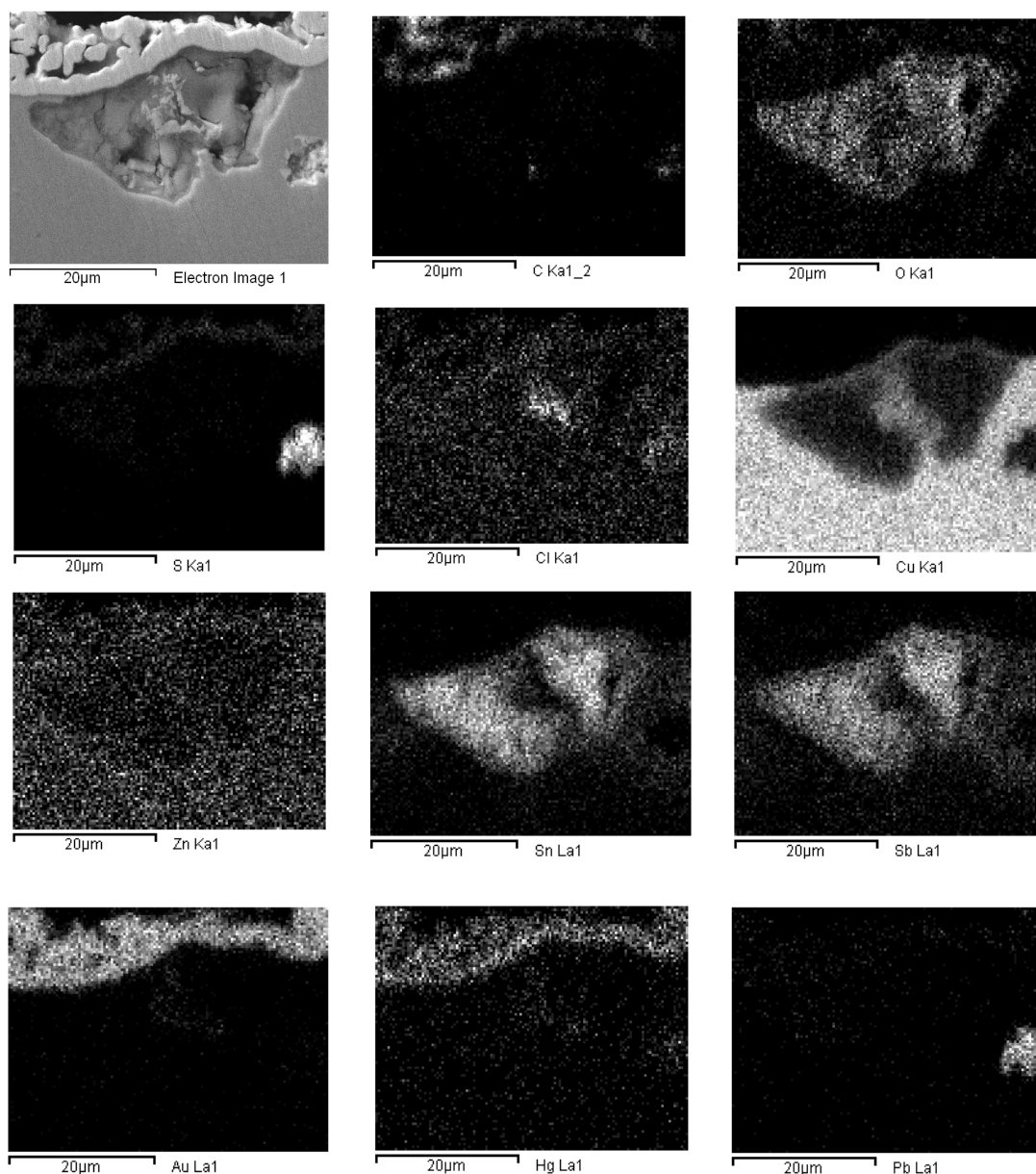


Fig.8.34: mappe RX-EDS che descrivono la distribuzione degli elementi in una zona di attacco sul bronzo dorato dopo *dropping test* (TOW=10d).

Nella zona di attacco corrosivo, è evidente il fenomeno della decuprificazione e della dezincificazione, coerentemente con l'arricchimento superficiale di Sn e Sb, e rilevante presenza di O, indicativa di ossidazione della zona considerata. Il Pb, infine, conferma la sua presenza nella lega sotto forma di globuli segregati.

Per quanto riguarda gli elementi Cl e S provenienti dall'ambiente, essi sono presenti all'interno dello strato di oro, indicando la sua permeabilità nei confronti di tali elementi. In particolare, il Cl è visibilmente concentrato anche all'interno della zona corrosa; ciò è in accordo con quanto riportato nel par.5.2, secondo cui nei bronzi esposti all'aperto il Cl è solitamente rilevato in corrispondenza dell'interfaccia tra la lega e lo strato di alterazione. Per quel che riguarda la presenza di S all'interno della matrice bronzea (globulo chiaro a destra nella mappa dello S), essa è in realtà da attribuire al Pb.

In fig.8.35 è riportato l'immagine SE-SEM di una zona di attacco corrosivo con indicazione della composizione puntuale ottenuta mediante EDS.

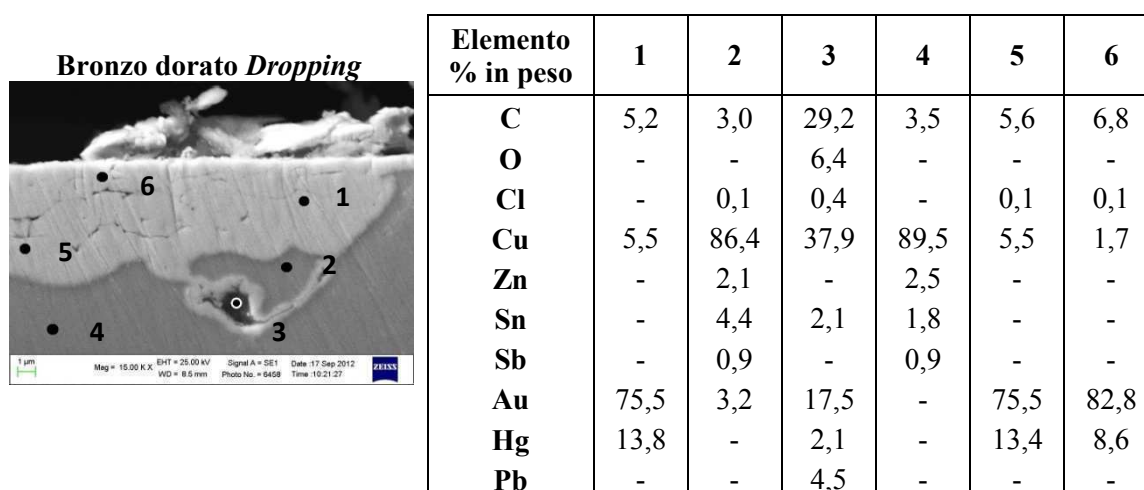


Fig.8.35: immagine SEM-SE di una zona di attacco sulla superficie trasversale del bronzo dorato (dopo *dropping test* di TOW=10d) con indicazione della composizione misurata localmente mediante EDS (% in peso) nei punti indicati.

Dall'immagine è chiaramente visibile lo strato di doratura, la cui composizione, ricca in Au e Hg, è calcolata nei punti 1, 5 e 6. L'area grigia, indicata dal punto 2, è circoscritta da uno strato di Au e potrebbe corrispondere ad una piccola porzione di substrato bronzeo spostata per effetto della deformazione plastica della brunitura, in quanto la sua

composizione è simile a quella riportata nel par.8.3.1 riferita alla lega di bronzo ed è simile a quella della zona indicata nel punto 4 (substrato bronzeo).

L'area più scura, indicata nel punto 3, potrebbe corrispondere ad una zona di attacco corrosivo. Infatti, vi è presenza di una rilevante quantità di O assieme a piccole quantità di Cl. La presenza di Pb (non rilevato nelle composizioni degli altri punti), unita alla morfologia della suddetta zona, sembra indicare che essa possa corrispondere ad un sito lasciato vuoto da un globulo di Pb staccatosi dalla matrice di rame a seguito della lucidatura meccanica del campione.

Analisi delle soluzioni di invecchiamento

Parallelamente allo studio delle superfici, sono state analizzate anche le soluzioni di lisciviazione per valutare il rilascio dei metalli dalla superficie. Per ogni frazione di pioggia raccolta si è misurato il pH e, mediante analisi in GF-AAS, la quantità di ciascun metallo di lega presente in essa.

Le misure di pH hanno evidenziato un trascurabile incremento rispetto al valore iniziale della soluzione di pioggia (pH=4,4) ; infatti, il massimo valore di ΔpH misurato è stato pari a 0,06.

I risultati ottenuti dalle analisi dei metalli rilasciati sono mostrati nei grafici che seguono (fig.8.36 e fig.8.37); essi riportano gli andamenti della massa cumulativa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) per i metalli di lega Cu, Pb e Zn in funzione del TOW.

