

## 2- La metallurgia: la tecnologia che scandisce le età dell'uomo.

### - Introduzione

Introduzione

Metalli nativi

### - Il rame e le sue leghe

Materie prime

Processi estrattivi

Rame arsenicale

Bronzo

Ottone

### - Il ferro e gli acciai

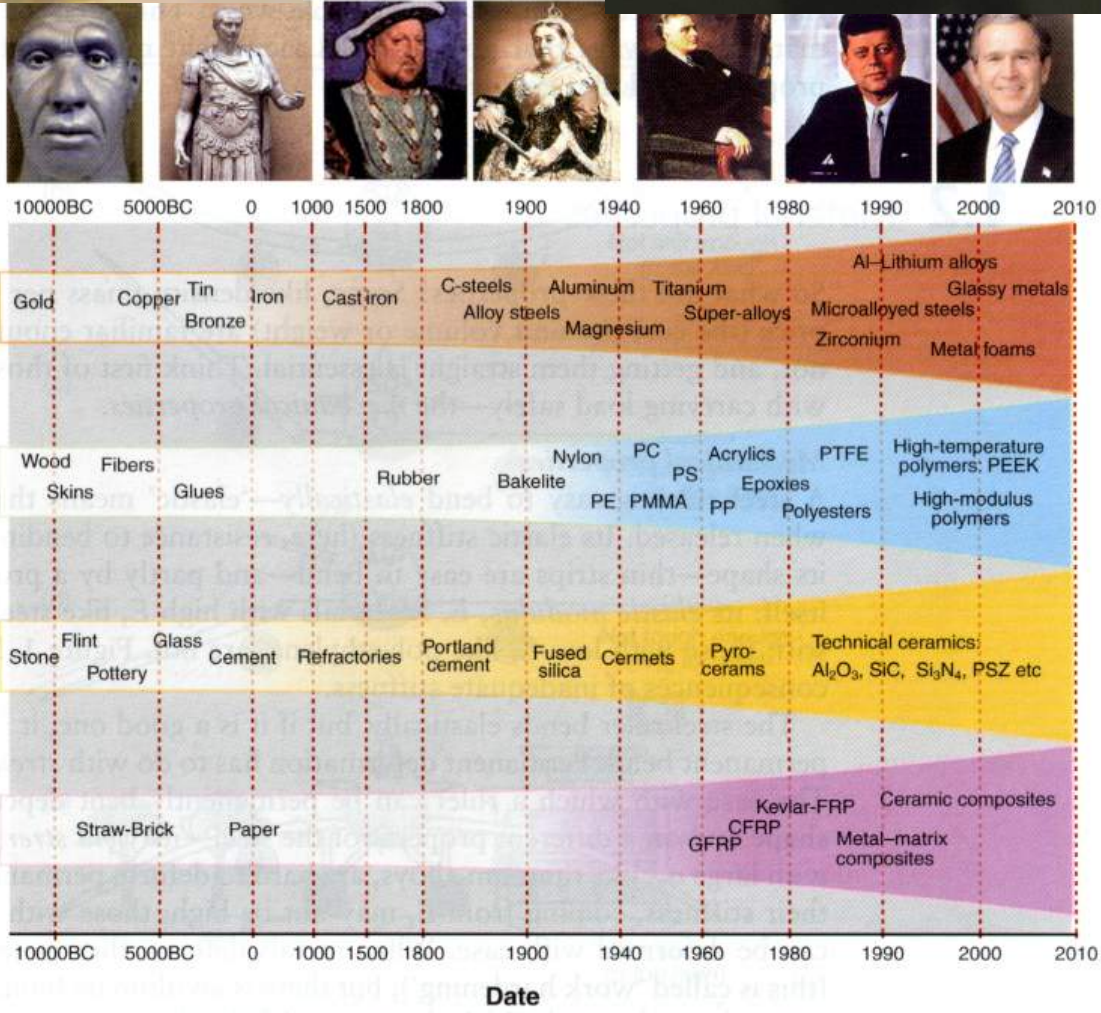
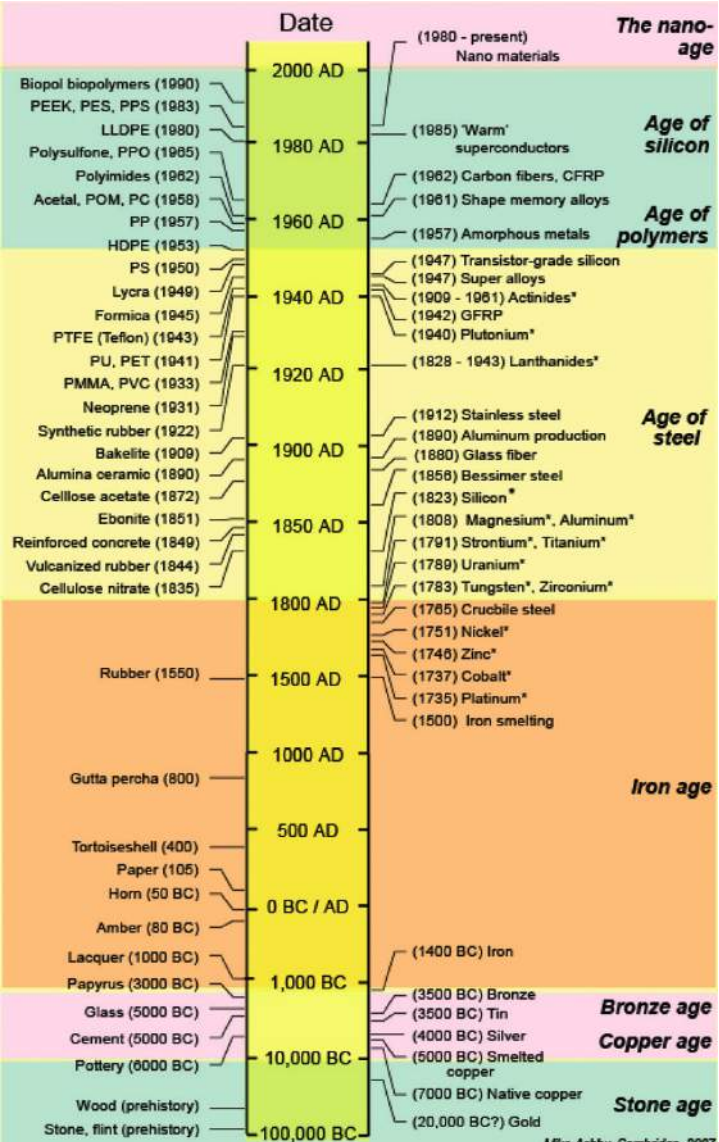
### - I metalli nobili e altre leghe metalliche

### - Tecniche di giunzione e di rivestimento

# Introduzione



Henry VIII of England      Queen Victoria



Mike Ashby, Cambridge, 2007

# Introduzione



Metallo nativo



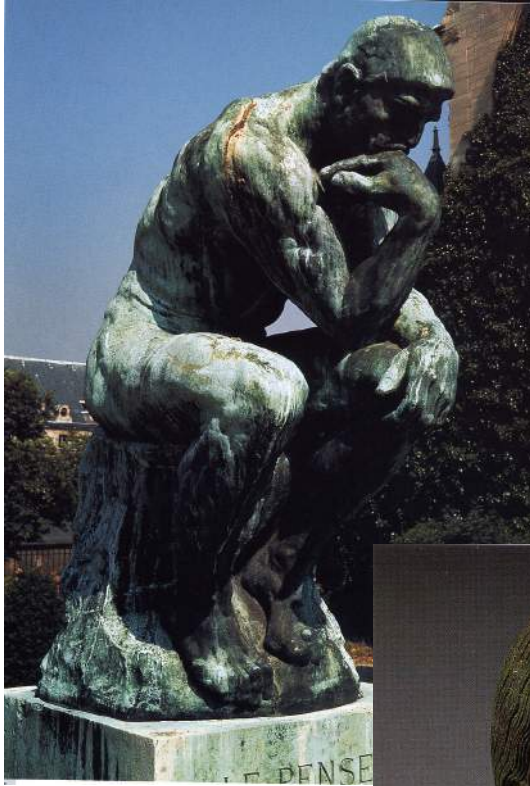
Metallo da estrazione



Metallo da rottame (riuso)



# Introduzione



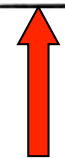


- Metalli nobili (oro, palladio, platino....)
- Argento
- Rame
- Ferro



Composition of iron artefacts believed to be of meteoric origin

Artifact	Provenance	Date used	Composition,%				Ref.
			Fe	Ni	Co	Cu	
Dagger	Ur	3000 BC	89.1	10.0	-	-	18
Beads	Gerzeh	3500 BC	92.5	7.5	-	-	18
Knife	Eskimo	Recent	91.47	7.78	0.53	0.016	17
Knife	Deir el Bahari	2000 BC	-	10.0	-	-	2
Knife	Eskimo	AD 1818	88.0	11.83	tr	tr	19
Axehead	Ras Shamra	1450 - 1350 BC	84.9	3.25	0.41	nil	20
Dagger, Headrest	Tutankhamun, Thebes	1340 BC	-	pres.	-	-	20
		1340 BC	-	pres.	-	-	20
Plaque	Alaca Hüyük	2400 - 2200 BC	-	3.44 (NiO)	-	-	20
Macehead	Troy	2400 - 2200 BC	-	3.91 (NiO)	-	-	20



Composition of some less pure native coppers, %

Element	Talnessi (Iran) <sup>4</sup>	Rhodesia <sup>7</sup>	Aran Moor (Donegal) <sup>7</sup>	Anarak (Iran) <sup>10</sup>	Takhtul Chalgan (USSR) <sup>8</sup>	Ankara (Turkey) <sup>18</sup>	Ergani (Turkey) <sup>41</sup>
Ag	0.023 0.014	0.004	0.005	~0.1	0.6	—	ND
Au	—	—	—	tr.	nil	—	ND
As	0.08	ND	0.002	0.1–1.0	nil	—	0.15
Sb	—	ND	ND	ND	0.4	—	ND
Pb	<0.0001	0.0005	0.0005	—	0.3	—	ND
Ni	ND	ND	0.0003	ND	0.5	—	0.84
Co	—	0.1	ND	—	—	—	—
Hg	0.001–0.01	—	—	—	—	—	—
Fe	0.005	0.1	~0.2	present	0.02	0.17	0.4
Bi	0.00005	0.0006	0.0003	ND	0.003	—	ND
Sn	—	—	—	—	—	tr.	ND
Zn	ND	—	—	—	0.1	—	ND
S	—	—	—	—	—	—	0.13



ND not detected; — not sought; tr. trace

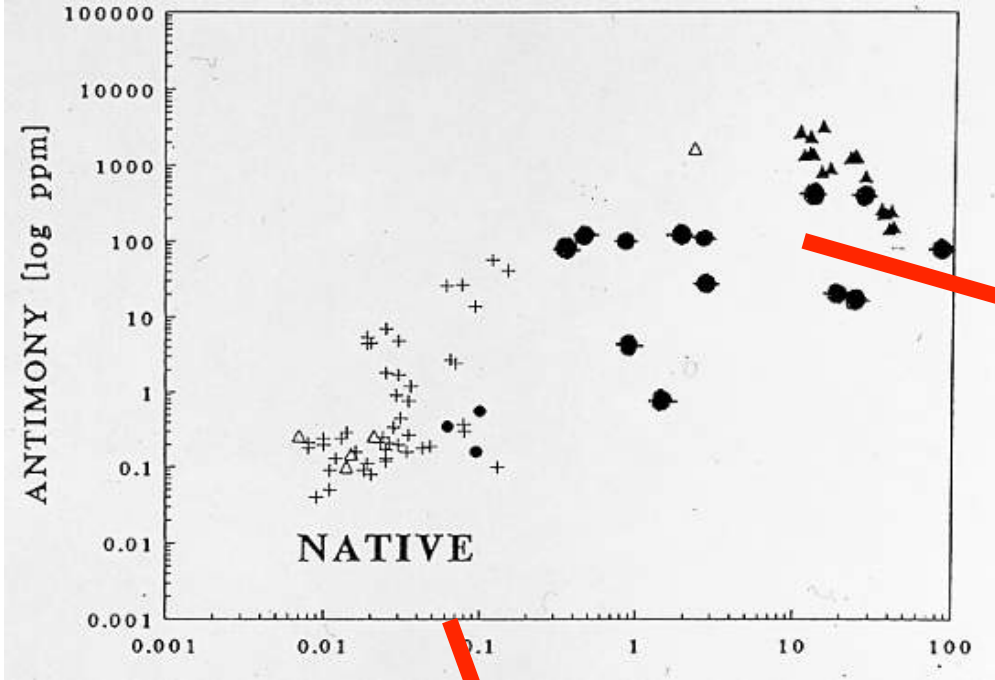
Limits of detection vary but with good techniques they are usually <0.0001



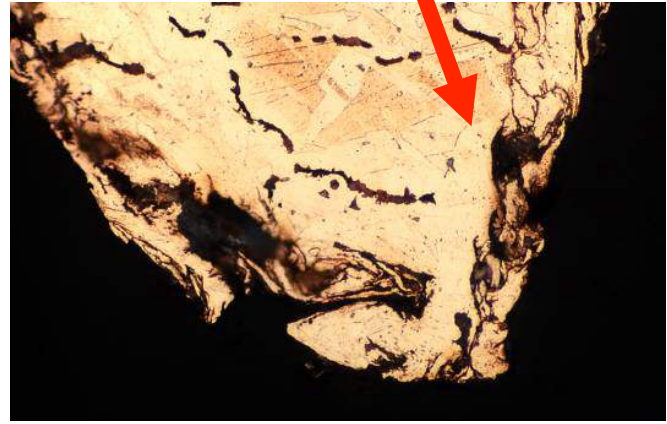
## Identificazione del rame nativo (!?)

