



Corrosione dei Beni Culturali Metallici



I numerosi manufatti e statue in materiale metallico esposti per secoli all'atmosfera più contaminata soffrono di degrado superficiale, corrosione, variazione di colore ecc. È la superficie che viene attaccata e che ha una importanza particolare nell'insieme dell'opera. La definizione dello stato di conservazione della superficie del manufatto è di fondamentale importanza nell'esame della situazione ed è certamente la base per ogni intervento di restauro e di mantenimento. Ciascun reperto archeologico rappresenta una testimonianza preziosa e unica delle passate civiltà e contiene al suo interno differenti aspetti della tecnologia e della società del periodo e dell'area geografica da dove proviene. In particolare i processi di alterazione e di corrosione di cui sono sede i reperti

metallici sono indicazioni affidabili su cui basare considerazioni su materiali e ambienti di conservazione. Lo studio del degrado dei manufatti metallici all'aperto ha ricevuto in questi ultimi anni un nuovo impulso, sia per quanto riguarda la caratterizzazione dei processi di corrosione e delle patine, sia per quanto attiene ai controlli strutturali di tipo non distruttivo. Caratterizzare la composizione elementare di un materiale metallico è di fondamentale importanza: essa infatti, oltre ad influenzare la stessa durabilità del materiale esposto all'aperto, è di valido ausilio a ricerche di tipo storico, tese a determinare tecnologia, e talora provenienza e datazione, dell'opera d'arte. A tale scopo vengono comunemente eseguite analisi chimiche su microcampioni, che preferibilmente interessino

Il patrimonio italiano costituito da beni artistici e architettonici è unico nel mondo e ha da sempre conferito fama e prestigio al nostro Paese. Ne consegue che la conservazione dei beni culturali deve e dovrà essere considerata di grande importanza non solo culturale ma anche economica. Anche l'opinione pubblica ha manifestato di recente una maggiore sensibilità riguardo ai temi del degrado e della conseguente tutela dei beni culturali.

Luigi Campanella

tutto lo spessore di lega e siano precedute da un controllo metallografico delle disomogeneità strutturali eventualmente presenti. Numerose sono le tecniche strumentali a disposizione; esse possono essere suddivise in tecniche di bulk analysis (analisi nel corpo del materiale) e di superficie, a seconda se sia interessato il campione massivo o se si analizzino solo microdomini superficiali di lega. Nella prima tipologia rientra la spettrometria di assorbimento atomico (Aas) e l'analisi di emissione al plasma le cui strumentazioni sono ampiamente disponibili e che godono di una sufficiente sensibilità analitica, anche se le quantità (50-100 mg) ed il numero di campioni richiesti per la caratterizzazione chimica dell'opera d'arte non sono in completo accordo con una scrupolosa salvaguardia di quest'ultima.

ANALISI CONTEMPORANEE

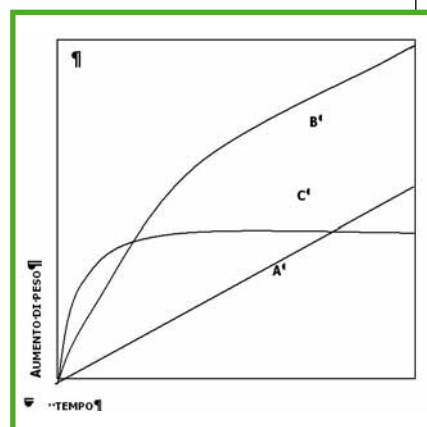
Fino a pochi anni fa era accessibile all'analisi solo questo approccio. La determinazione della composizione di uno strato di ossido sulla superficie (circa 10-100 Å a seconda del materiale) era un problema molto difficile da affrontare, non esistendo apparecchiature che permettessero l'analisi degli strati atomici più esterni di un materiale senza interessare anche quelli più profondi, impedendo così il conseguimento dell'obiettivo dell'analisi stessa. Studi molto recenti stanno invece dimostrando il ruolo importante che queste tecniche essenzialmente non distruttive possono avere nello studio di reperti archeologici. Le tecniche di analisi di superficie come la spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (Xps o Esca), la spettroscopia di elettroni Auger (Aes), la spettroscopia di massa di ioni secondari (Sims) e la spettroscopia di ioni retrodiffusi (Iss) vengono utilizzate sempre più spesso per determinare gli elementi chimici presenti sulla superficie, per caratterizzare il loro stato di ossidazione, per analizzare patine di ossidi o depositi superficiali e determinarne la composizione chimica e lo spessore. Questi metodi di analisi non danneggiano il manufatto in studio. Le varie tecniche offrono diversi vantaggi: l'Aes ha una elevata risoluzione laterale (dell'ordine dei nm) e spesso è combinata con la microscopia elettronica a scansione (Sam) che analizza in modo dettagliato