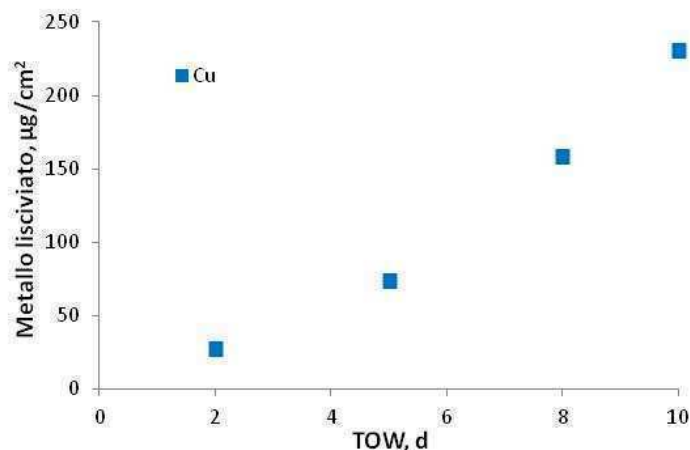


Fig.8.36: Rilascio cumulativo di Cu in soluzione, ottenuto mediante AAS-GF, in funzione del TOW (L.d.R Cu = 0,3 ppb).

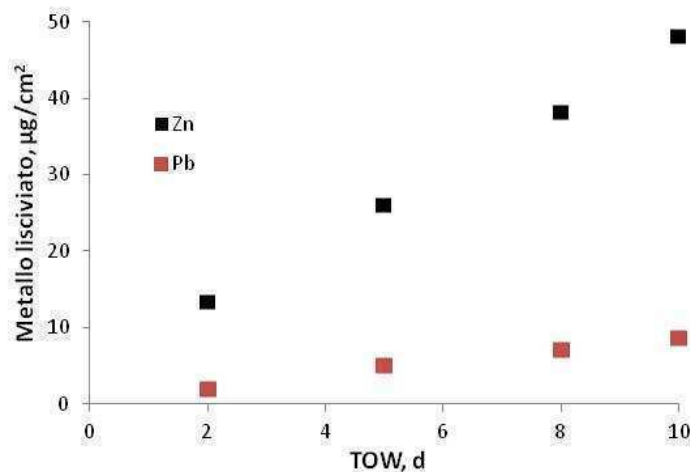


Fig.8.37: Rilascio cumulativo di Zn e Pb in soluzione, ottenuto mediante AAS-GF, in funzione del TOW (L.d.R Zn = 1,0 ppb, L.d.R Pb = 0,4 ppb)

In generale, tutti i metalli considerati mostrano andamenti crescenti nel tempo e con diverse pendenze: $Cu \gg Zn > Pb$. Questi andamenti sono analoghi a quelli osservati nel caso del *dropping test* relativo a campioni di bronzo non dorati (par.8.2.1). Tuttavia, a parità di TOW, la quantità di metalli rilasciati dal campione di bronzo dorato è inferiore a quella rilasciata dai campioni di bronzo non dorati. Questo comportamento può essere attribuito alla presenza dello strato di oro che funziona da vera e propria barriera fisica, ostacolando, in parte, l'interazione bronzo/ambiente come pure la lisciviazione degli ioni metallici.

Si evidenzia, infine, che in ogni frazione raccolta, le quantità di stagno presenti sono al di sotto del limite di rilevabilità strumentale (L.d.R.=1,2 ppb).

8.3.2.2 *Wet&dry test del bronzo dorato (esposizione alla pioggia stagnante)*

Per quanto riguarda i risultati sperimentali ottenuti per le condizioni di invecchiamento *wet&dry*, non sono stati presentati i dati gravimetrici dei campioni e i dati di pH delle soluzioni di invecchiamento in quanto su di essi ha influito la presenza della resina utilizzata per proteggere parte dei campioni dalla corrosione (par.7.3.3.2).

Inoltre, è da precisare che i dati di seguito riportati non faranno riferimento al tempo di bagnamento (TOW) ma al tempo totale del ciclo di *wet&dry* (15d, par.7.3.3.2). Il TOW di un campione invecchiato in condizioni di *wet&dry*, infatti, è la somma del tempo di immersione nella soluzione di pioggia più il tempo richiesto al campione per asciugarsi. Nel caso di un campione di bronzo è possibile determinare facilmente il “tempo di asciugatura” (osservando visivamente quando il campione risulta asciutto) mentre ciò non è altrettanto facile nel caso di un campione di bronzo dorato. Infatti, diversi fattori, tra cui il carattere idrofobico e la porosità dello strato d’oro, influenzano la permanenza dell’umidità sulla superficie del campione rendendo difficoltosa questa determinazione. Tuttavia, tenendo in considerazione la possibilità che l’acqua rimanga intrappolata all’interfaccia tra il substrato di bronzo e lo strato di oro, si può stimare che i 5 giorni di immersione utilizzati in questo lavoro possano corrispondere a circa 10 giorni di TOW.

Analisi di superficie

La composizione media della superficie longitudinale della doratura, ottenuta mediante EDS nelle zone porose (non brunite) e lisce (brunite) al termine del ciclo di invecchiamento, è riportata in tab.8.22 assieme ai dati relativi alla composizione del bronzo dorato tal quale (già presentata nel precedente par.8.3.2.1).

Tab.8.22: Composizione media EDS (% in peso) delle zone porose e lisce sulla superficie longitudinale sia per il bronzo dorato tal quale che per il bronzo dorato invecchiato mediante *wet&dry test* (15d di esposizione).

Elemento % in peso	Tal quale (0d)		<i>Wet&dry</i> (15d)	
	porosa	liscia	porosa	liscia
C	16,4±2,9	6,2±1,8	24,2±4,2	13,3±2,6
N	3,7±0,5	3,0±0,4	4,3±0,4	4,6±0,9
O	5,7±0,9	0,4±0,3	6,0±1,5	2,2±0,4
Al	-	-	0,2±0,1	-
Cl	0,3*	-	0,1*	0,2*
Fe	-	-	0,3±0,1	-
Cu	8,3±2,4	5,3±2,5	2,5±1,0	2,9±2,3
Zn	-	-	-	0,2*
Sn	-	-	0,2*	0,3±0,1
Au	60,4±2,0	76,6±2,6	56,7±4,4	69,8±1,6
Hg	6,6±0,8	8,6±0,4	7,4±0,6	8,9±0,5
Pb	-	-	0,5±0,2	0,6±0,1

*un solo valore.

Dal confronto dei valori di composizione della superficie longitudinale della doratura prima e dopo l'invecchiamento mediante *wet&dry test*, si osserva, analogamente a quanto visto per l'invecchiamento mediante *dropping test* (par.8.3.2.1), una diminuzione della quantità di Cu sia nelle aree porose che nelle aree lisce e la comparsa del Pb in entrambe le tipologie di aree. Invece, diversamente a quanto riscontrato nel *dropping test*, si osserva un aumento significativo della concentrazione di C in entrambe le tipologie di aree. Tale aumento è attribuibile all'assorbimento da parte dello strato di oro dei composti a base di C (formiati, acetati..) presenti nella soluzione di pioggia acida, che ristagna sulla superficie per un tempo maggiore rispetto a quanto accade nel *dropping test*.

Successivamente, sono state effettuate analisi in sezione trasversale del bronzo dorato invecchiato in condizioni di *wet&dry* in modo da valutare la corrosione del substrato di bronzo all'interfaccia bronzo-oro.

Come nel caso del *dropping test*, anche nel caso del *wet&dry test* si nota che la corrosione presenta una morfologia di tipo localizzato e si manifesta, soprattutto, in corrispondenza di zone in cui lo strato di oro è poroso e non uniforme.

Invece, rispetto al bronzo dorato invecchiato mediante *dropping test* (par.8.3.2.1), gli attacchi corrosivi nel *wet&dry test* sono distribuiti lungo tutta la sezione indagata e sono di minore entità. In alcune immagini SEM riportate di seguito (fig.8.38) è possibile individuare l'ipotetico percorso della soluzione aggressiva che ha raggiunto il substrato di bronzo attraverso i difetti dello strato in oro.

Alcune delle zone di corrosione rilevate durante l'analisi sono riportate in fig.8.38. In particolare, nell'immagine di fig.8.38d si osserva un tipico caso di corrosione intergranulare che, nel caso specifico, coinvolge anche un globulo di Pb, segregato proprio al bordo dei grani cristallini.

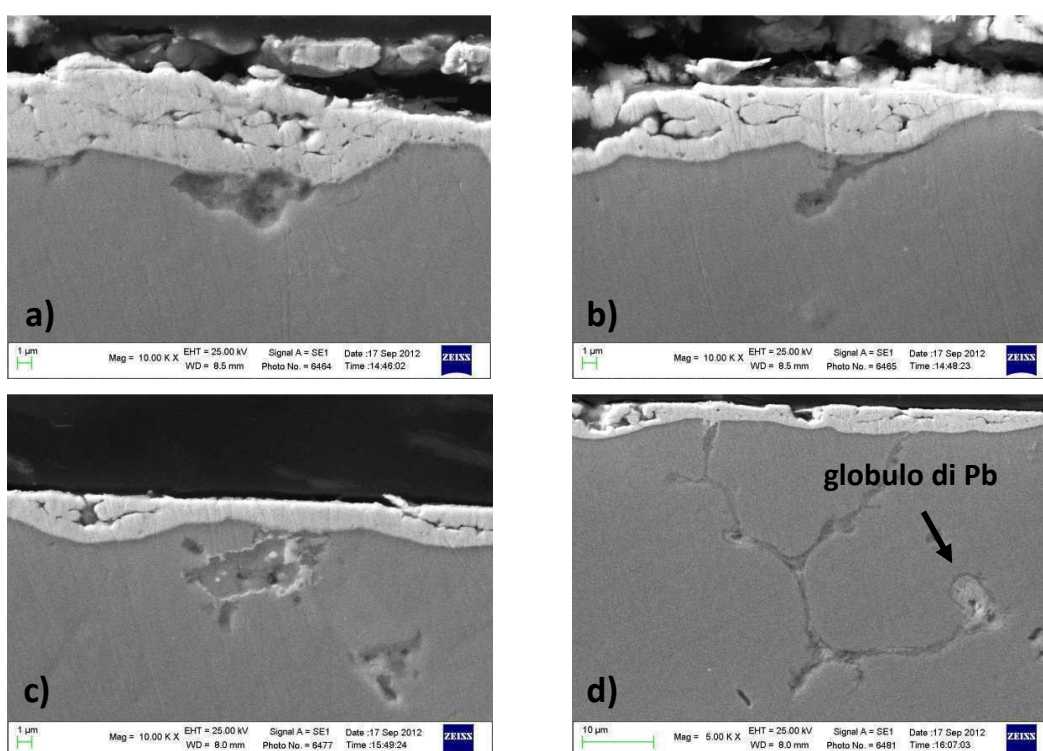


Fig.8.38: immagini SEM-SE di alcune zone di attacco rilevate sulla superficie trasversale del bronzo dorato al termine del *wet&dry test* (15d esposizione).