- Basse concentrazioni di zolfo (< 0.2%)
- Elevata purezza (... ma non necessariamente!)
- Mancanza di inclusioni di minerali precursori...

# Nativi



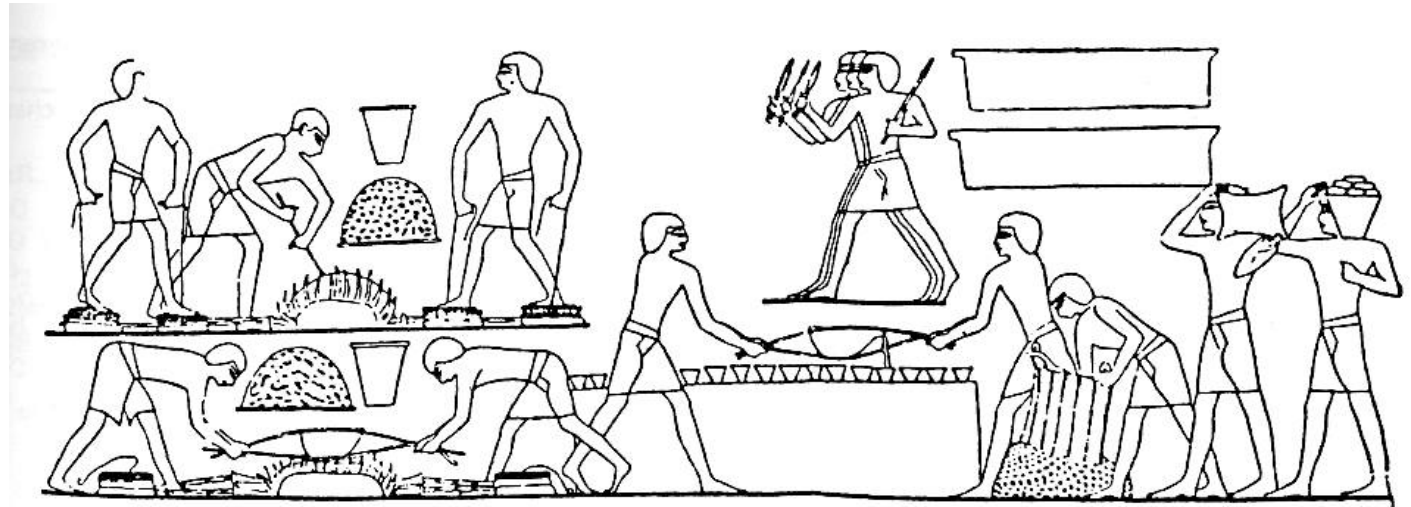
Arsenic ->



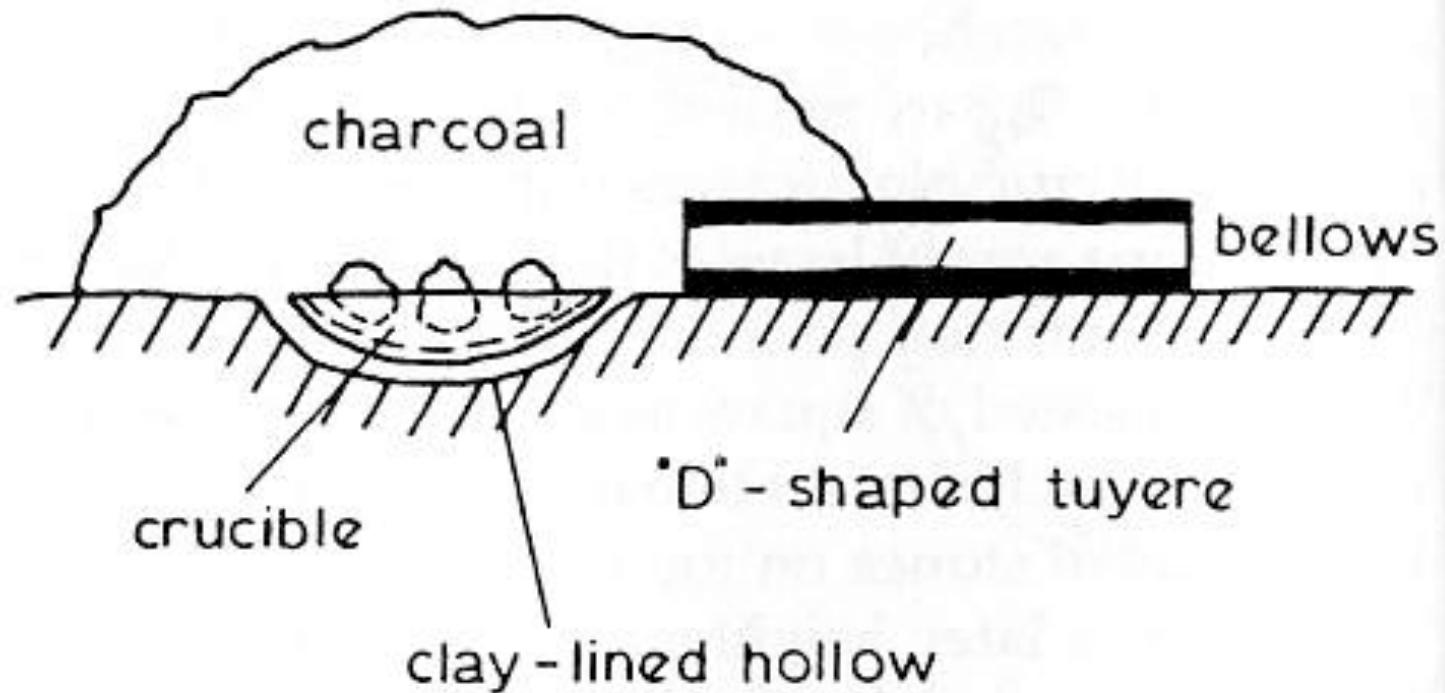
## Processi estrattivi

Minerale	Comp. chimica	Colore	Lucentezza	Durezza	Peso spec.	% Cu
<i>Ossidi</i>						
Cuprite	<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	rosso cupo	adamantina	3,5	6	88,8
<i>Carbonati</i>						
Malachite	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	verde	opaca	3,5	4	57,5
Azzurrite	2CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	azzurro intenso	vitrea	3,54	3,8	55,1
<i>Silicati</i>						
Crisocolla	CuSiO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	azzurro verdastro	vitrea	3,4	2-2,4	36
<i>Solfuri</i>						
Calcocite	Cu <sub>2</sub> S	grigio scuro	metallica	2,5-3	5,7	79,8
Calcopirite	CuFeS <sub>2</sub>	giallo ottone	metallica	3,5-4	4,2	34,6
Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	bronzeo iridescente	metallica	3	5	55,5
Covellite	CuS	blu iridescente	vitrea	1,5-2	4,6	66,5
Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	grigio nerastro	metallica	3	4,4	48,4
Tetraedrite (Fahlerz)	[Cu,Fe,Zn] <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	grigio nerastro	metallica	3,4	4,4-5,1	30-52,1

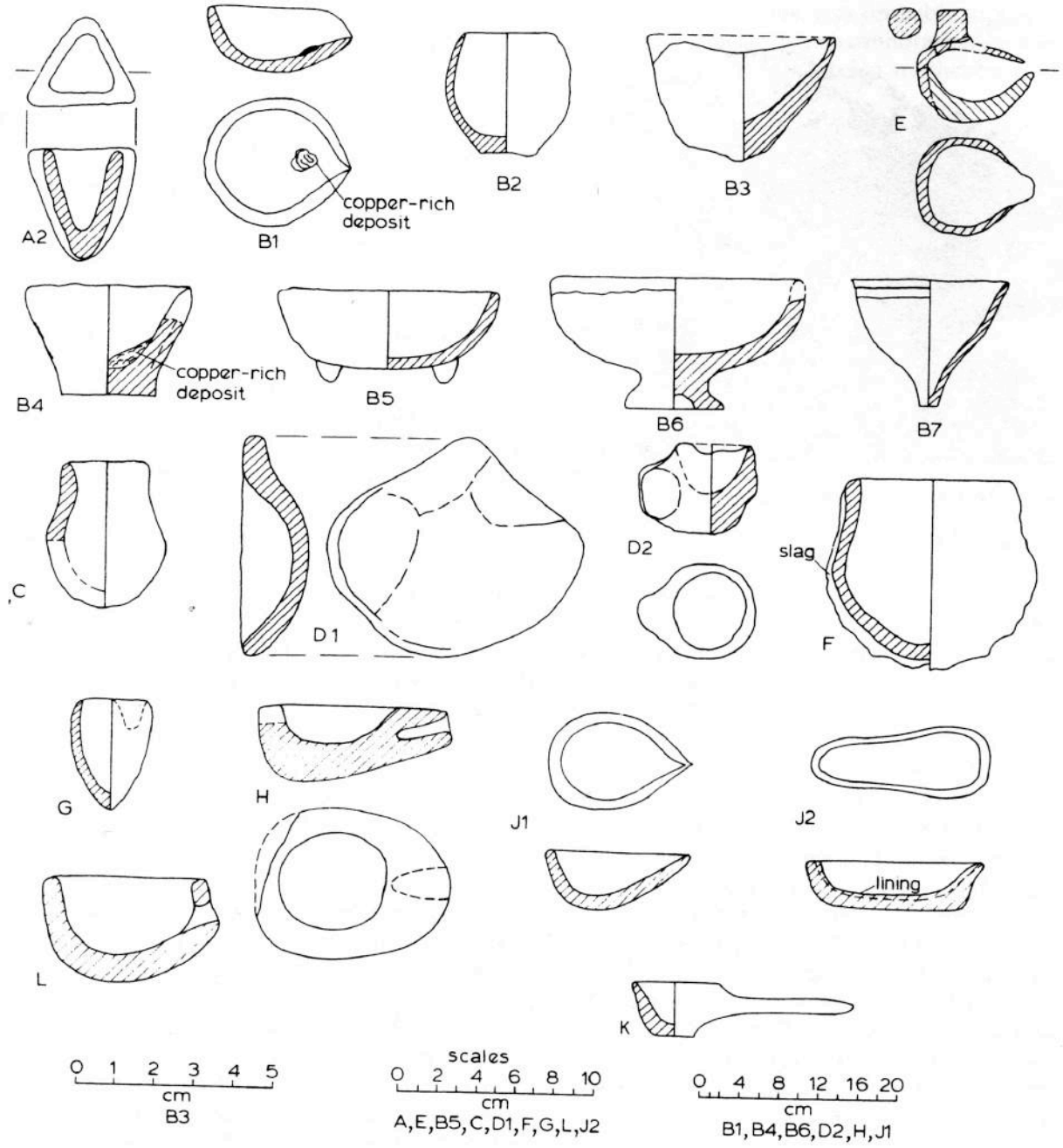




### Estrazione in crogiolo (crucible smelting)



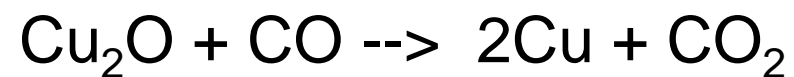
Processi estrattivi



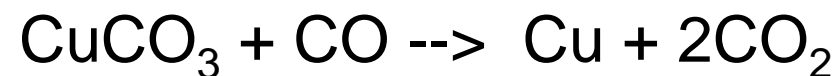
Crogioli per estrazione del rame

## Processi estrattivi

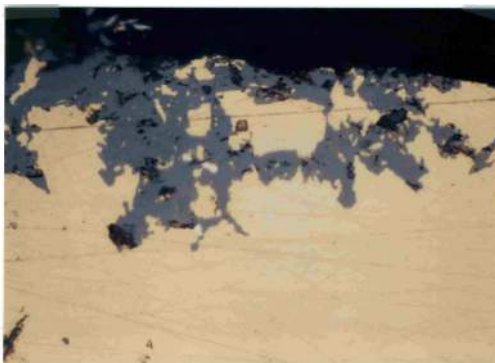
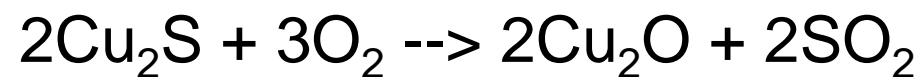
**Riduzione** (T = 900 -1200 °C):  
**OSSIDI**