campioni, che possono essere anche di dimensioni molto piccole, evitando il danneggiamento. L'Xps è particolarmente adatta per l'identificazione dello stato chimico degli elementi presenti negli strati più esterni della superficie. La corrosione atmosferica che è rinforzata dal crescente inquinamento dell'aria provoca danni crescenti ai monumenti in materiale metallico. È quindi assolutamente necessario assumere precauzioni nella gestione conservativa di tali reperti al fine di proteggerli. Precedente a qualunque terapia conservativa è però di certo una fase conoscitiva che potrebbe voler significare sacrificare - ai fini del campionamento - piccole parti del reperto che proprio si vuole proteggere. Da qui l'esigenza di metodi non distruttivi *in situ*. Il settore dei controlli superficiali e strutturali mediante prove non distruttive (pnd), dopo circa trent'anni di sperimentazione, si può considerare ampiamente sviluppato, attraverso la messa a punto, la sperimentazione e l'utilizzazione delle seguenti metodiche: misura della conducibilità elettrica superficiale delle patine; misura della microdurezza; misura della conducibilità; esami con correnti vaganti; esami con ultrasuoni; termovisione; radiografia X e gamma; videoendoscopia; emissione acustica. Per poter procedere a un corretto intervento conservativo su di un'opera d'arte è necessario effettuare una diagnosi quanto più completa possibile del suo stato di conservazione generale e delle alterazioni subite per effetto del tempo, delle condizioni di esposizione, o per cause accidentali. Nel caso specifico di monumenti metallici ci soccorre per il loro studio la metallografia. La metallografia comprende numerosi campi di indagine fra cui, solo per citare i principali, lo studio delle leggi sugli equilibri eterogenei o teoria delle fasi; la strutturalistica nella sua più vasta accezione, l'elettrochimica relativamente allo studio del comportamento dei materiali metallici nelle soluzioni; lo studio delle caratteristiche meccaniche e tecnologiche dei manufatti metallici. Ad esempio, la superficie di un manufatto bronzeo esposto all'aperto, rappresentando l'interfaccia con l'ambiente, è la sede in cui si generano i prodotti di ossidazione dovuti alla corrosione elettrochimica e alle reazioni chimiche con gli inquinanti atmosferici, su cui si accumula-

no le specie aerodisperse che si depositano soprattutto per dry-deposition e dove, infine, ritroviamo i materiali apportati dall'uomo a seguito di interventi di restauro o manutenzione (per esempio, protettivi, vernici ecc.). Tutto ciò rende lo studio delle patine di grande complessità, sia sotto l'aspetto compositivo sia stratigrafico.

CORROSIONE

Per *corrosione* si intende il processo di deterioramento di un metallo in segui-



to a reazioni di tipo chimico o elettrochimico con il mezzo ambientale che portano alla trasformazione del metallo dallo stato elementare allo stato di composto o alla sua dissoluzione; si distingue dall'*erosione*, un deterioramento dovuto ad un processo prettamente meccanico. *Ossidazione* è la reazione fondamentale dei processi corrosivi in cui il metallo perde elettroni e aumenta quindi il suo numero di ossidazione; il mezzo circostante acquista questi elettroni e di conseguenza si riduce. I metalli in natura si trovano, ad eccezione di alcuni come l'oro o il platino, sotto forma di composti quali ossidi, carbonati, solfuri, solfati, silicati ecc. Mediante i processi metallurgici essi vengono estratti dai loro minerali trasformandoli dallo stato più stabile di composto allo stato metallico. Perciò quando i metalli subiscono la corrosione in seguito alla quale vengono progressivamente trasformati e distrutti, avviene un fenomeno naturale che rappresenta praticamente il ritorno alle condizioni iniziali più stabili. In termini termodinamici ciò si esprime con una riduzione dell'energia libera dei metalli quando passano dallo stato metallico a quello di composto. Gli oggetti metallici alla luce durante gli

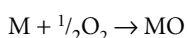
Curve di ossidazione di metalli; l'andamento del peso nel tempo indica l'evoluzione del processo ossidativo nel tempo.

scavi archeologici risultano di conseguenza non di rado completamente mineralizzati. Ogni fenomeno corrosivo prevede l'ossidazione del metallo interessato e può avere causa chimica o elettrochimica; i fattori che lo influenzano sono diversi: il tipo di materiale, le sue caratteristiche strutturali e la presenza di imperfezioni, l'ambiente di conservazione e la storia conservativa. Di conseguenza i meccanismi di corrosione possono essere molteplici, si possono sovrapporre e sono complessi. Questo vale ancora di più per i metalli archeologici il cui deterioramento si sviluppa in centinaia o migliaia di anni e dove si può avere l'alternanza ciclica tra momenti di attacco e momenti di fermo. La complessità del fenomeno permette una trattazione da diversi punti di vista e si segue qui l'approccio convenzionale distinguendo tra *corrosione chimica* ed *elettrochimica*.