In fig.8.39 è riportata l'immagine SEM-BSE e le relative mappe RX-EDS di una zona di corrosione rilevata lungo la sezione.

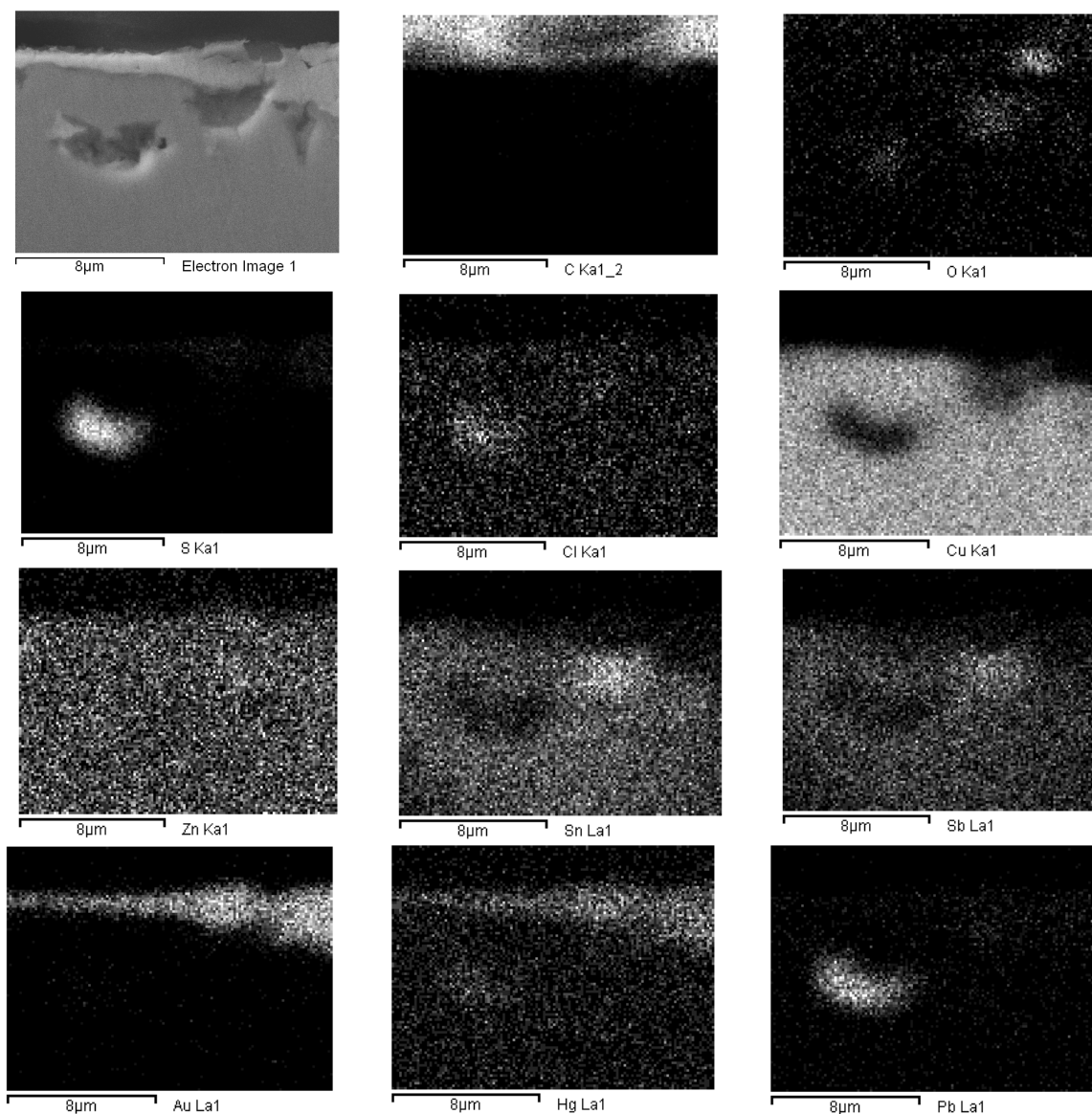


Fig.8.39: mappe RX-EDS che descrivono la distribuzione degli elementi in una zona di attacco sul bronzo dorato dopo *wet&dry test* (15d di esposizione).

L'immagine mostra la presenza di diverse zone interessate da fenomeni di alterazione: due aree in corrispondenza dell'interfaccia bronzo-oro e una più spostata all'interno della matrice di bronzo. Quest'ultima coinvolge un sito lasciato vuoto da un globulo di Pb durante la lucidatura; infatti le mappe RX indicano, in quella zona, una maggiore concentrazione di Pb e una maggiore concentrazione degli elementi O e Cl. Il segnale dello S nella relativa mappa RX è ancora una volta da ricondurre al Pb.

Per quanto riguarda il secondo fenomeno corrosivo presente all'interfaccia bronzo-oro, le mappe RX mostrano una elevata quantità di O e un arricchimento in Sn e Sb rispetto al Cu. Come spiegato anche nel par.8.3.2.1, riguardante l'invecchiamento del bronzo dorato

mediante *dropping test*, queste osservazioni sono indice di decuprificazione della lega di bronzo. Resta da verificare se questa area corrisponda anche ad una zona in cui inizialmente era presente il costituente microstrutturale ricco in Sn e Sb come quello mostrata in fig. 8.27. Lo Zn, in questo caso, non mostra alcuna variazione di concentrazione tra la zona corrosa e la lega bronzea non corrosa.

In fig.8.40 è riportata l'immagine SEM-BSE e le relative mappe RX-EDS di un ultimo esempio di una zona di attacco corrosivo. Anche in questo caso, l'elevata concentrazione di Pb, O e Cl in corrispondenza della zona corrosa indica che l'attacco è avvenuto a carico di un globulo di Pb situato esattamente sotto lo strato di oro.

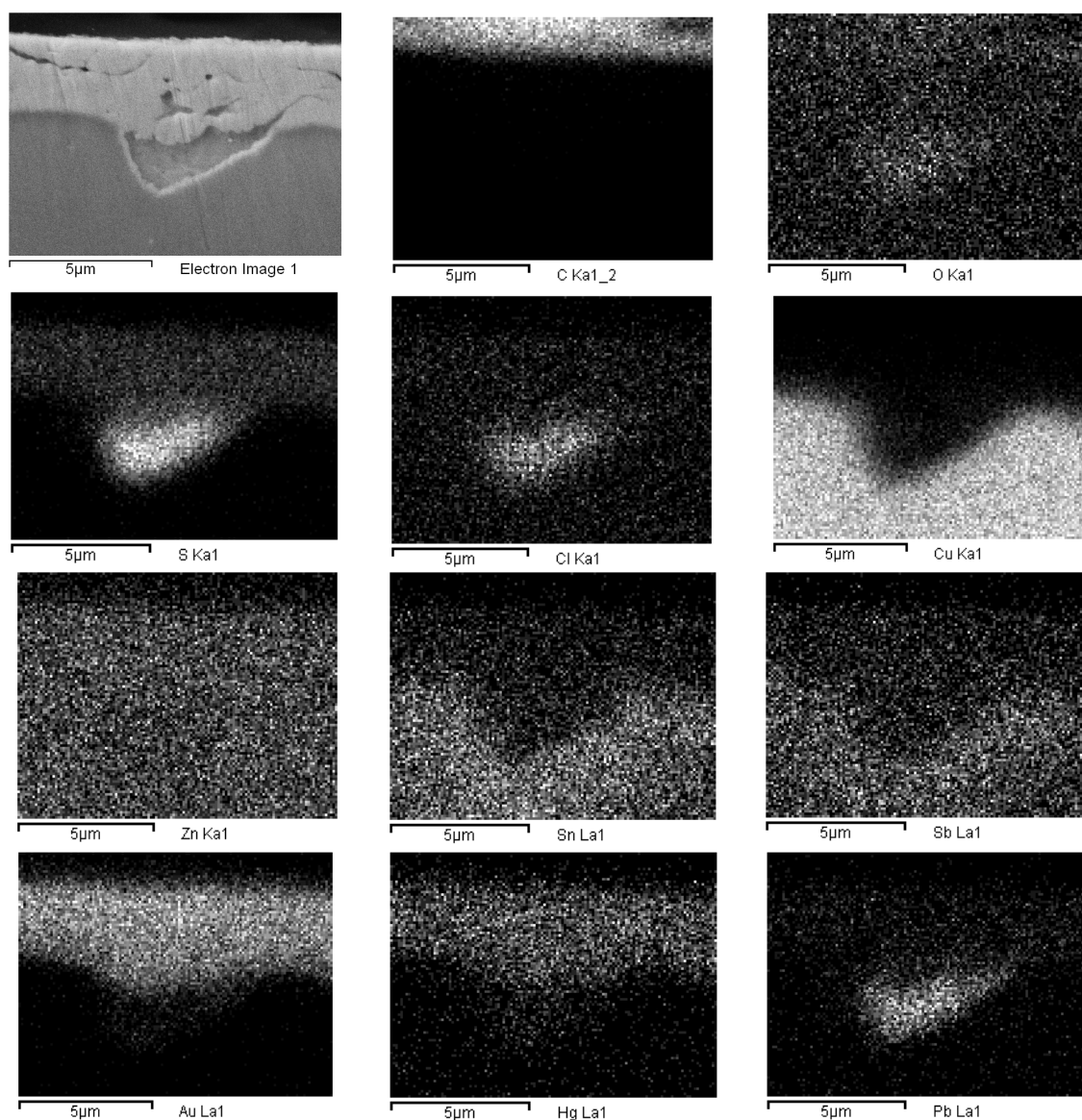


Fig.8.40: mappe RX-EDS che descrivono la distribuzione degli elementi di lega in una zona di attacco sul bronzo dorato dopo *wet&dry test* (15d di esposizione).