**CARBONATI**

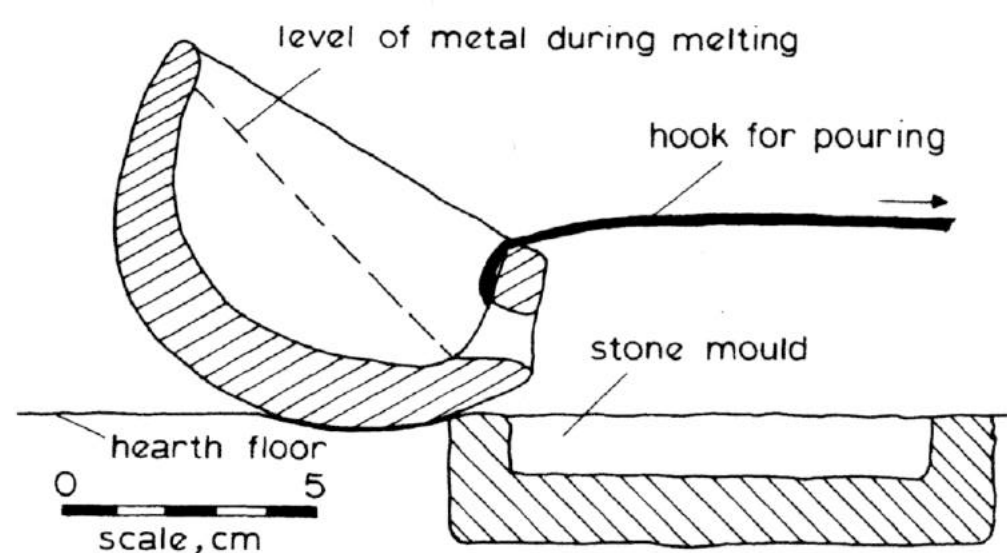


**SOLFURI** residui



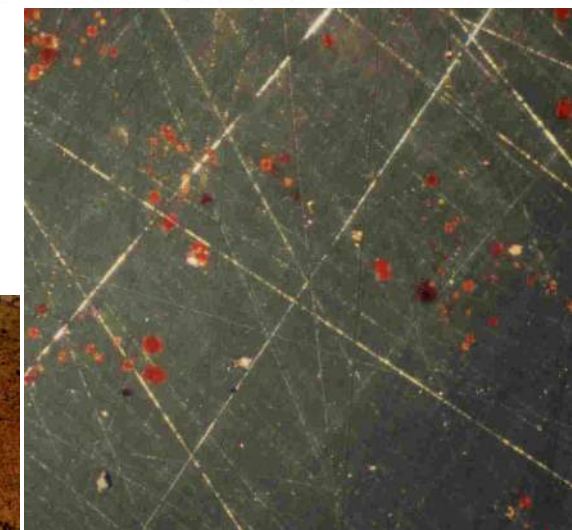
Thess 15 x470 unetched

Sample Thess 15 showing some corrosive penetration through some grain boundaries and along individual grains. Unetched, magnification x 470.



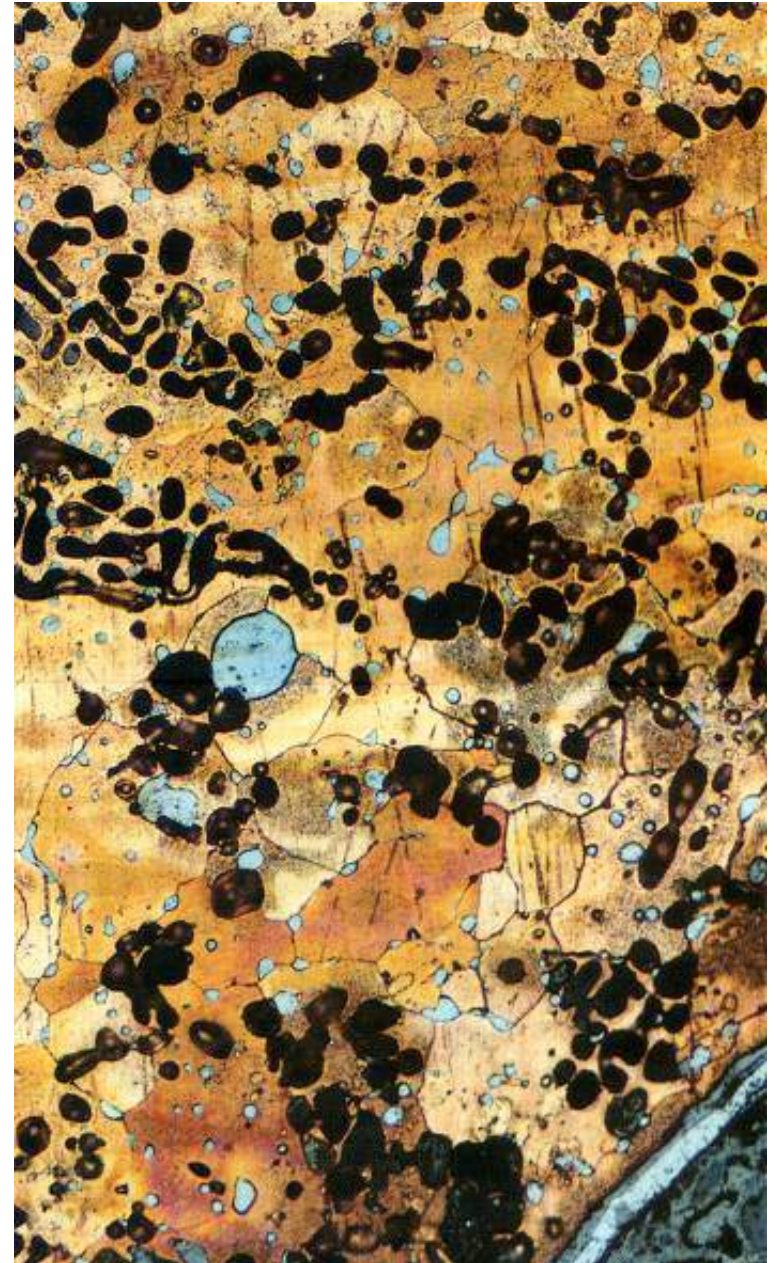
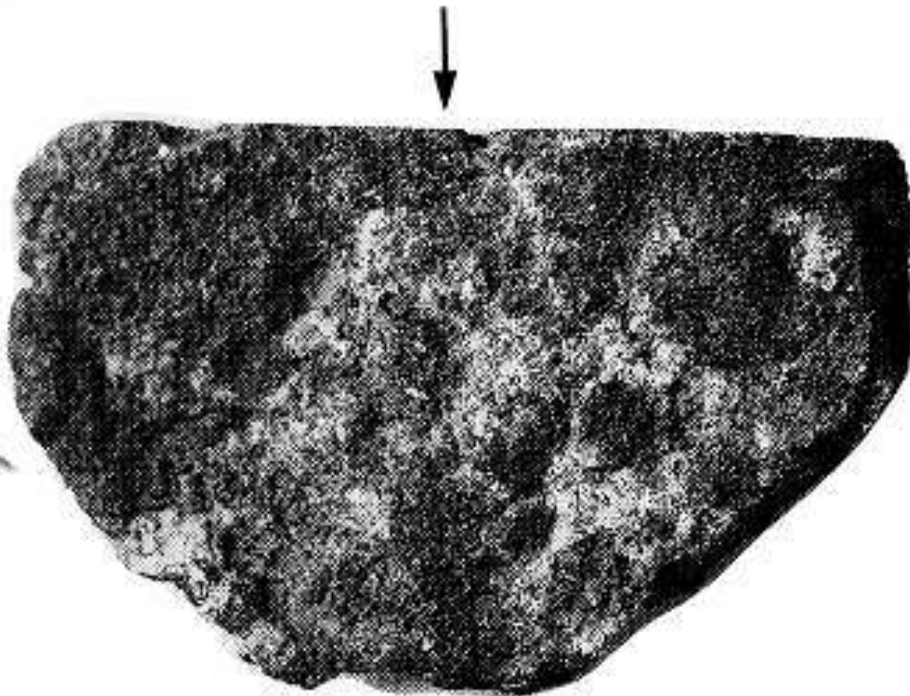
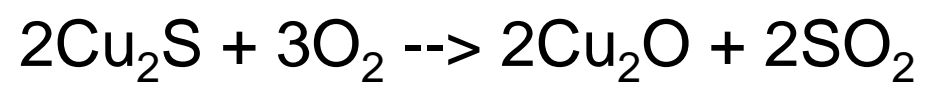
Thessaloniki Sample 14 (b)

Unetched view of part of the surface of Sample 14 showing remarkably slight degree of surface corrosion considering the extraordinary age of these fragments together with oriented scatter of copper oxide inclusions in the sound metal grains. Original Magnification x 100. Final Magnification approximately 400.

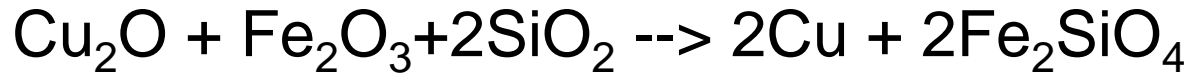
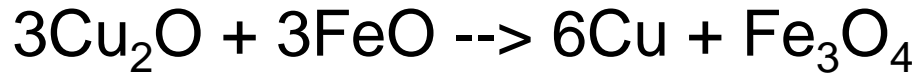


## Processi estrattivi

### SOLFURI residui



### Riduzioni con scoria:

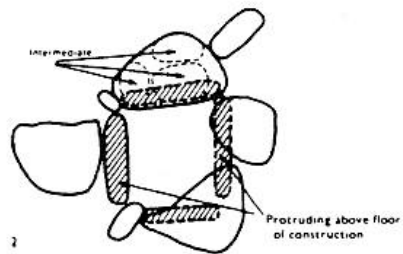
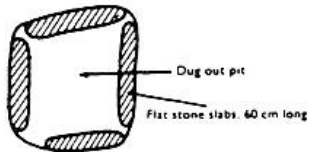


## Scorie

%	Afunfun Niger 800 BC	Feinan Chalcolithic 35-3200 BC	Shiqmim Chalcolithic 35-3200 BC
SiO <sub>2</sub>	49.0	26.2	16.85
TiO <sub>2</sub>	0.6	0.12	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	1.56	2.07
FeO	1.2	5.11	17.84
MnO	0.3	0.14	0.02
MgO	8.9	0.69	1.09
CaO	22.7	1.11	4.84
BaO	-	0.02	-
Cu	5.7	53.50	26.97
K <sub>2</sub> O	1.2	0.21	-
Na <sub>2</sub> O	1.1	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.16	-
Ni	-	0.07	-
Zn	-	0.12	0.02
Pb	-	0.05	0.03
S	-	0.17	-
Sn	-	-	0.02
Total	98.4	89.23	-

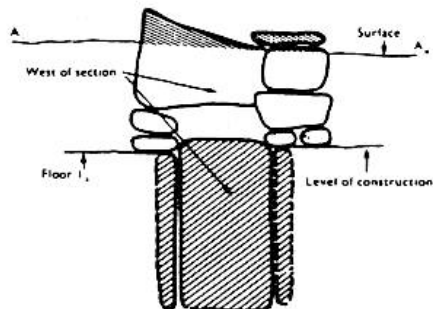
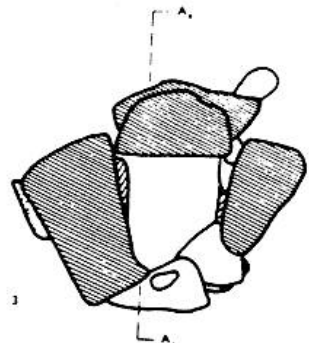
- = not sought

# Estrazione in forno chiuso (non-slag tapping furnace)



-  Partly protruding above surface
-  Level of construction
-  Intermediate layer of stones
-  Build into dug-out pit