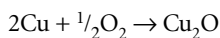
CORROSIONE CHIMICA

Questo tipo di corrosione avviene attraverso una semplice reazione diretta tra il metallo e l'ambiente circostante che può essere di natura gassosa (O₂, H₂S, SO₂, NO_x ecc.) o un liquido non elettrolita (ad esempio, i composti solforati organici nei prodotti petroliferi). Per il primo caso, qui di maggiore interesse, si può ancora differenziare il tipo di attacco in corrosione chimica a gas o ad umido a seconda del ruolo che gioca il vapore acqueo nelle reazioni e ciò dipende dalle condizioni termogravimetriche del mezzo gassoso in cui si trova il metallo.

Nella corrosione chimica a gas il vapore acqueo non è un elemento essenziale delle reazioni e quindi può essere considerato virtualmente assente. Il processo di corrosione si attua attraverso una reazione diretta tra una specie gassosa del mezzo ambientale e la superficie metallica, come nel caso dell'ossigeno che reagisce con un generico metallo M ossidandolo e formando un film di ossido secondo:



Sul rame si può formare l'ossido rameoso (cuprite):



In condizioni standard a questa reazione corrisponde una variazione dell'e-



nergia libera molare di formazione $\Delta G_f^\circ = -146.36 \text{ kJ/mol}$ valore che col suo segno - indica che la reazione avviene spontaneamente. L'evoluzione dei fenomeni ossidativi su metalli diversi e l'incidenza della passivazione come fattore rallentante o inibitore è studiabile mediante la misura della variazione del peso di campioni metallici esposti all'ossigeno ad alta temperatura. Ad una progressiva ossidazione del metallo deve in genere corrispondere un progressivo aumento del peso del campione. La curva A mostra un processo ossidativo in cui velocità rimane costante; è questo il caso di quando l'ossido formato è molto poroso e permette il continuo contatto della superficie metallica con l'ossigeno. La curva C indica invece che l'ossidazione inizialmente è molto veloce, ma presto si forma un film protettivo che costituisce una barriera isolante tra l'ambiente ossidante e il metallo sano e porta all'arresto del processo ossidativo in breve tempo, come per l'alluminio. Nel processo ossidativo descritto dalla curva B la velocità diminuisce progressivamente con l'aumentare dello spessore dell'ossido, che comunque può progredire nel tempo.

CORROSIONE ELETTROCHIMICA

In presenza di umidità la maggior parte dei fenomeni corrosivi dei metalli sono di natura elettrochimica. La presenza di un mezzo conduttore assicura il contatto elettrico tra le due zone interessate dalla reazione d'ossidazione (all'anodo) e di riduzione (al catodo) per cui queste possono essere anche molto distanti. La separazione spaziale tra anodo e catodo è anche la ragione per cui questo tipo di corrosione, a temperatura ambientale, può essere tanto più distruttiva rispetto alla

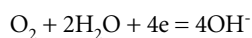
corrosione chimica: se l'accumulo dei prodotti di corrosione non avviene sulla zona anodica, ossia non si ha passivazione, allora il meccanismo di dissoluzione può procedere senza ostacolo e portare a una corrosione profonda del metallo. La corrosione elettrochimica di un metallo si spiega cioè con la formazione di celle galvaniche, costituite da un anodo e un catodo, messi in contatto elettrico per via metallica ed elettrolitica formando così un circuito chiuso (una pila in corto circuito). La parte anodica del materiale metallico si corrode mandando ioni in soluzione mentre la parte catodica risulta protetta; l'elettrolita (un mezzo umido conduttore: la soluzione) mette in contatto le due parti e si ha passaggio di corrente (elettroni) nel metallo dalla parte anodica a quella catodica verso un accettore in soluzione (l'ossigeno, lo ione idrogeno o un qualsiasi ossidante); simultaneamente si osserva un movimento ionico attraverso la soluzione. La forza motrice del processo che governa il passaggio degli elettroni è determinata dalla differenza di potenziale tra anodo e catodo. Tale differenza è giustificata dal fatto che i due metalli che svolgono le funzioni di elettrodo sono caratterizzati da una differente tendenza a inviare i propri ioni in soluzioni secondo la reazione seguente:



Quando due metalli sono in contatto si può generare pertanto una coppia elettrochimica con conseguente corrosione del metallo meno nobile e protezione dell'altro. L'ottone, una lega di rame e zinco, va soggetto ad esempio alla corrosione galvanica durante la quale perde preferenzialmente lo zinco per la creazione di tante micropile tra