Analisi delle soluzioni di invecchiamento

Le soluzioni di invecchiamento *wet&dry* dei campioni di bronzo dorato sono state analizzate, mediante GF-AAS, per valutare il rilascio dei metalli in soluzione.

I risultati ottenuti sono mostrati in tab.8.23. In particolare, vengono riportati solo i dati relativi alla massa cumulativa ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) per i metalli Cu e Pb rispettivamente a 6 e 15 giorni di invecchiamento. Infatti, sapendo che la resina utilizzata per la protezione dei campioni rilascia in soluzione una rilevante quantità di Zn, il rilascio cumulativo di tale elemento per il campione dorato non è stato considerato perché significativamente alterato dalla presenza della resina.

Tab.8.23: Valori della massa cumulativa di Cu e Pb, ottenuta mediante GF-AAS, nelle soluzioni di invecchiamento *wet&dry* a 6 e 15 giorni di esposizione.

Campione	Giorni di esposizione (d)	Cu rilasciato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pb rilasciato ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
D1	6	18	0,1
	15	31	0,4
D2	6	49	0,2
	15	80	0,4

* (L.d.R. Cu = 0,3 ppb, L.d.R. Pb = 1 ppb)

La quantità di Sn nelle soluzioni è sempre al di sotto del limite di rilevabilità strumentale (L.d.R.=1,2 ppb) in quanto, come già ampiamente riportato (par.8.2.1), esso forma composti insolubili che rimangono in superficie e che non vengono rilasciati nella soluzione di invecchiamento.

Si nota che il rilascio del rame è molto diverso tra un campione e l'altro. Questa differenza potrebbe essere attribuita ad una diversa efficienza di protezione della resina utilizzata oppure ad una diversa porosità dello strato di oro sui due diversi campioni e quindi a diverse condizioni di permeabilità rispetto agli ioni rame. Tuttavia, non è possibile discriminare tra le due ipotesi.

Infine, confrontando i valori di rilascio cumulativo ottenuti in condizioni di invecchiamento *wet&dry* (tab.8.23) con i valori di rilascio cumulativo in condizioni di

dropping test (fig.8.37-8.38), si osserva che i valori relativi agli elementi Cu e Pb sono notevolmente inferiori nel caso del *wet&dry test* rispetto a quelli rilevati nel *dropping test*. Questa osservazione trova conferma considerando che sulle superfici metalliche sottoposte all'azione diretta della pioggia, interviene l'effetto lisciviante delle precipitazioni che interessa in particolar modo proprio i composti di rame, presenti in frazione maggiore nella patina, e a seguire i composti solubili dello zinco e quelli meno solubili del Pb (par.5.2).

9. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha previsto inizialmente uno studio preliminare di patine reali prelevate da bronzi esposti all'aperto, al fine di verificare l'ipotesi che diverse geometrie di esposizione generano patine differenti nella morfologia e nella composizione sulla superficie della lega.

Successivamente, mediante una prova di invecchiamento accelerato che riproduce l'azione della pioggia battente (*dropping test*), scelta perché in queste condizioni si verifica la massima differenziazione della superficie invecchiata rispetto a quella originaria, è stata studiata l'efficienza dell'inibitore PropS-SH (3-mercaptopropiltrimetossi-silano) su superfici di bronzo prepatinate (quindi rappresentative delle condizioni reali di applicazione nel campo della conservazione dei manufatti metallici) con la stessa tipologia di invecchiamento.

Infine, dato che l'inibitore preso in esame è un potenziale candidato all'applicazione non solo su bronzi tal quali ma anche su bronzi dorati, sono stati condotti studi preliminari sulla corrosione di campioni di bronzo dorato, non ancora inibiti, mediante invecchiamento accelerato in condizioni che simulano sia la pioggia battente (*dropping test*) che quella stagnante (*wet&dry test*). Con riferimento alla 'Porta del Paradiso' del Battistero di Firenze come caso di indagine, è stata sottoposta all'invecchiamento una lega che riproduce quella della Porta sia in termini di composizione/microstruttura del bronzo che nella tipologia della doratura (a mercurio).

Le analisi effettuate hanno permesso di acquisire, parallelamente, sia dati riguardanti l'evoluzione della superficie del provino che dati riguardanti la composizione della pioggia lisciviata.

L'elaborazione dei risultati ottenuti ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- a) l'analisi delle patine reali esposte all'aperto conferma l'influenza della geometria di esposizione sulla formazione della patina. In particolare, le analisi effettuate sui monumenti del Popolano e di Garibaldi a Bologna, hanno indicato che le patine esposte all'azione della pioggia battente presentano un significativo arricchimento in stagno dovuto alla decuprificazione della lega, oltre ad una minore quantità di composti derivanti dalla deposizione atmosferica, rispetto alle zone in cui si verifica stagnazione dell'acqua piovana.

- b) gli studi sull'efficienza di inibizione del mercapto-silano (PropS-SH), condotti in condizioni che simulano l'azione della pioggia battente su superfici di bronzo prepatinate, hanno evidenziato che questo inibitore è in grado di limitare il rilascio dei metalli nelle soluzioni di invecchiamento rispetto al bronzo non inibito.
- c) gli studi preliminari riguardanti l'invecchiamento di campioni di bronzo dorato hanno indicato che la corrosione, nei primi tempi di esposizione, assume morfologia localizzata e si manifesta all'interfaccia bronzo-oro in prossimità delle zone porose e disomogenee della doratura, attraverso le quali i composti chimici provenienti dall'ambiente entrano in contatto con il substrato di bronzo. Inoltre, nella modalità di prova che simula l'azione della pioggia battente, dove prevale la lisciviazione rispetto alla deposizione dei prodotti di alterazione, si è osservato in modo più marcato il fenomeno dell'arricchimento in Sn dovuto alla decuprificazione, dimostrato dall'incremento nel rilascio di rame nella soluzione di invecchiamento.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Leygraf, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Wiley Interscience, New York (2000).
- [2] T. E. Graedel, K. Nassau, J. P. Franey, *Copper patinas formed in the atmosphere 1: an Introduction*, *Corrosion Science* 27 (1987) 639-657.
- [3] T. E. Graedel, *Copper patinas formed in the atmosphere 2: a qualitative assessment of mechanisms*, *Corrosion Science* 27 (1987) 721-740.
- [4] K. P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, *Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper*, *Corrosion Science* 48 (2006) 2480–2509.
- [5] D. De La Fuente, J. Simancas, M. Morcillo, *Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures*, *Corrosion Science* 50 (2008) 268–285.
- [6] 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* (1991) 809-824.
- [7] M. Matteini, A. Moles, M. C. Squarzialupi, I. Tosini, *A study of soluble components in the surface alteration layers of outdoor bronzes*, *Science and Technology for Cultural Heritage* 1 (1992) 143-152.
- [8] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, C. Martini, D. Prandstraller, A. Texier, H. Takenouti, P. Vermaut, *New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments*, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 161–169.
- [9] E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the leaching action of acid rain*, *Corrosion Science* 51 (2009) 159-170.

- [10] C. Chiavari, E. Bernardi, C. Martini, F. Passarini, F. Ospitali, L. Robbiola, *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: the action of stagnant rain water*, Corrosion Science 52 (2010) 3002-3010.
- [11] G. P. Bernardini, M. C. Squarzialupi, R. Trosti-Ferroni, M. Matteini, C. G. Lalli, G. Lanterna, M. Rizzi, I. Tosini, *The bronze doors of the baptistery in Florence: a comparative study of the bronze alloys and alteration products*, Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities (2002) 43-47.
- [12] A. Giusti, M. Matteini, *The gilded Bronze Paradise Doors by Ghiberti in the Florence Baptistery, Scientific Investigation and Problems of Restoration*, Proceedings of the International Conference on Metal Restoration, German National Committee of ICOMOS, Munich (1997) 47-51.
- [13] P. Fiorentino, M. Marabelli, M. Matteini, A. Moles, *The condition of the 'Door of Paradise' by L. Ghiberti, Tests and proposals for cleaning*, Studies in Conservation 27 (1982) 145-153.
- [14] S. Siano, R. Salimbeni, R. Pini, A. Giusti, M. Matteini, *Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti*, Journal of Cultural Heritage 4 (2003) 140-146.
- [15] E. Mello, *The Gilding of Lorenzo Ghiberti's 'Doors of Paradise'*, Gold Bulletin 19 (4) (1986) 123-126.
- [16] A. Balbo, C. Chiavari, C. Martini, C. Monticelli, *Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes*, Corrosion Science 59 (2012) 204-212.
- [17] D. A. Pillard, J. S. Cornell, D. L. Dufresne, M. T. Hernandez, *Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species*, Water Research, 35 (2001) 557-560.
- [18] J. W. Kim, K. H. Chang, T. Isobe, S. Tanabe, *Acute toxicity of benzotriazole ultraviolet stabilizers on freshwater crustacean (Daphnia pulex)*, Journal of Toxicological Science, 36 (2011) 247-251.