SECTION A-A

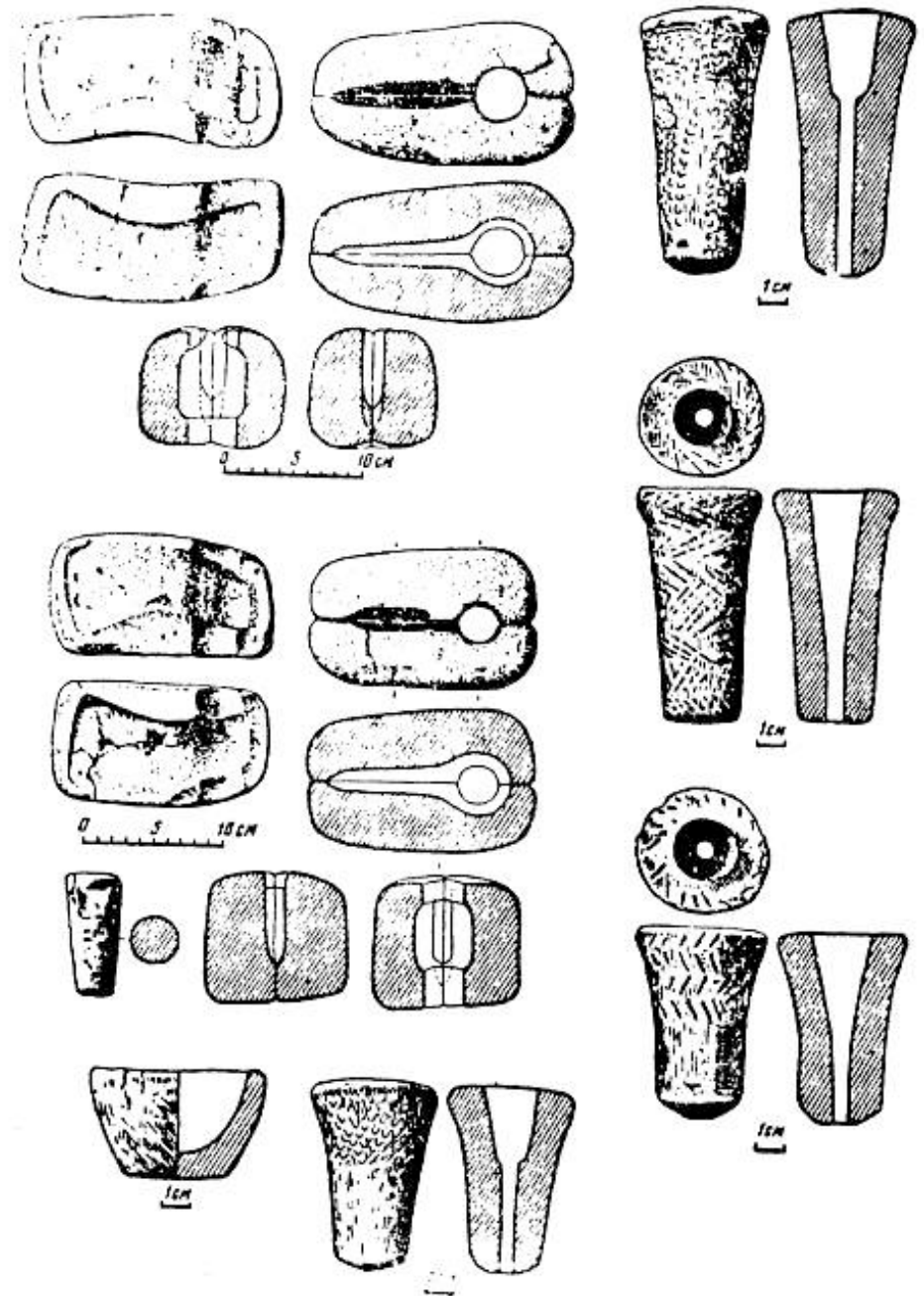
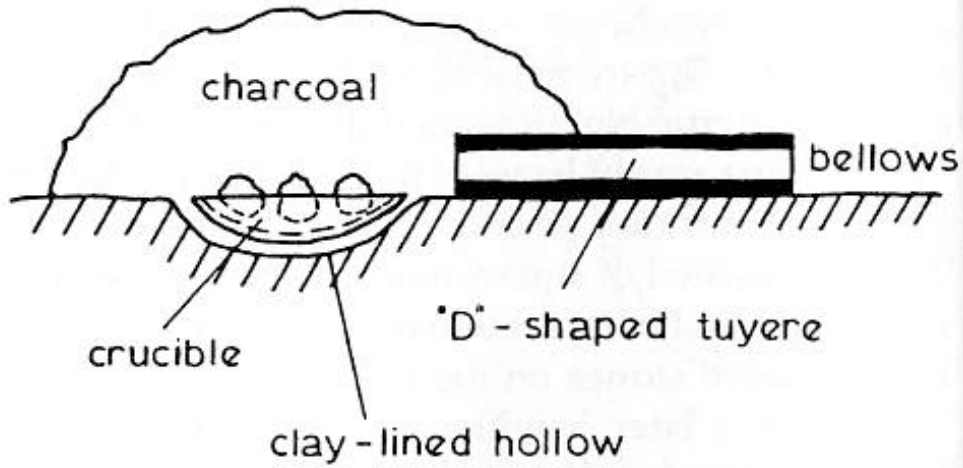


Composi- tion, %	Number 09	72a	58C	64
FeO	22·38	34·91	30·37	43·12
MnO	—	0·80	29·33	0·16
SiO <sub>2</sub>	44·78	36·77	30·11	16·26
CaO	11·42	12·1	12·17	20·80
MgO	2·65	1·42	0·98	0·23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3·93	0·98	—	0·37
Cu	11·1	2·64	0·73	8·36
H <sub>2</sub> O	ND	4·04	ND	ND
Na <sub>2</sub> O	ND	1·36	ND	ND

ND = not determined

— = not detected

# Processi estrattivi

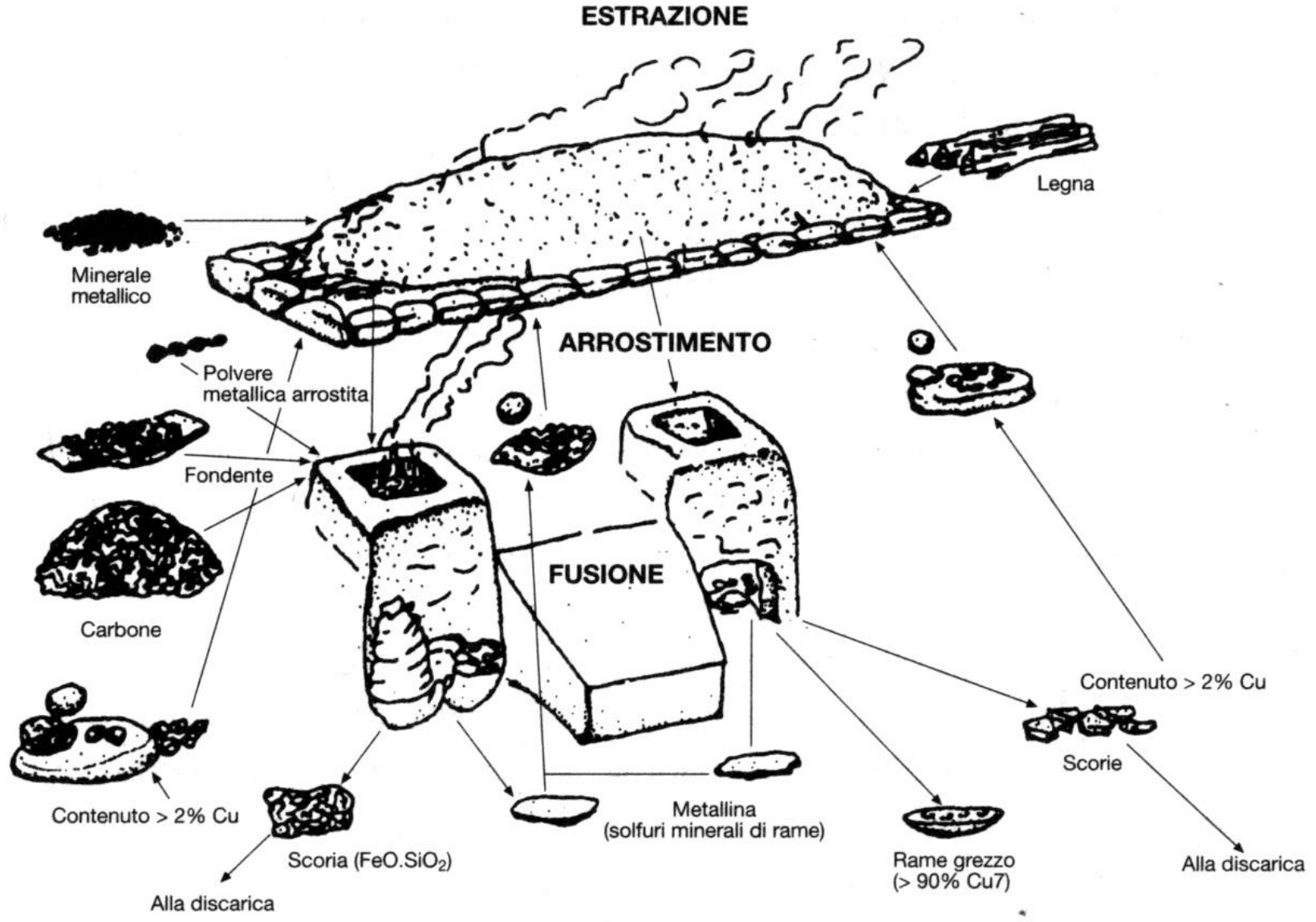
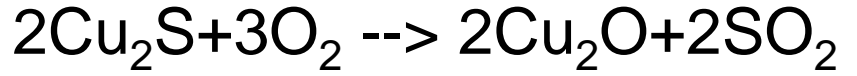
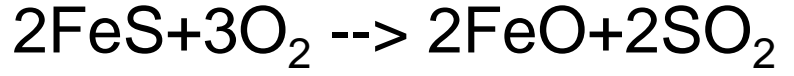


*Ugelli di ventilazione*

Leghe Rame

# Arrostimento

(di solfuri Es.: calcopirite  $FeCuS_2$ )

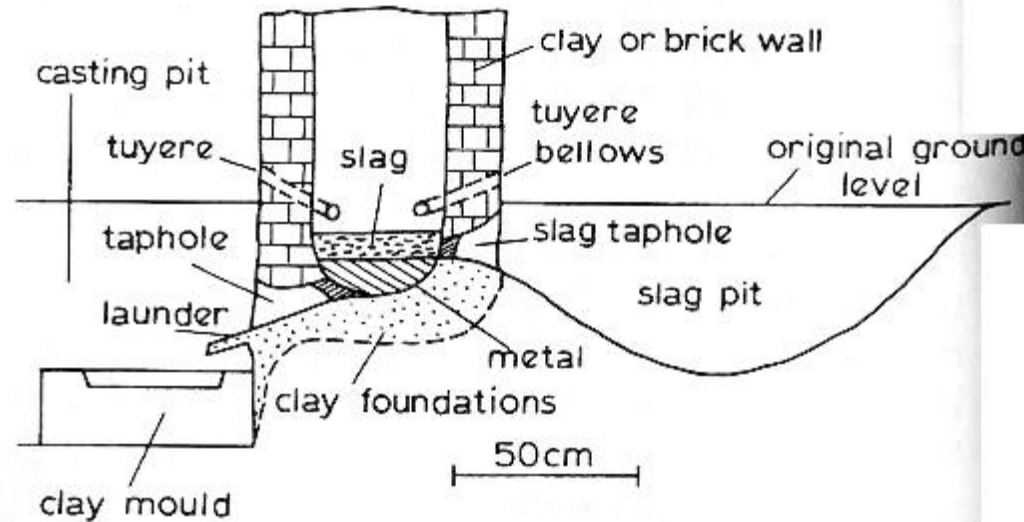
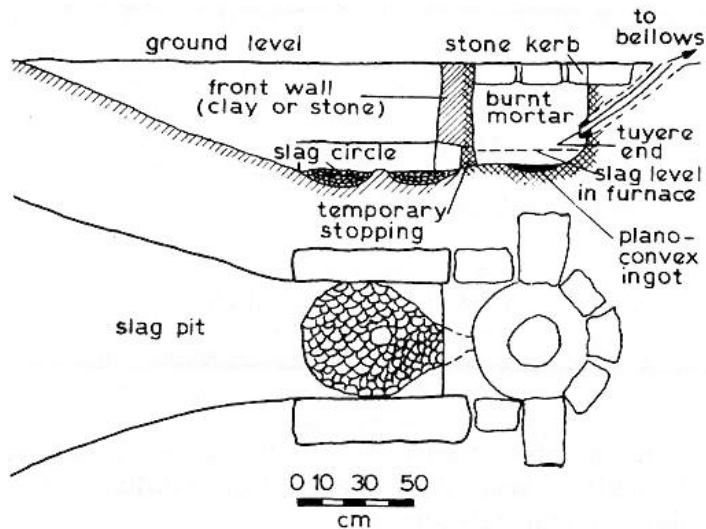




## Processi estrattivi

### Evoluzione (possibile) dei processi estrattivi:

- 1- Estrazione in crogiolo
- 2- Estrazione in forno chiuso (*uso di scorificanti eventualmente presente nelle rocce con Cu*)
- 3- Estrazione in forno aperto (*uso di scorificanti soprattutto a base di ossidi di ferro (e manganese)*)



### Prospettive:

- 1- Estrazione in continua
- 2- Maggiore tolleranza per materie prime, anche non particolarmente pure
- 3- Sviluppo di processi di alligazione --> rame arsenicale, bronzo, ottone,...