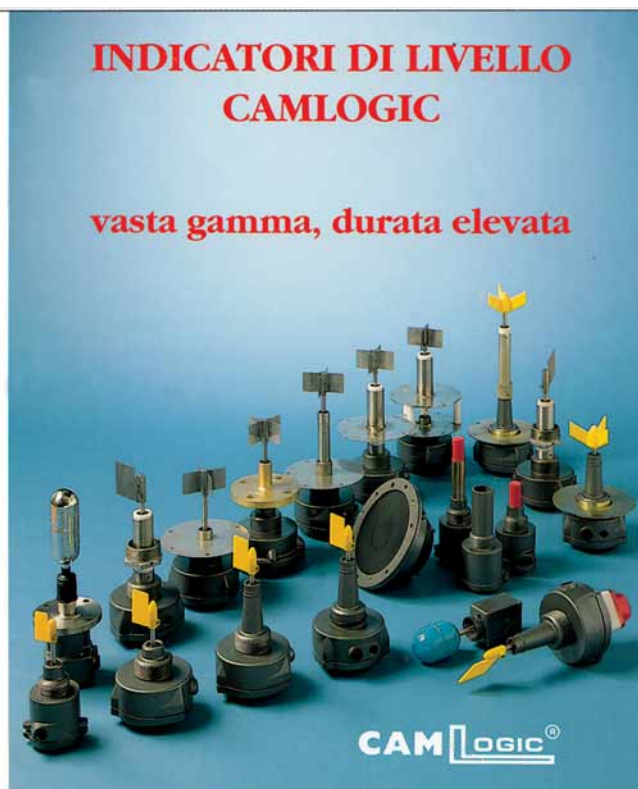
rame e zinco. il fenomeno è chiamato "dezincificazione". Anche se il processo coinvolge componenti di una lega, dispersi in una soluzione solida, e non impurità accumulate localmente, l'esperienza dimostra che sussiste comunque la forza sufficiente per far corrodere lo zinco come componente anodica, mentre il rame rimane tendenzialmente protetto. Per spiegare il meccanismo, si fa riferimento alla scala dei potenziali standard. Lo zinco ha un potenziale redox più basso del rame ($E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ V}$ contro $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ V}$) per cui normalmente costituisce l'anodo del sistema, mentre il rame ne costituisce il catodo e risulta protetto. La maggior parte degli ottoni antichi sono monofasici in quanto contengono meno del 30% di zinco. Comunque anche in una lega monofasica, specialmente se antica, non si possono certamente escludere fenomeni di segregazione, ossia la presenza di zone con netta variazione della concentrazione che favoriscono la formazione di

elementi corrosivi. La corrosione per aerazione differenziale si ha quando, in presenza di acqua, si vengono a creare zone con diversa concentrazione di ossigeno sulla superficie di un metallo. Ciò può succedere quando un oggetto metallico è immerso parzialmente in acqua. La reazione redox per la semicoppia acqua-ossigeno, si scrive:



Nella zona in cui la concentrazione d'ossigeno è maggiore, la riduzione dell'ossigeno è favorita in quanto l'equilibrio è spostato maggiormente a destra e il potenziale redox risulta quindi più alto rispetto a quello della zona con minore concentrazione d'ossigeno. Gli elettroni derivanti dall'ossigenazione della superficie metallica migrano preferenzialmente verso la zona con concentrazione d'ossigeno maggiore ove poi avviene la reazione di riduzione di cui sopra. La zona del metallo con minore concentrazione

d'ossigeno diventa così anodica e si corrode maggiormente, mentre quella a concentrazione d'ossigeno più alta, divenendo catodica, risulta protetta. L'interpretazione della corrosione elettrochimica dei metalli finora svolta implica la formazione di elementi corrosivi localizzati, ossia l'individuazione e la distinzione netta sul metallo di aree anodiche e catodiche. La causa della formazione di questi elementi è l'esistenza di eterogeneità nel metallo e, di conseguenza, la corrosione è anch'essa eterogenea. Per affrontare il problema della corrosione nei metalli omogenei, si può ampliare la teoria della corrosione elettrochimica accettando la possibilità che gli elementi corrosivi siano delocalizzati: le aree anodiche e catodiche si possono distribuire a caso nel tempo e nello spazio sulla superficie metallica. Il risultato è una corrosione uniforme. ■



Inoltre, la produzione CAMLOGIC comprende: indicatore di livello ad elica, a capacità, a membrana, a galleggiante, a fune ed a pendolo, in diverse versioni.

CAMLOGIC s.n.c. di Pigozzi A. Amos & C. Via dell'Industria, 12-12/A - 42025 Cavriago (RE) ITALY - Tel. 0522-942641 Fax 0522-942643 readerservice.it n.01875