- [19] Health Council of the Netherlands: Dutch expert committee on occupational standards (DECOS), 1,2,3-Benzotriazole, The Hague: Health Council of the Netherlands, (2000) pubblicazione14OSH.
- [20] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, *Inhibition of copper corrosion by silane coatings*, Corrosion Science 46 (2004) 2853–2865.
- [21] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, M. DalColle, *The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper*, Corrosion Science 49 (2007) 1570–1583.
- [22] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, C. Monticelli, *Octadecyl-trimethoxy-silane film formed on copper in different conditions*, Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 340-344.
- [23] J. H. M. Espejo, *Atmospheric corrosion of quaternary bronzes (Cu–Sn–Zn–Pb): Laboratory tests (accelerated ageing in wet & dry conditions) and field studies (the Bottego monument in Parma, Italy)*, Tesi di laurea in Advanced Spectroscopy in Chemistry, Università di Bologna (2011).
- [24] W. Nicodemi, *Acciai e Leghe non ferrose*, Zanichelli 2° edizione (2008).
- [25] D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, The J.P. Getty Trust, Singapore (1991).
- [26] D. E. Tyler and W. T. Black, *Introduction to Copper and Copper Alloys*, in Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol.2 , ASM Handbook, ASM International, (1990) 216–240.
- [27] P. Piccardo, R. Amendola, A. Adobati, C. Faletti, *Studio della fluidità di leghe a base di rame*, La Metallurgia Italiana, (Maggio 2009) 31-38.
- [28] G. L. Garagnani, F. Piasentini, G. Venturi Pagani Cesa, *Caratterizzazione micro strutturale e meccanica di leghe di rame da fonderia per applicazioni artistiche*, La Metallurgia Italiana, 1 (2006) 39-46.
- [29] C. Chiavari, A. Colledan, A. Frignani, G. Brunoro, *Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic casting*, Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 252-259.

- [30] A. Cigada, G. Re, *Metallurgia*, vol.2, Ed. Clup-Milano (1984).
- [31] D.R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, Ed. Nelson Thornes Ltd (1995).
- [32] W. Nicodemi, *Metallurgia*, Zanichelli 2° edizione (2007).
- [33] <http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph.php?id=485>
- [34] M. Leoni, *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*, Corrosione e conservazione dei manufatti metallici, ed. Opus Libri (1984).
- [35] <http://www.doitpoms.ac.uk/miclib/micrograph.php?id=514>.
- [36] W. A. Oddy, *The Gilding of other metals since 3000 BC.*, Physics Methods in Archeometry 154, International School of Physics Enrico Fermi (2004) 251-255.
- [37] E. Figueredo, R. J. C. Silva, M. F. Araùjo, J. C. Senna-Martinez, *Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques*, Microchim Acta 168 (2010) 283-291.
- [38] K. Anheuser, *The practice and characterization of Historic Fire Gilding Techniques*, JOM Journal of The Minerals Metals And Materials Society 49 (1997) 58-62.
- [39] http://it.wikipedia.org/wiki/Battistero_di_Firenze
- [40] Brochure *L'oro del Ghiberti - Restauri alla Porta del Paradiso*, Museo Opificio delle Pietre dure e Laboratori di Restauro (1986).
- [41] P. Parrini, *Lorenzo Ghiberti Storie di Giuseppe e Beniamino, Storie di Adamo ed Eva – Sulla tecnica di esecuzione*, Metodo e Scienza: operatività e ricerca nel restauro, Catalogo della Mostra Firenze-6 Gennaio 1983 (1982) 199-202.
- [42] C. Arcolin, *La metallografia come mezzo di indagine dei manufatti metallici*, Metodo e Scienza: operatività e ricerca nel restauro, Catalogo della Mostra Firenze-6 Gennaio 1983 (1982) 289-290.
- [43] Scheda OPD S74.13.
- [44] Scheda OPD S74.14.

- [45] F. Mazza, G. Bianchi, *Corrosione e protezione dei metalli*, AIM (2000).
- [46] T. E. Graedel, C. McCrory-Joy, J. P. Franey, *Potential Corrosion of Metals by Atmospheric Organic Acids*, *Journal Of The Electrochemical Society* 133 (1986) 452-453.
- [47] L. Morselli, E. Bernardi, C. Chiavari, G. Brunoro, *Corrosion of 85-5-5-5 bronze in natural and synthetic acid rain*, *Appl. Phys. A* 79 (2004) 363–367.
- [48] L. Robbiola, J.M. Blengino, C. Fiaud, *Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloy*, *Corr. Sci.* 40, (1998), 2083 – 2111.
- [49] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, L. Robbiola, *The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: a Raman approach*, in press, *Journal of Raman Spectroscopy*, (2012) DOI: 10.1002/jrs.4037 (wileyonlinelibrary.com)
- [50] J. G. Castano, C. Arroyave, M. Morcillo, *Characterization of atmospheric corrosion products of zinc exposed to SO₂ and NO₂ using XPS and GIXD*, *J Mater Sci*, 42 (2007) 9654–9662.
- [51] I. Constandinides, A. Andriaens, F. Adams, *Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials*, *Applied Surface Science*, 189 (2002) 90-101.
- [52] http://www.ctseurope.com/contentimages/news2010-21.3%20_cancro%20bronzo_.pdf.
- [53] S. Jouen, B. Hannoyer, A. Barbier, J. Kasperek, M. Jean, *A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a French industrial atmosphere*, *Materials chemistry and physics* 85 (2004) 73-80.
- [54] M.T. Sougrati, S. Jouen, B. Hannoyer, A. Barbier, *A study of copper and copper alloys runoff in urban atmosphere*, in: *Proceedings of the International Conference Copper'06*, UTC Compiègne (France) September 12–15, Wiley-VCH, (2006) 130–136.
- [55] E. Bernardi, C. Chiavari, C. Martini, L. Morselli, *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: an evaluation of the dissolution rate of the alloying elements*, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 83–89.

- [56] http://it.123rf.com/photo_907743_la-statua-di-luigi-xiv-re-di-francia-a-versailles.html.
- [57] K. Polikreti, V. Argyropoulos, D. Charalambous, A. Vossou, V. Perdikatsis, C. Apostolaki, *Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis*, *Corrosion Science* 51 (2009) 2416–2422.
- [58] L. B. Brostoff, *Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation*, Doctoral thesis, University of Amsterdam (2003).
- [59] A. E. Wener. *Museums Journal*, 57 (1971) pag. 3.
- [60] T. Kosec, A. Legat, I. Milošev, *The comparison of organic protective layers on bronze and copper*, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 199–206.
- [61] H. Lane, *The conservation and restoration of metals*, SSCR, Edinburgh, UK (1979) pag. 50.
- [62] L. Green, *Conservation of metals*, Ed. M. Jaro, Veszprem, Hungary, (1989) 121–130.
- [63] Scheda Tecnica Paraloid B72 www.antichitabelsito.it.
- [64] Scheda Tecnica Incralac www.antichitabelsito.it.
- [65] Scheda Tecnica Soter www.brescianisrl.it.
- [66] T. Kosec, H. Otmačić Ćurković, A. Legat, *Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze*, *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 722–731.
- [67] M. Finšgar, I. Milošev, *Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review*, *Corrosion Science* 52 (2010) 2737–2749.
- [68] J. B. Cotton, *Proceedings of the 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, N.A.C.E., New York (1963) 590–596.

- [69] J. C. Rubim, I. G. R. Gutz, O. Sala, W. J. Orville-Thomas, *Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode*, Journal of Molecular Structure, 100 (1983) 571–583.
- [70] C. Tornkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygarf, *Methyl substitution in Benzotriazole and its influence on surface structure and corrosion inhibition*, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 58–64.
- [71] G. Brunoro, F. Parmigiani, G. Perboni, G. Rocchini, G. Trabaneli, *Corrosion inhibition of OFHC copper by prefilming with organic compounds*, British Corrosion Journal, 27 (1992) 75–79.
- [72] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. D. Colle, *On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion*, Corrosion Science 39 (1997) 1221–1237.
- [73] A. Frignani, M. Fronsati, C. Monticelli, G. Brunoro, Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: formation and characterization of the protective films, Corrosion Science 41 (1999) 1217–1227.
- [74] A. Galtayries, A. Mongiatti, P. Marcus, C. Chiavari, *Surface characterisation of corrosion inhibitors on bronzes for artistic casting*, Corrosion of Heritage Artefacts, European Federation of Corrosion, Libro 48 (2006) 335–350.
- [75] S. M. Milic', M. M. Antonijevic', *Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions*, Corrosion Science 51 (2009) 28–34.
- [76] S. Varvara, L. M. Muresan, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution*, Corrosion Science 50 (2008) 2596–2604.
- [77] K. Rahmouni, H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, L. Robbiola, *Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives*, Electrochimica Acta 54 (2009) 5206–5215.
- [78] Y. S. Li, W. Lu, Y. Wang, T. Tran, *Studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane and bis(trimethoxysilyl)ethane sol-gel coating on copper and aluminum*, Spectrochimica Acta Part A 73 (2009) 922–928.
- [79] W. J. Van Ooij, D. Zhu, Corrosion, 157 (2001) 413.
- [80] A.M. Beccaria, C. Bertolotto, *Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions*, Electrochimica Acta, 42 (1997) 1361-1371.