### Estrazione in forno aperto (slag tapping furnace)

## Processi estrattivi

### Fattori che possono influire sulla composizione del rame estratto:

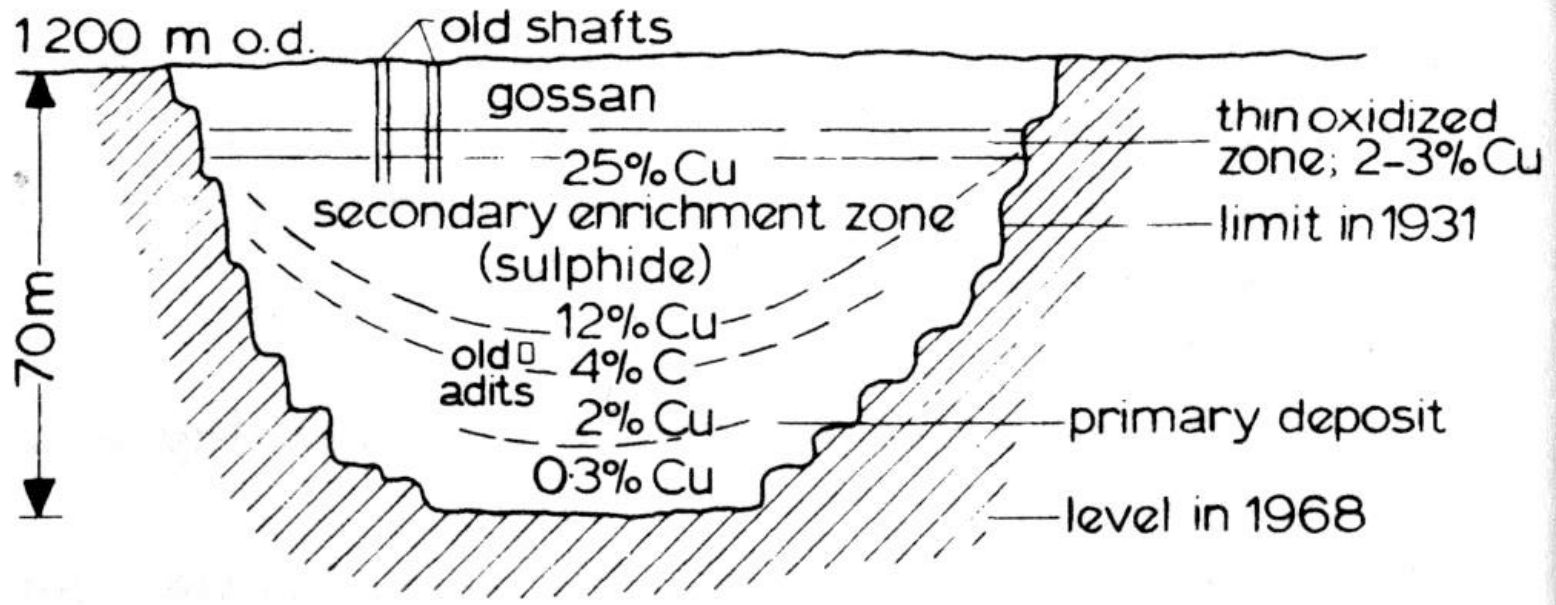
- Variabilità della composizione della materia prima, anche nell'ambito dello stesso sito
- Modifiche composizionali introdotte dall'arricchimento
- Variazione dei rapporti di composizione dovuti al diverso comportamento degli elementi accessori rispetto ad atmosfera di lavoro, temperatura e scorificanti.
- .... In particolare, riduzione della composizione degli elementi volatili (As, S, Sb,...)

---

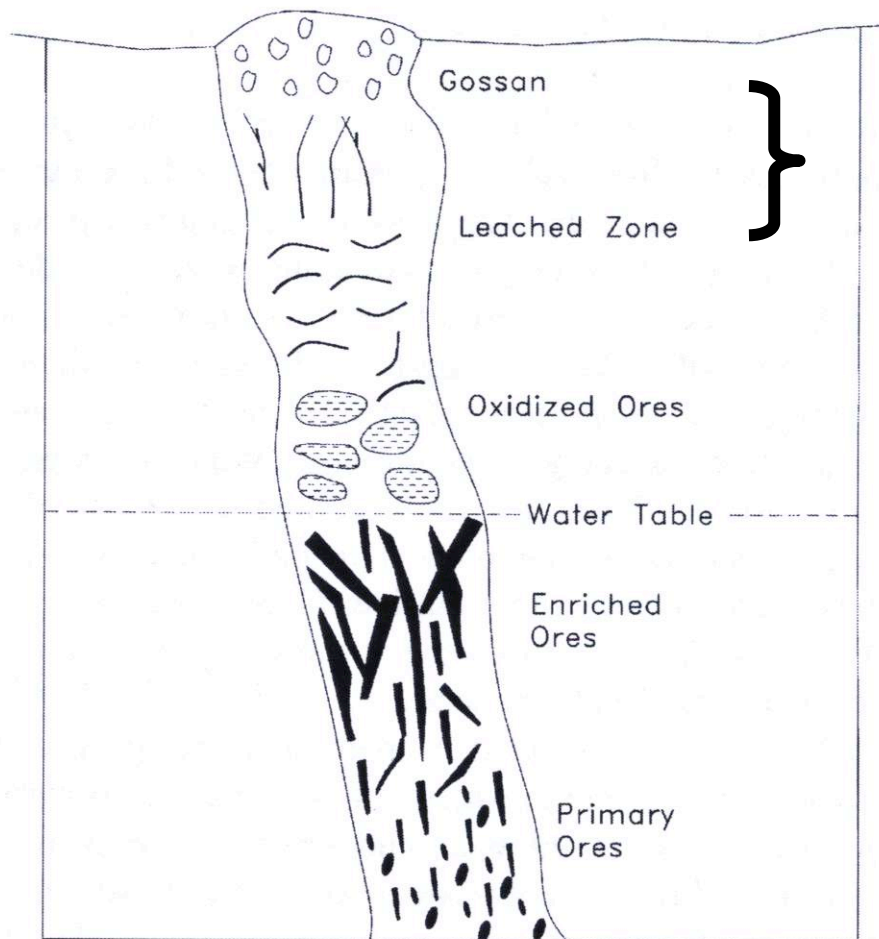
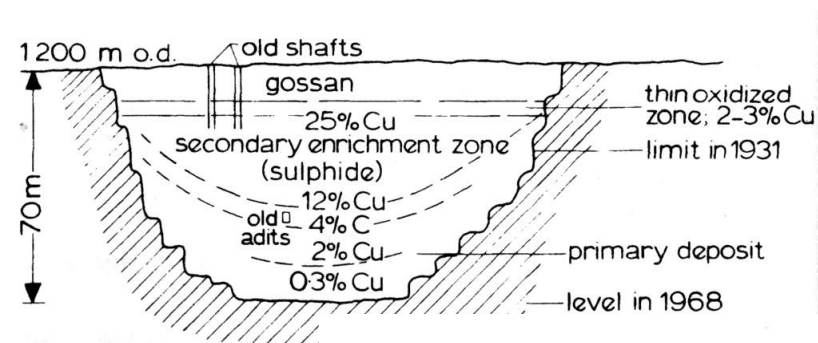
DAL MINERALE CUPRIFERO	<i> fusione </i> →	AL RAME METALLICO
Si conservano, talora arricchiti		<i>Au, Ag</i>
Tendono a venire incorporati nel metallo		<i>As (in condizioni riducenti), Sb, Ni, Pb, Sn, Bi</i>
Possono pervenire al metallo anche dallo scorificante		<i>Fe, Co, Mn</i>
Diminuiscono quantitativamente all'aumentare della temperatura fusoria		<i>Zn, Bi, Sb, Pb</i>
Possono fissarsi alla scoria		<i>Zn, Cr, U, Th, Hg</i>
Possono fissarsi alla scoria nel passaggio da solfuro a metallina		<i>Mn, Zn</i>
Possono venire perduti nel passaggio da solfuro a metallina		<i>As, Sb, Bi, Pb</i>

---

# Processi estrattivi



# Processi estrattivi



1 - Cappellaccio (gossan) - prima zona di ossidazione.

- Ossidi di ferro e di rame (minoritari).
- Altri possibili componenti: metalli nobili; rame nativo.

2 - Zona di ossidazione: Come sopra ma con una minore incidenza del dilavamento del Cu..

3 - Arricchimento di Cu.

- Accumulo di rame e suoi minerali, per dilavamento dalla fascia soprastante.
- Elevate concentrazioni di Cu,
- Concentrazioni significative di minerali contenenti Sb e As.

## Rame arsenicale

### I minerali dell' arsenico:

$\text{FeAsS}$  - arsenopirite

$\text{AsS}$  - realgar

$\text{As}_2\text{S}_3$  - orpimento

$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  - enargite

$(\text{CuFe})_3\text{AsS}_3$  - tennantite

$(\text{CuFeZn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  - fahlertz (tetraedrite)

*arsenopirite*



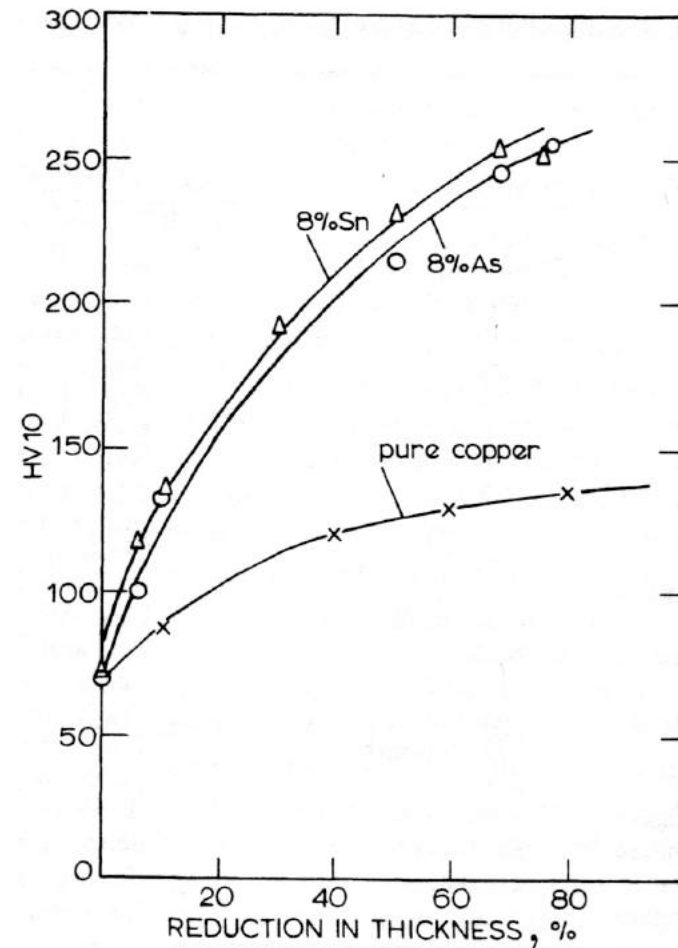
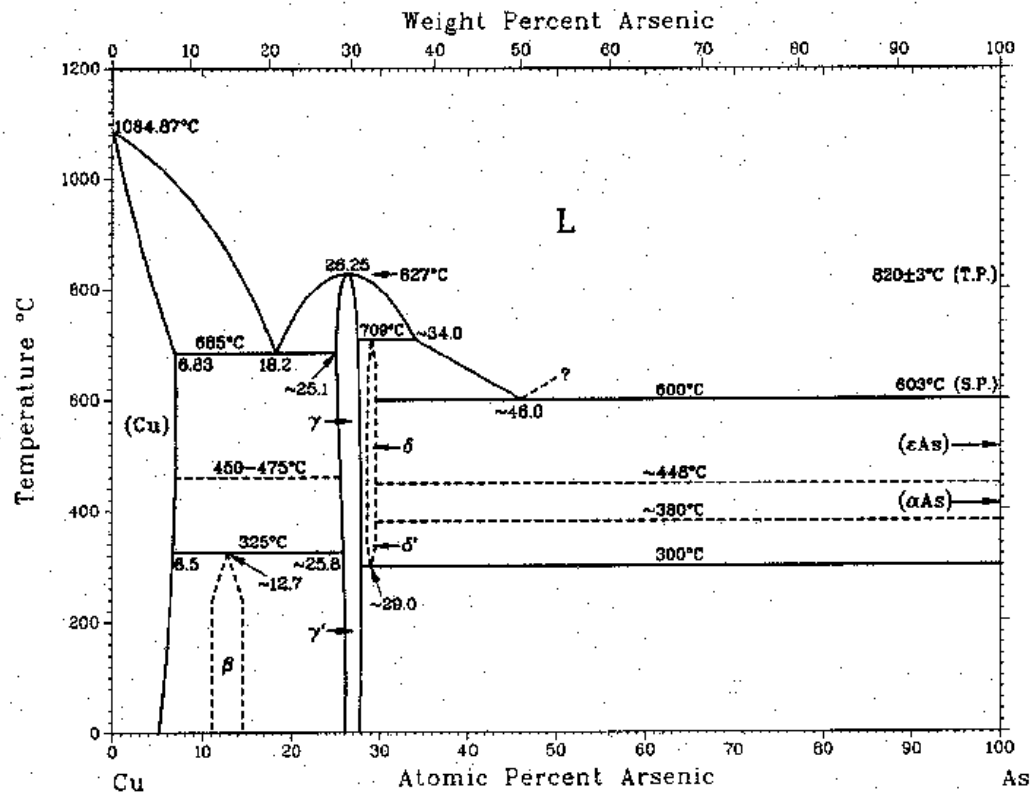
$\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$  - olivenite  
... associata alla malachite

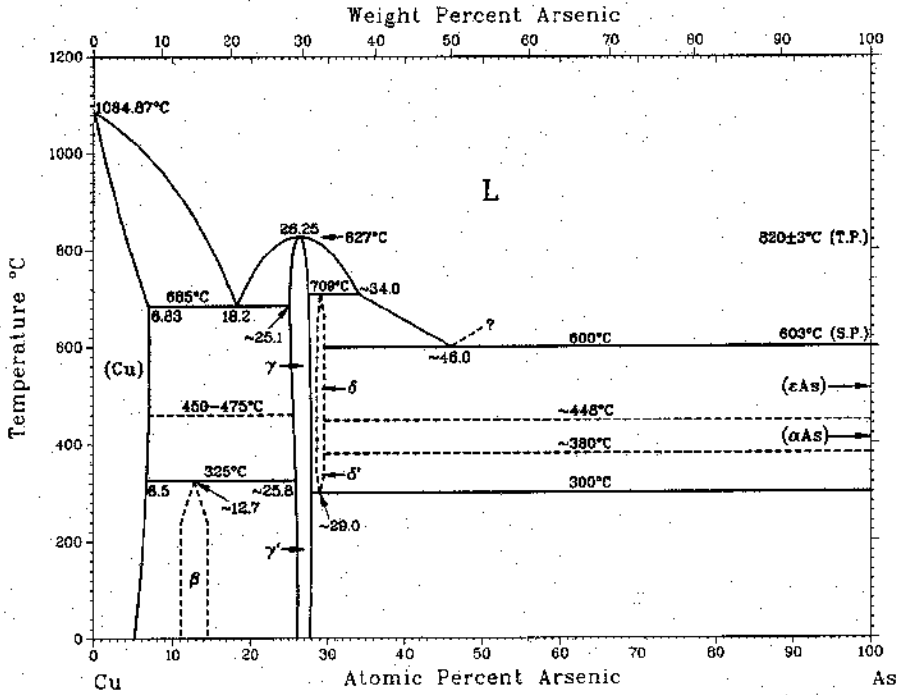


*enargite*

## Miglioramenti introdotti dall'arsenico:

- Migliora la colabilità (riduce la viscosità della lega fusa)
- Aumenta carico di rottura dei prodotti lavorati.
- Lascia immutato l'allungamento a rottura (migliora la lavorabilità)
- Compensa l'effetto infragilente di eventuali impurezze (Sb, S, etc)



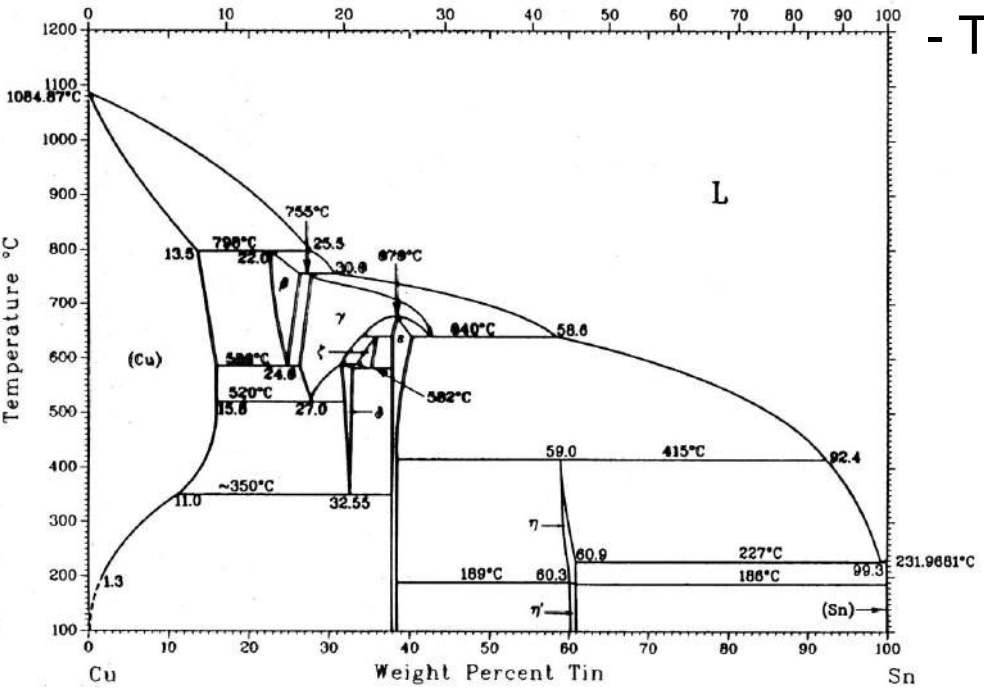


**Possibili motivi della transizione al bronzo:**

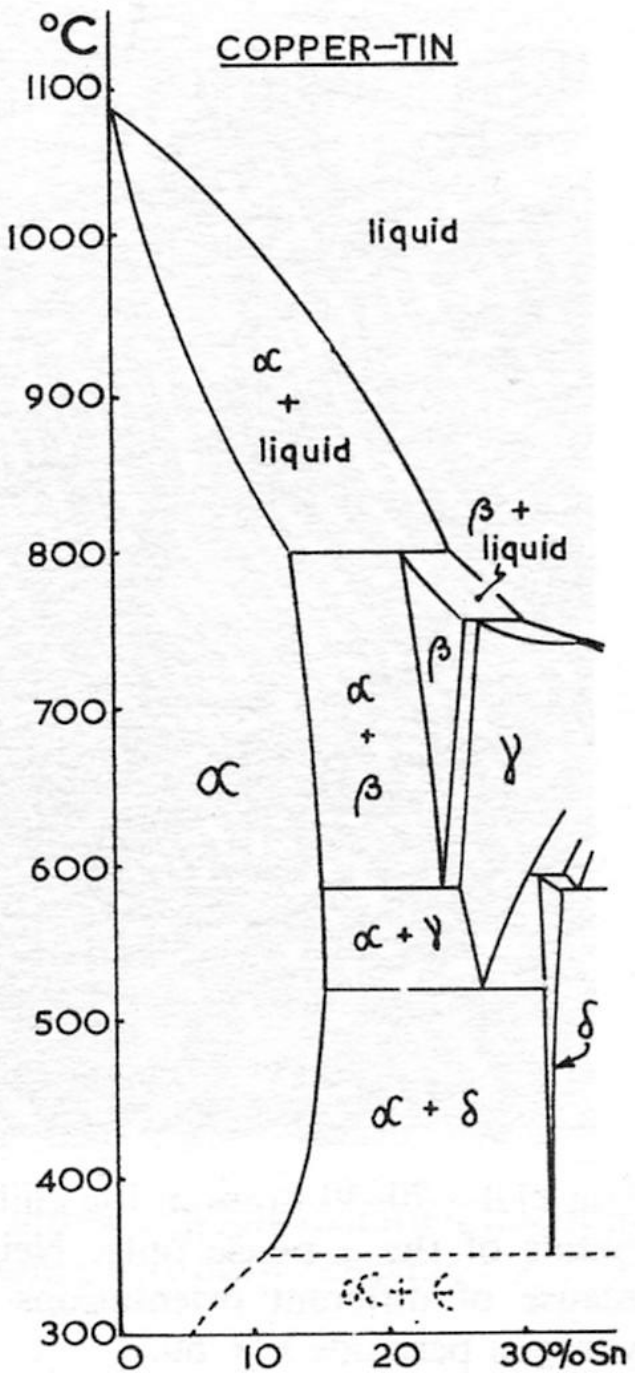
- Miglior controllo composizionale  
 ( $T_{eb} (As) = 613^\circ C$ ;  $T_{eb} (As_2O_3) = 457^\circ C$ )

- Progressiva indisponibilità dell' As

- Tossicità dell' As



# Bronzo



## Materie prime:

Stannite -  $Cu_2FeSnS_4$



Cassiterite -  $SnO_2$



## Processo:

- Estrazione Sn e successiva fusione con Cu
- Fusione diretta di  $SnO_2$  con Cu

## Sistema Cu-Sn:

- Leghe monofasiche conc. di Sn <10%;
- Leghe polifasiche conc. di Sn >10%.



## TAVOLA DELLA COMPOSIZIONE DI DIVERSI OGGETTI STORICI IN BRONZO:

Oggetto:	rame	stagno	zinco	piombo	ferro	argento	nicel	altro
Scultura egiziana	58,6	5,2	22,0	5,1	8,8	-	-	-
Spada micenea	86,4	13,0	-	0,11	0,17	-	0,15	-
Bronzo greco di Corfù	81,5	18,1	-	-	-	-	-	-
Bronzo greco di Cipro	97,2	tracce	-	0,1	1,3	-	-	1,3 arsenico 0,3 oro
Specchio romano	63,4	19,0	-	17,3	-	-	-	-
Scultura romana	80,8	9,4	1,9	7,7	-	-	-	-
Bronzo preistorico della Boemia	79,6	9,3	-	7,7	2,9	-	-	-
Spada preistorica (La Tène)	91,5	6,7	-	0,4	0,2	-	0,24	-
Cannone persiano (1677)	86,1	4,6	-	9,1	-	-	-	0,1 arsenico
Luigi XIV (Keller, 1699)	91,4	1,7	5,5	1,4	-	-	-	-
Fusto di cannone (XIX secolo)	90,0	10,0	-	-	-	-	-	-

Sn <10% circa:

Leghe lavorabili (martellatura)

Sn >13%:

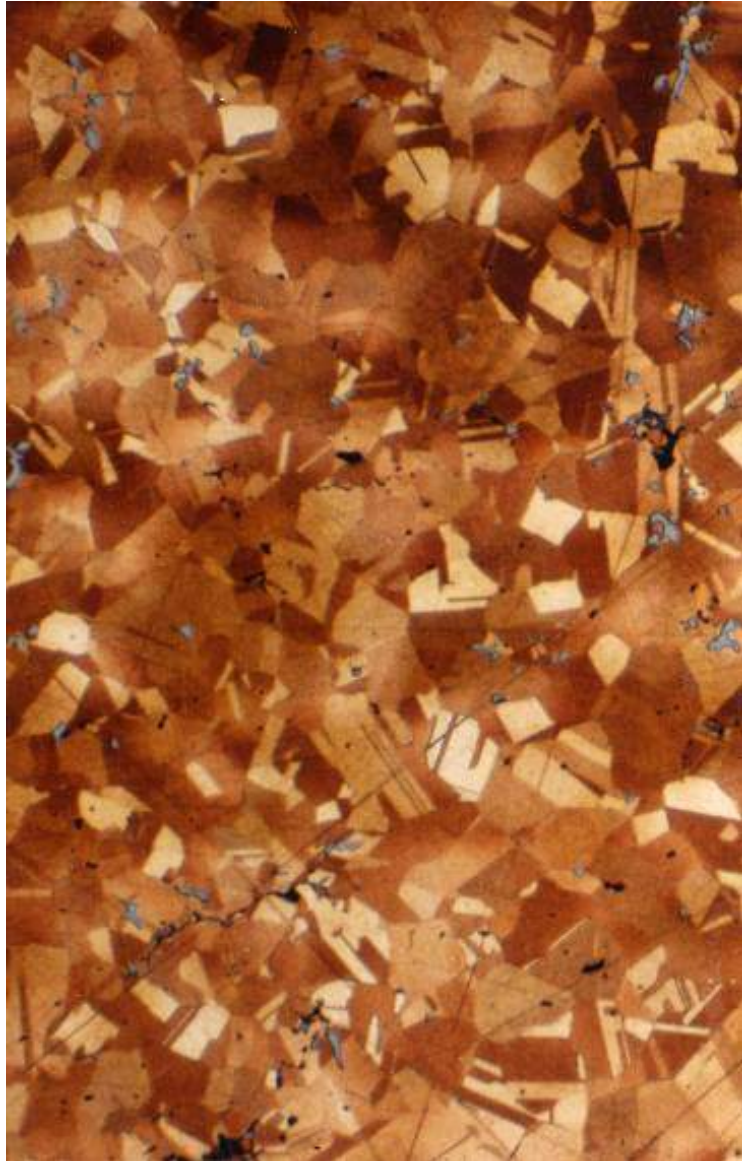
Leghe colabili, giacché fragili

20>Sn >30%:

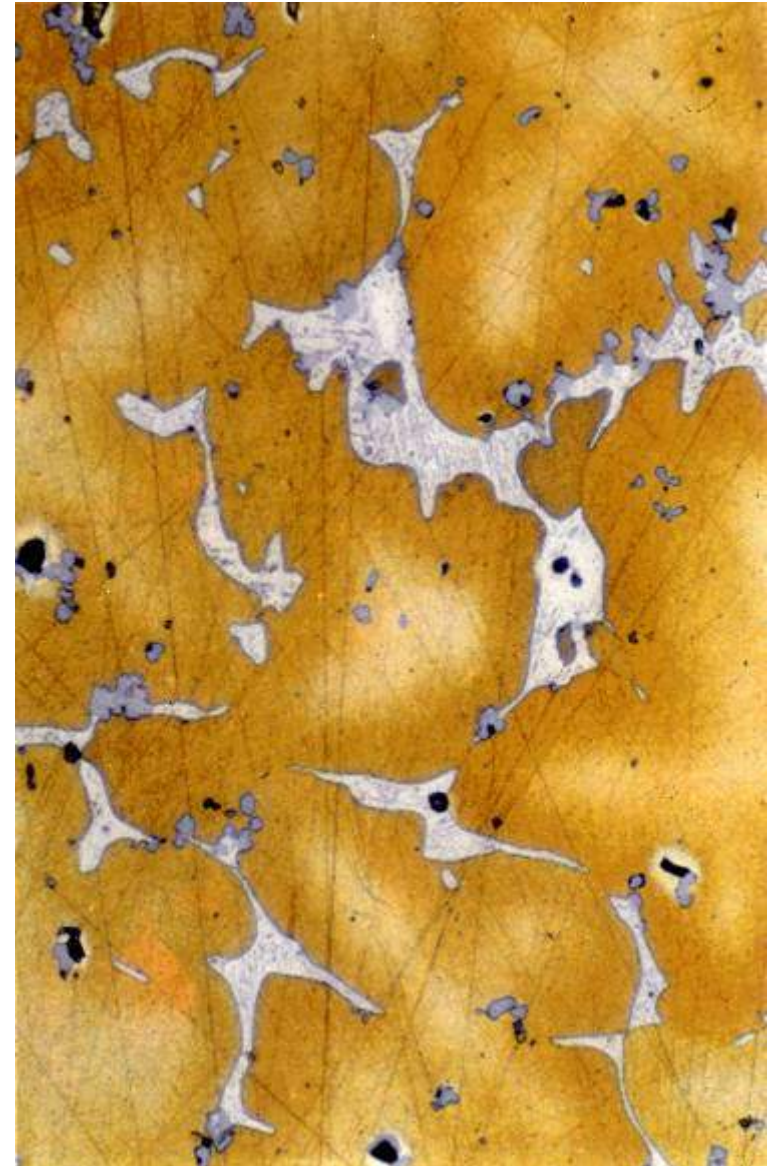
Bronzo bianco

( 25% per campane)

# Bronzo

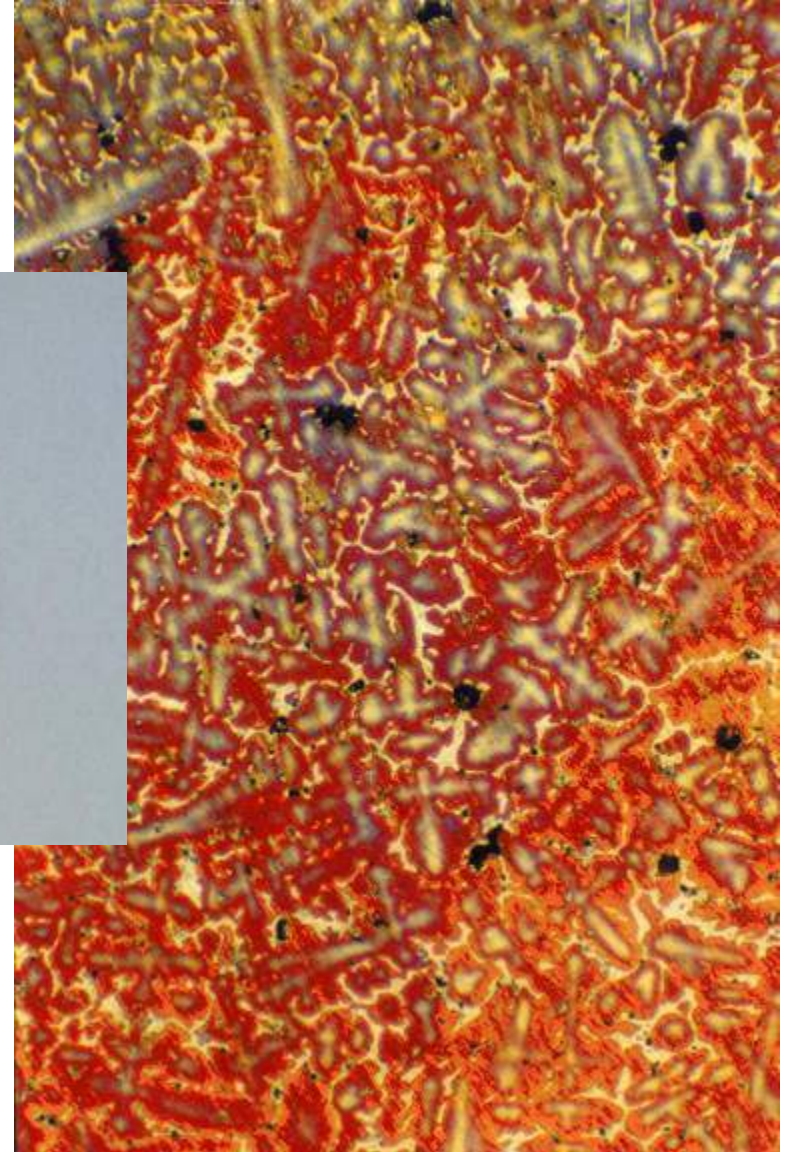


(5% Sn)



(9% Sn)

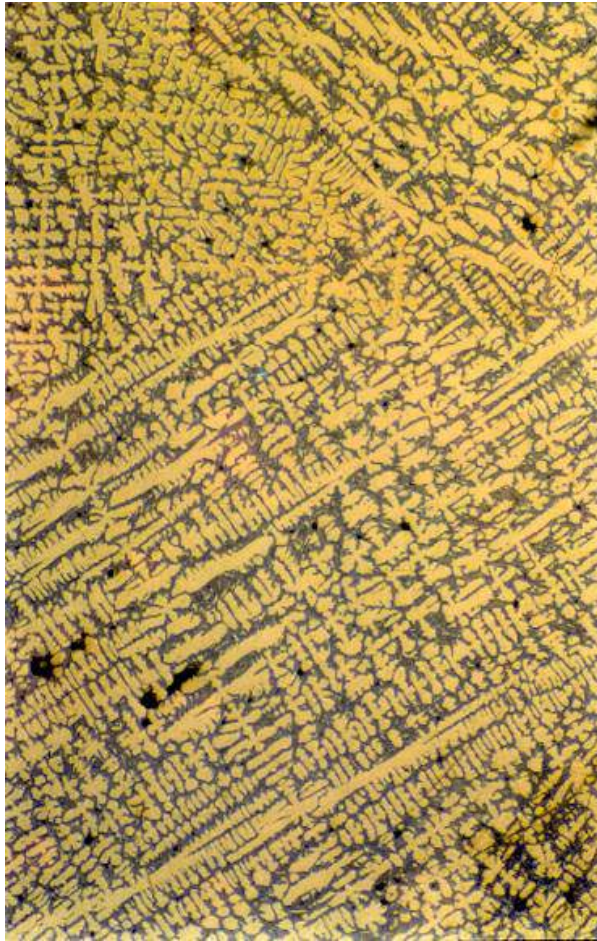
# Bronze Age socketed axes (8-13% Sn)



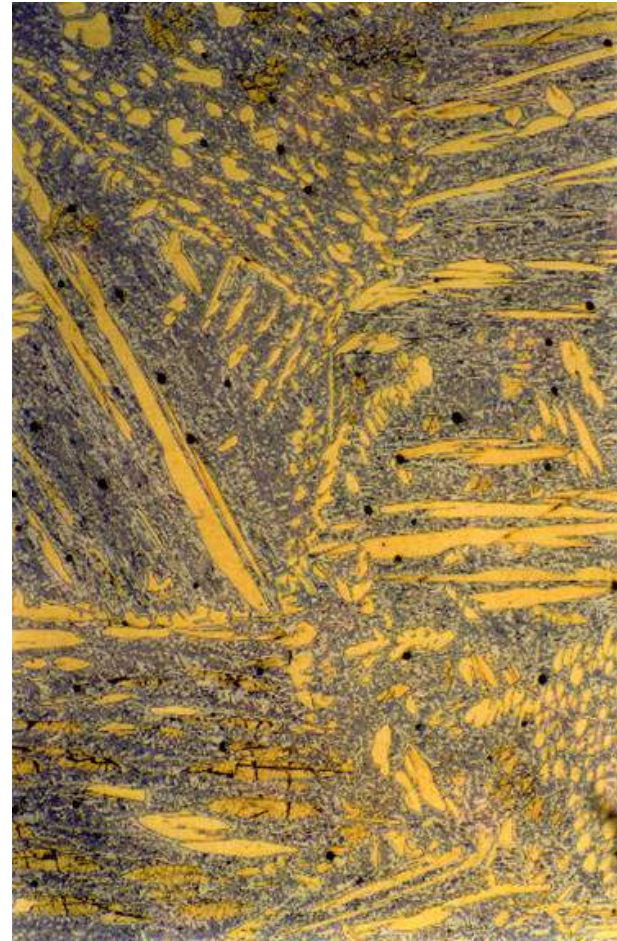
# Bronze for bells (16% Sn)



# Bronzo



(18% Sn)



(25% Sn)

# Bronzo



Specchio cinese – bronzo

475-226 BC

21-28% Sn

# Bronzo



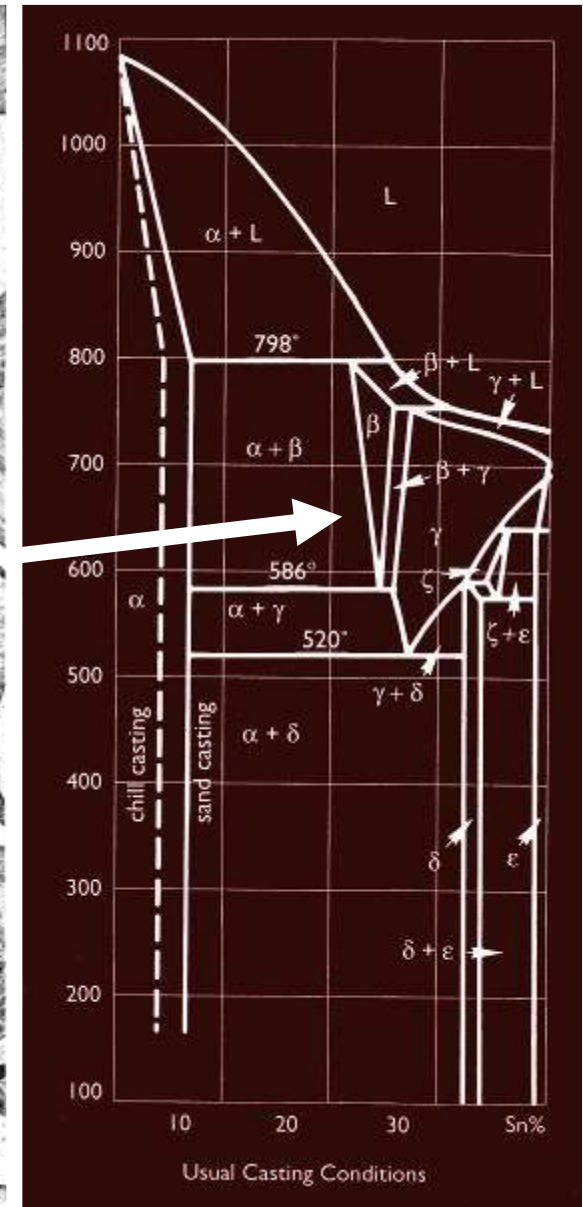
Specchio cinese – bronzo

206 BC – 220 AD



# Bronzo

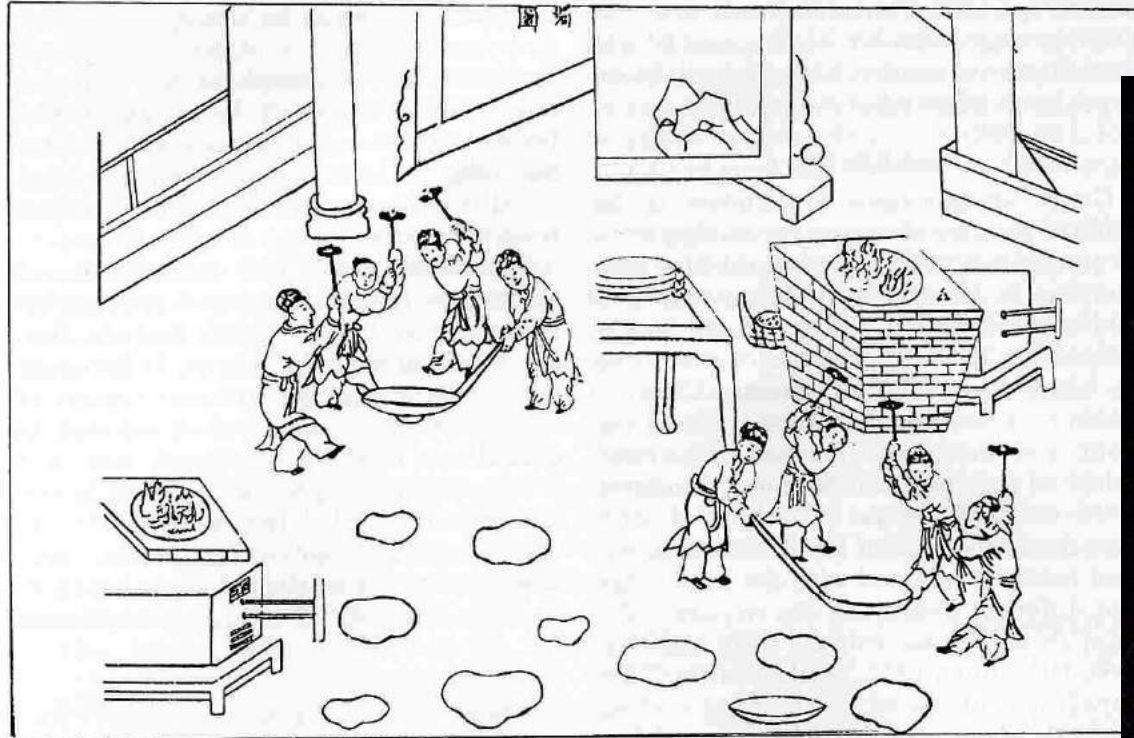
Bronzo temprato ad alto Sn (> 21 %)