- [81] R. Tremont, H. De Jesus-Cardona, J. Garcia-Orozco, R. J. Castro, C. R. Cabrera, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 737.
- [82] W. R. Thompson, M. Cai, M. Ho, J. E. Pemberton, *Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au surfaces*, *Langmuir*, 3 (1997) 2291–2302.
- [83] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli, C. Monticelli, *Octadecyl-trimethoxy-silane film formed on copper in different conditions*, *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 340-344.
- [84] M. F. Montemor, R. Pinto, M. G. S. Ferreira, *Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles*, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5179–5189.
- [85] S. Zhang, M. Li, J. H. Yoon, T. Y. Cho, C. G. Lee, Y. He, *Applied Surface Science*, 254 (2008).
- [86] F. Zanotto, V. Grassi, A. Frignani, F. Zucchi, *Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings*, *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 1–8.
- [87] Corriere di Bologna, *Risorgimento, Restaurati Tre Monumenti*, 10 Ottobre 2011.
- [88] <http://www.emiliaromagna.beniculturali.it/index.php?it/247/monumento-al-popolano>.
- [89] B. Lenza, *Corrosione atmosferica di bronzi quaternari (Cu-Sn-Zn-Pb): invecchiamento naturale in condizioni controllate e indagini su casi reali*, Tesi di laurea specialistica in Scienze per i beni culturali, Università di Parma (2011).
- [90] Binary Alloy Phase Diagrams, *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*, Vol 3, ASM International, (1992).
- [91] L. Morselli, M. Cecchini, E. Grandi, A. Iannuccilli, L. Barilli, P. Olivieri, *Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition*, *Chemosphere*, 38 (1999) 899-907.

- [92] L. Morselli, A. Iannuccilli, L. Barilli, P. Olivieri, R. Francaviglia, R. Aromolo, V. Di Carlo, *A methodological proposal for the monitoring of atmospheric depositions and evaluation of critical load exceedences*, *Annali di Chimica*, 88 (1998) 645-655.
- [93] L. Morselli, R. Carrelli, E. Errani, *Further characterization of meteoric depositions by means of an exhaustive study of their parameters and an evaluation of macropollutants*, *Annali di Chimica*, 77 (1987) 905-915.
- [94] E. Bernardi, *Chimica delle deposizioni secche e umide: interazioni con matrici ambientali e materiali*, Tesi di dottorato in Chimica Industriale, Università di Bologna (2005).
- [95] A. Pacini, *Laboratorio Aliseda* (www.aliseda.it) Comunicazione Personale (maggio 2012).
- [96] B. Cellini, *Trattato dell'Oreficeria* (1565), in: "Due trattati di Benvenuto Cellini", Società Tipografica de' Classici Italiani, Milano (1811).
- [97] G. C. Gazzadi, Comunicazione personale (luglio 2012).
- [98] L. Morigi, *Ditta Giovanni e Lorenzo Morigi Restauratori* (www.morigi.it), comunicazione personale, 2012.
- [99] L. Guadagnini, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, L. Morselli, D. Tonelli, *The use of scanning electrochemical microscopy for the characterisation of patinas on copper alloys*, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 6598– 6606.
- [100] B. Lenza, *Corrosione atmosferica di bronzi quaternari: azione lisciviante della pioggia acida*, Tesi di laurea triennale in Tecnologie per la Conservazione ed il Restauro dei Beni Culturali, Università di Parma (2007).
- [101] ICDD-PDF (*International Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction File*), Numeri di riferimento Rame 4-836, Piombo 4-686, Cuprite 5-667.
- [102] C. M. Grossi, P. Brimblecombe, R. Esbert, F. J. Alonso, *Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning*, *Color research and application*, 32 (2007) 320 – 331.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il progetto PRIN-09, che ha finanziato l'attività di ricerca sulla corrosione e sui metodi di conservazione dei bronzi dorati e per il quale ho potuto svolgere questo lavoro di tesi.

Ringrazio la Direzione Regionale per i Beni Culturali e Paesaggistici dell'Emilia-Romagna, nelle persone del Direttore Regionale Arch. Carla Di Francesco e dell'Arch. Manola Guerra, oltre al Comune di Bologna (proprietario del monumento al Popolano e al Garibaldi), nelle persone del Direttore Settore Lavori Pubblici Ing. Raffaella Bruni e dell' Arch. Manuela Faustini, per la concessione dell'autorizzazione allo studio delle patine.

Ringrazio l'azienda di restauro *Giovanni e Lorenzo Morigi Restauratori* di Bologna per la fornitura dei campioni relativi al monumento al Popolano.

Ringrazio il Dott. A. Balbo e la Prof.ssa C. Monticelli del Centro di Studio sulla Corrosione e Metallurgia A. Daccò dell'Università di Ferrara per aver effettuato l'inibizione del bronzo prepatinato.

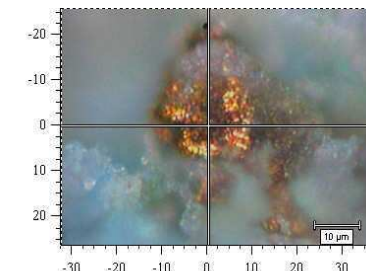
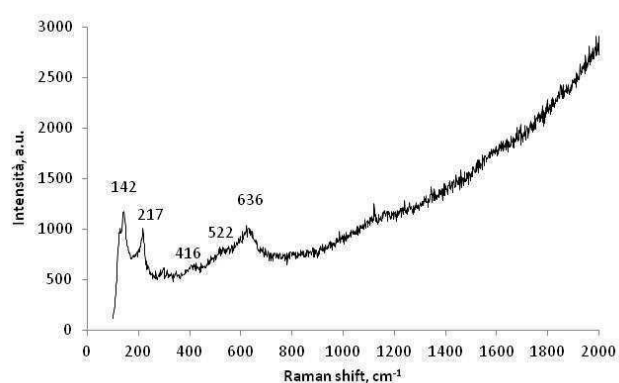
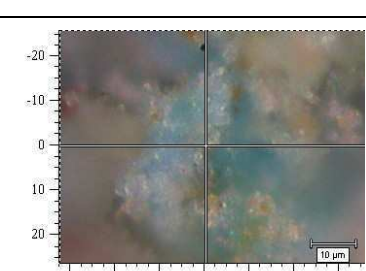
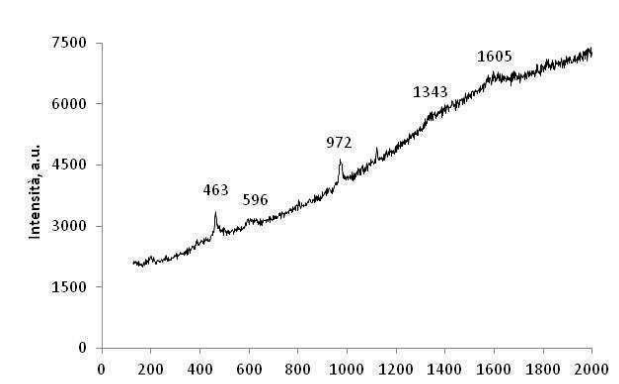
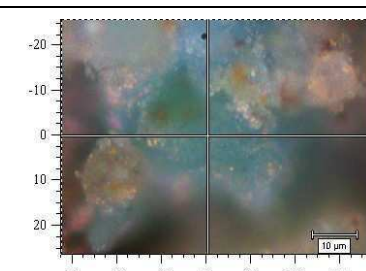
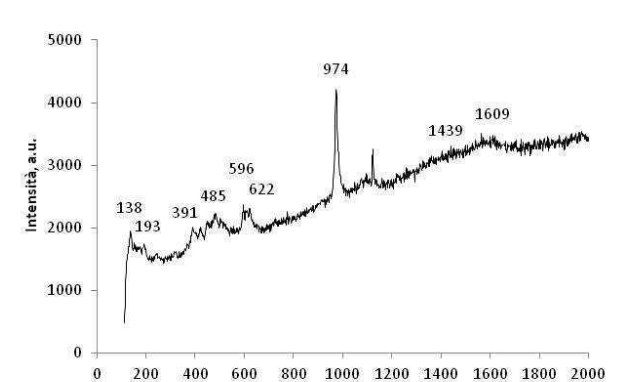
Ringrazio il Dott. A. Pacini (*Laboratorio Aliseda* di Montepulciano) per aver preparato i campioni in bronzo dorato.