# Bronzo

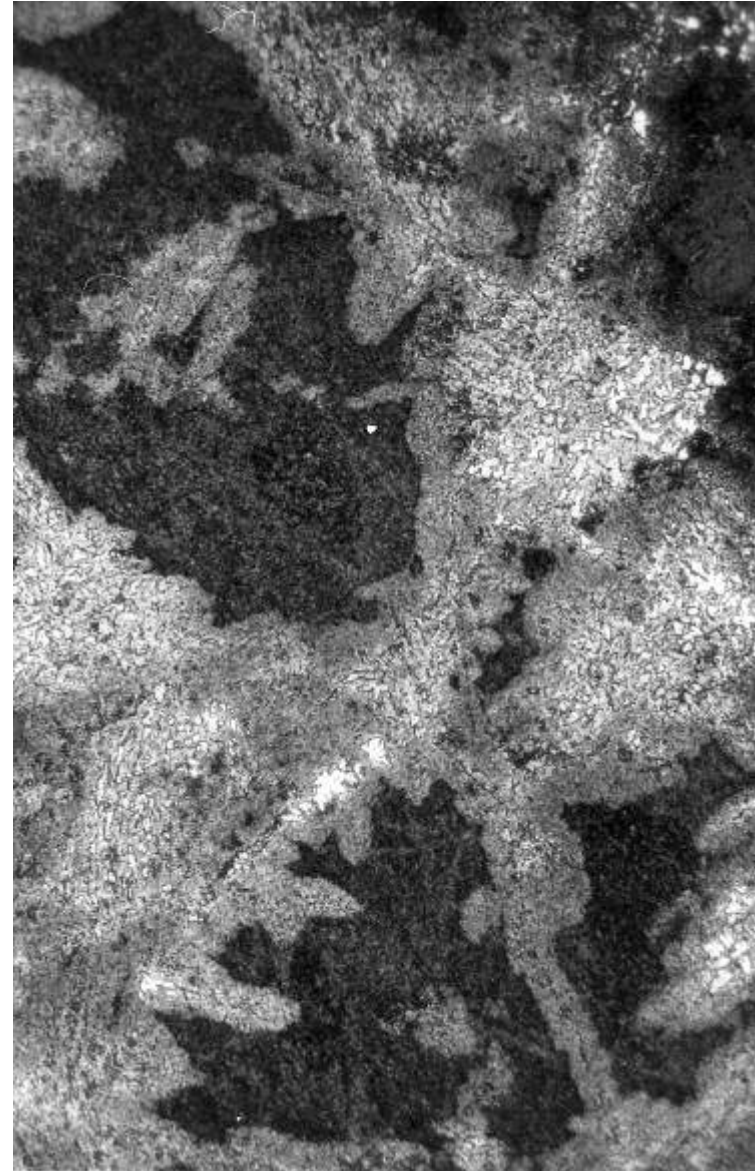
Lavorazione a caldo di bronzi temprati ad alto Sn: gongs



# Bronzo

Bronzo romano ad alto Sn e Pb.

(*leaded bronze*)- 22 %Sn – 8% Pb

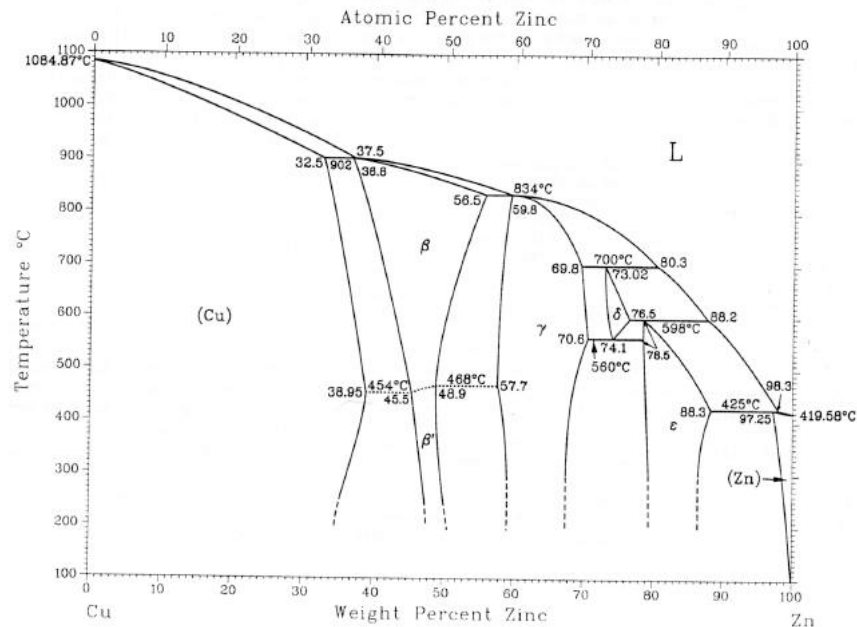


# Bronzo

Bronzo ad alto - 28 %Sn



# Ottone



## Materie prime:

ZnS (blenda o sfalerite)



$Zn_4 Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$   
(calamina o emimorfite)



ZnCO<sub>3</sub> (smithsonite)



ZnO (zincite)



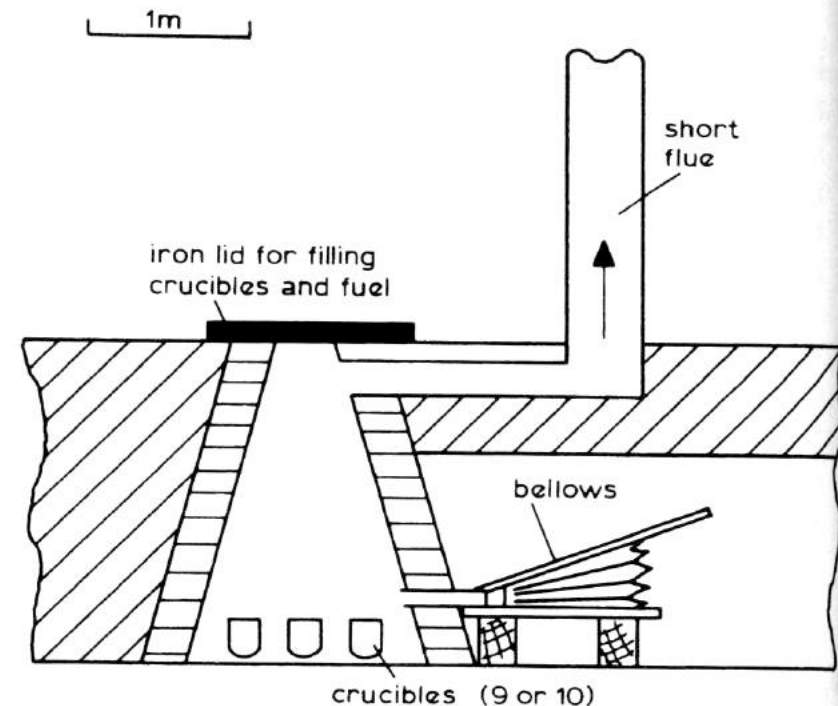
# Ottone

## Processo:

- Problematiche :  $T_f = 419 \text{ °C}$  e  $T_{eb} = 917 \text{ °C}$
- Fusione di Cu e Zn metallici solo a partire dal Medio Evo
- Cementazione :
  - Miscela di frammenti di Cu e  $\text{ZnCO}_3$  + polvere di carbone
  - Riduzione del carbonato e diffusione dello zinco nel rame
  - Formazione della lega.

## Impieghi

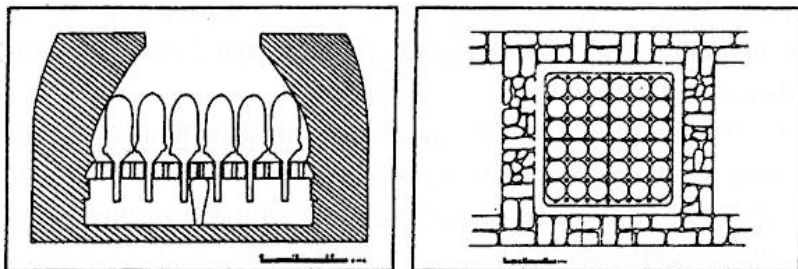
- Fibule e anelli in epoca classica
- Oggettistica di uso comune in epoche recenti
- ...



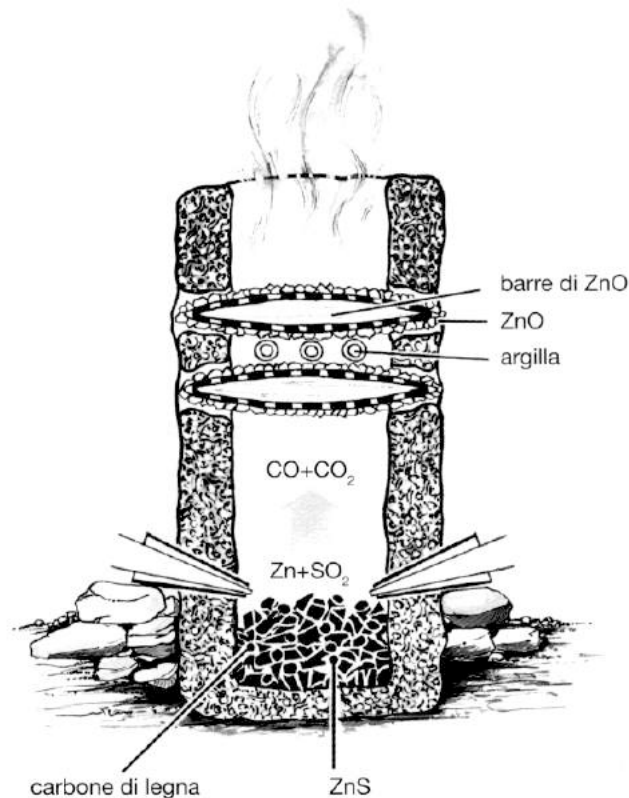
# Ottone



Forno per la distillazione dello zinco - X sec Rajasthan - India

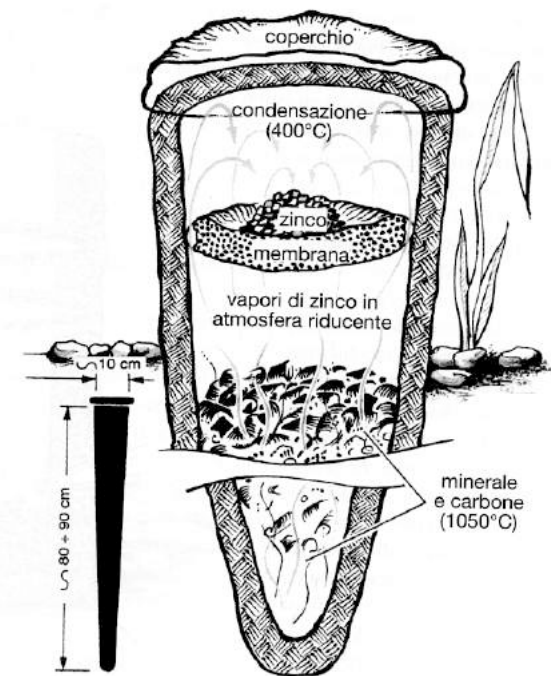


50cm



Forno cinese per la produzione di ossido di zinco (ZnO) Descritto da Marco Polo.

Forno cinese per la distillazione dello zinco usato sino al 19° sec.



# Ottone....oricalco!



Insegna imperiale  
Massenzio - 312 dC

## Il sesterzio



← 29-36 mm →