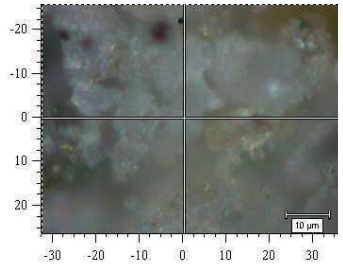
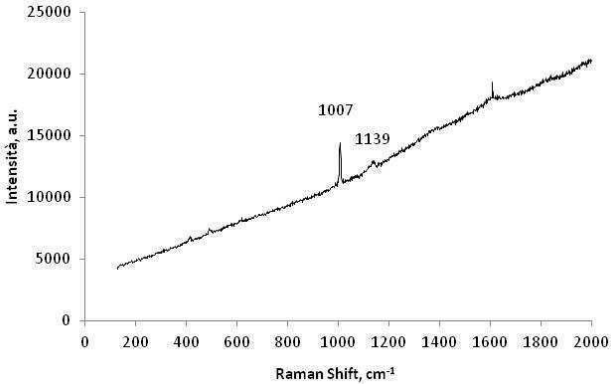
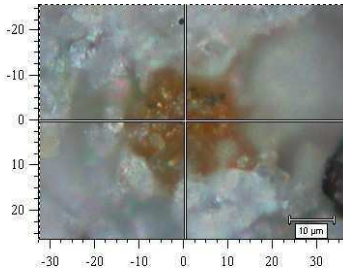
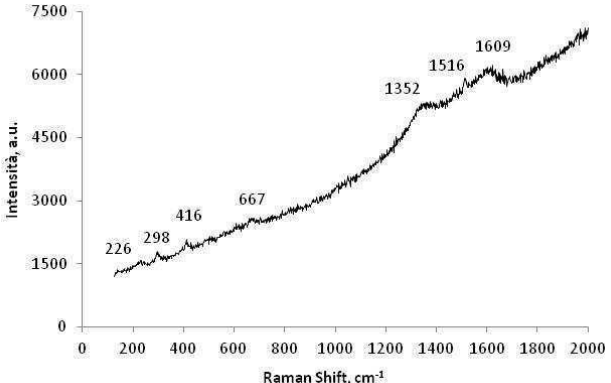
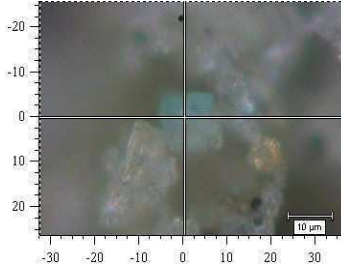
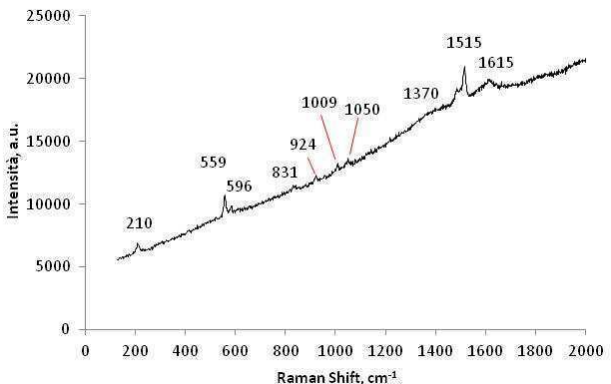
Ringrazio in particolar modo la mia relatrice Dott.ssa Carla Martini e i miei correlatori Elena, Iuri, Cristina e Benina per avermi seguito durante la tesi della laurea magistrale e per tutto il tempo che mi hanno dedicato.

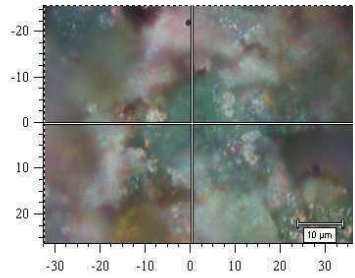
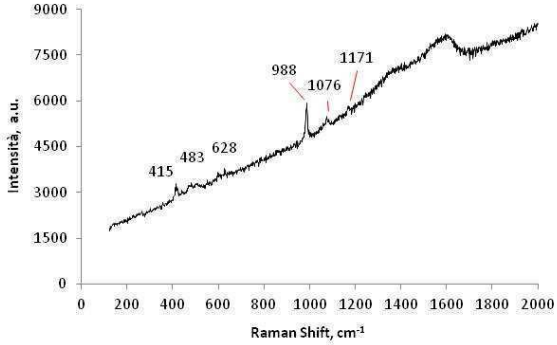
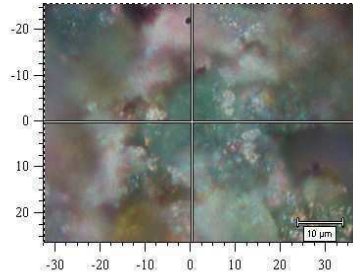
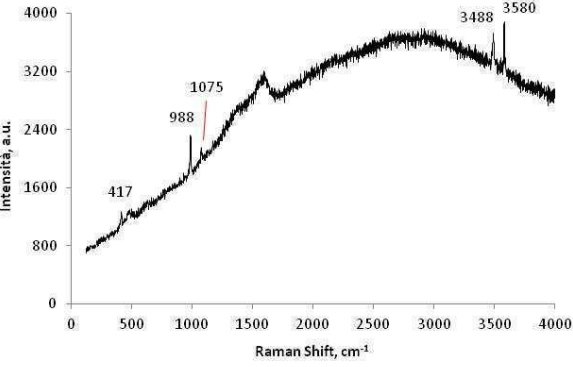
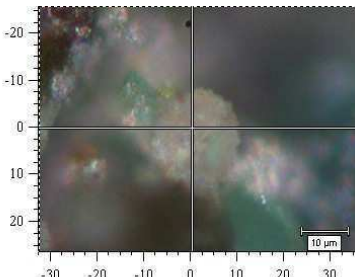
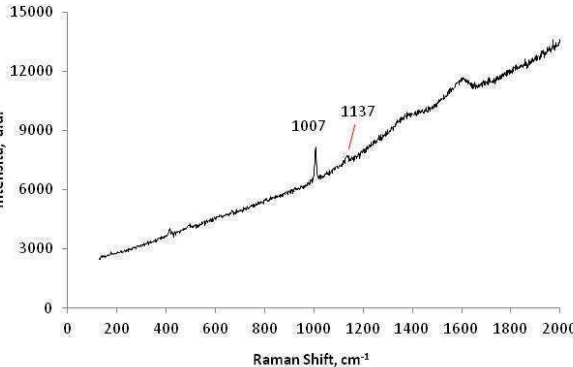
Un ringraziamento speciale va ai miei genitori, che mi hanno sempre sostenuto nel mio percorso universitario, ai miei compagni di corso e a tutte le altre persone a me care.

APPENDICE: SPETTRI μ -RAMAN

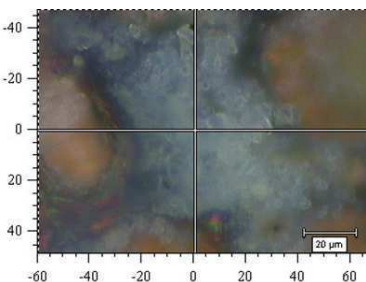
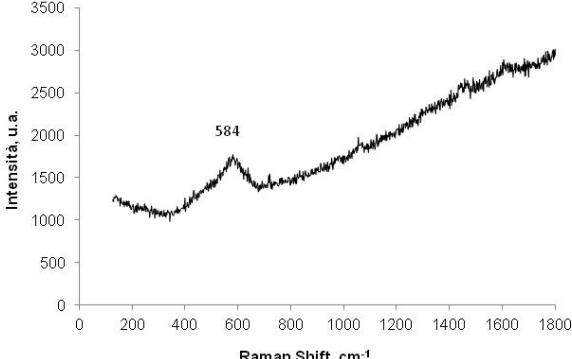
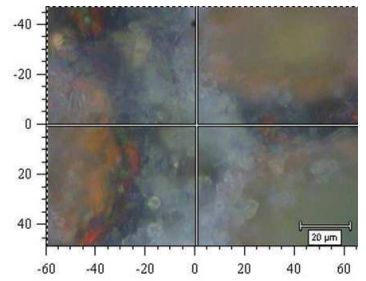
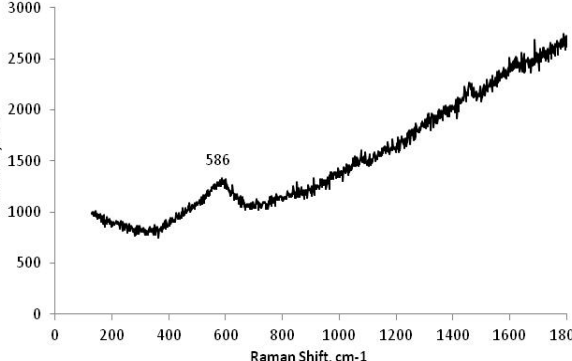
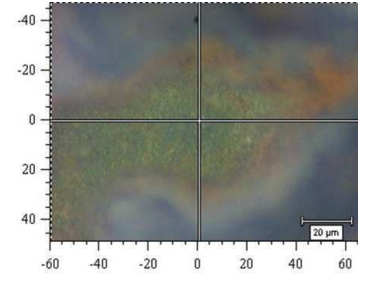
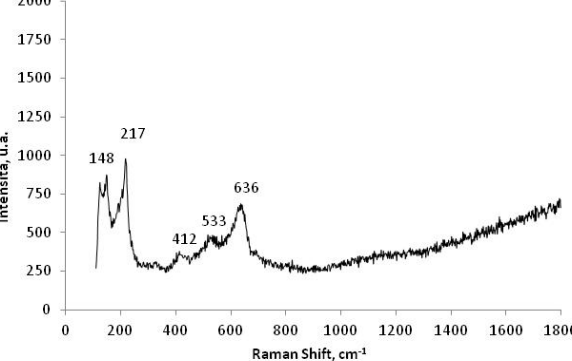
STATUA DEL POPOLANO

CAMPIONE P1 ESPOSTO		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Cuprite Cu_2O (142, 217, 416, 522 e 636 cm^{-1})</p>
2		 <p>Quarzo SiO_2 (463 cm^{-1}) + Solfato di Cu (972 cm^{-1}) + C amorpho (1300-1600cm^{-1})</p>
3		 <p>Brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (193, 391, 485, 596, 622, 974 cm^{-1}) + C amorpho (1400-1600 cm^{-1})</p>

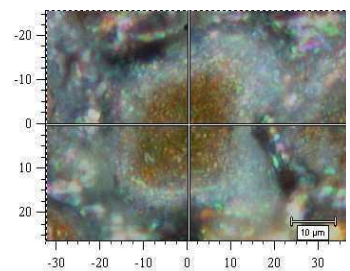
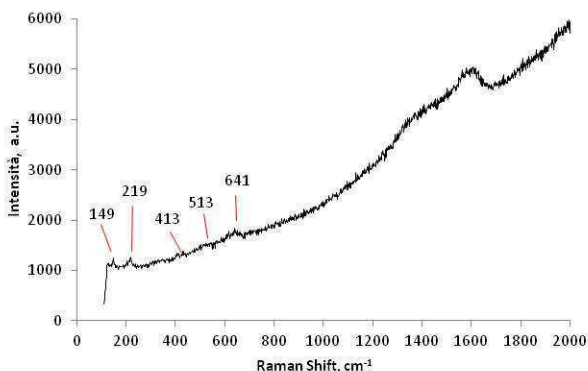
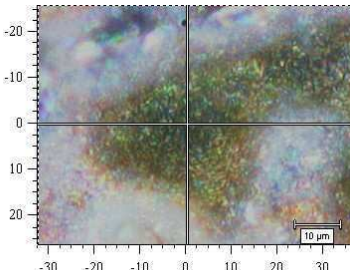
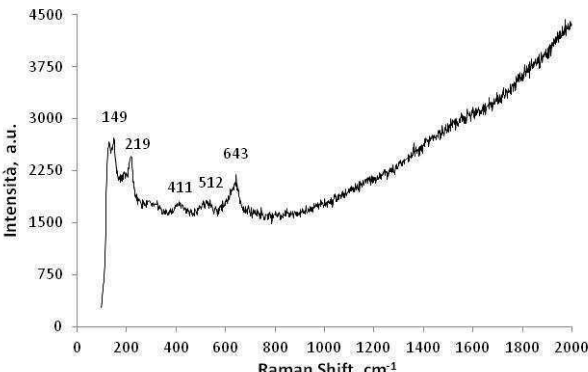
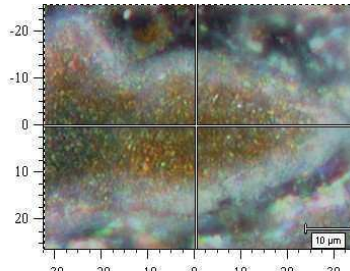
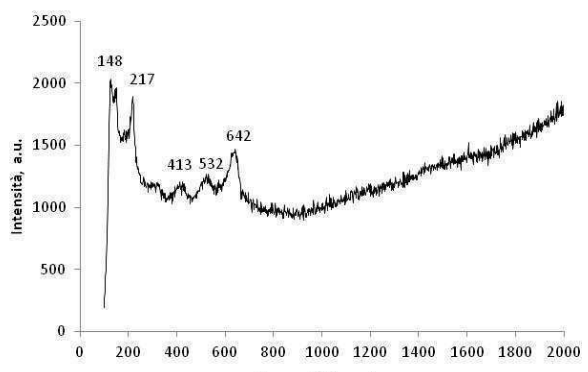
CAMPIONE P2 RIPARATO		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 e 1139 cm^{-1})</p>
2		 <p>Ematite Fe_2O_3 (226, 298, 416 e 667cm^{-1}) + Mooloite $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1516 cm^{-1}) + C amorfo (1300-1600 cm^{-1})</p>
3		 <p>Mooloite $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (210, 559, 596, 924, 1516 cm^{-1}) + Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}) + PbCO_3/Gerhardite $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ (1050 cm^{-1}) + C amorfo (1300-1600 cm^{-1})</p>

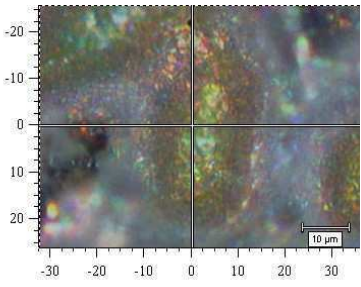
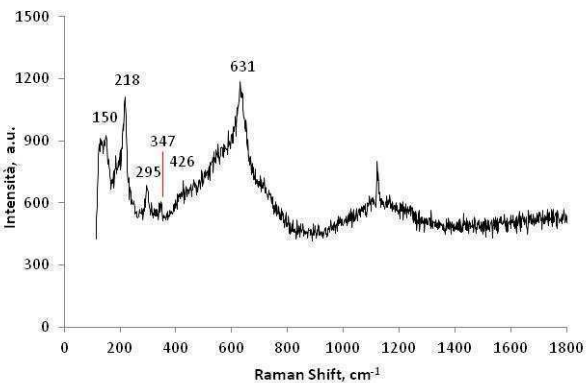
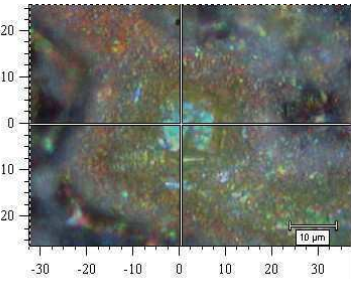
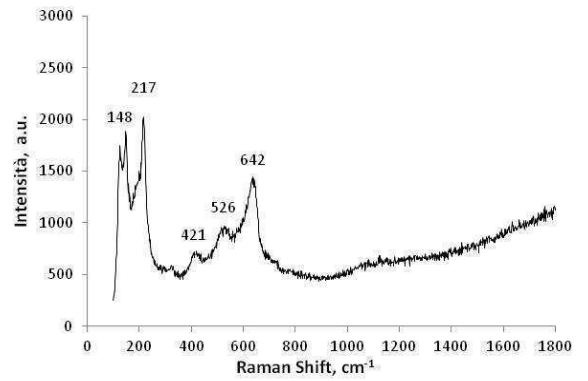
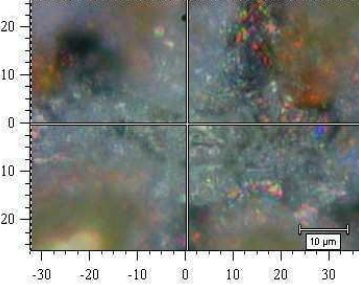
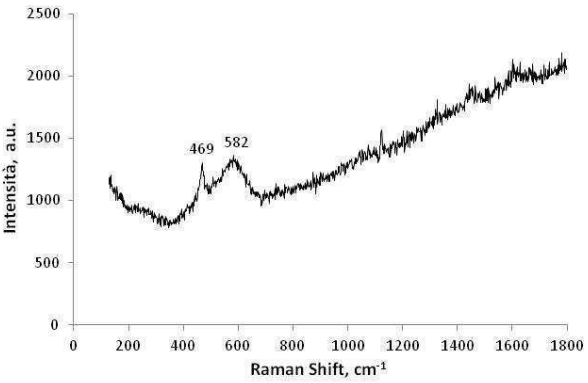
CAMPIONE P3 RIPARATO		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Antlerite $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$ (415, 483, 628, 988, 1076, 1171 cm^{-1}) + C amorfo (bande 1400-1600 cm^{-1})</p>
1bis		 <p>Antlerite $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4$ (417, 988, 1075, 3488, 3580 cm^{-1}) + C amorfo (bande 1400-1600 cm^{-1})</p>
2		 <p>Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 e 1137 cm^{-1}) + C amorfo (bande 1400-1600 cm^{-1})</p>

PRE-PATINAZIONE

CAMPIONE B PRE-PATINATO, <i>post-dropping</i> di pre-patinazione (TOW=24d)		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Ossidi di Sn nano cristallini $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ (584 cm^{-1}) + C amorfo (bande 1400-1600 cm^{-1})</p>
2		 <p>Ossidi di Sn nanocristallini $\text{SnO}_x(\text{OH})_y$ (586 cm^{-1}) + C amorfo (bande 1400-1600 cm^{-1})</p>
3		 <p>Cuprite Cu_2O ($148, 217, 412, 533$ e 636 cm^{-1})</p>

INVECCHIAMENTO

CAMPIONE A INIBITO E INVECCHIATO, <i>post-dropping</i> di invecchiamento		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Cuprite Cu_2O (149, 219, 419, 513 e 641 cm^{-1}) + C amorfo (1400-1600 cm^{-1})</p>
2		 <p>Cuprite Cu_2O (149, 219, 411, 512 e 643 cm^{-1})</p>
3		 <p>Cuprite Cu_2O (148, 217, 413, 532 e 642 cm^{-1})</p>

CAMPIONE INVECCHIATO, <i>post-dropping</i> di invecchiamento (TOW=10d)		
N°	Immagine MO	Spettro Raman
1		 <p>Cuprite Cu_2O (150, 218, 426, 631 cm^{-1}) + tracce di Tenorite CuO (295, 347cm^{-1})</p>
2		 <p>Cuprite Cu_2O (148, 217, 421, 526, 642 cm^{-1})</p>
3		 <p>Covellite CuS (469 cm^{-1}) + ossidi di Sn SnO_x nanocristallini (582 cm^{-1}) + sost.org a 1400-1600cm^{-1}</p>