

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

- Introduzione
- Il rame e le sue leghe
- Il ferro e gli acciai
- I metalli nobili e altre leghe metalliche

Introduzione

Oro

Argento

Piombo

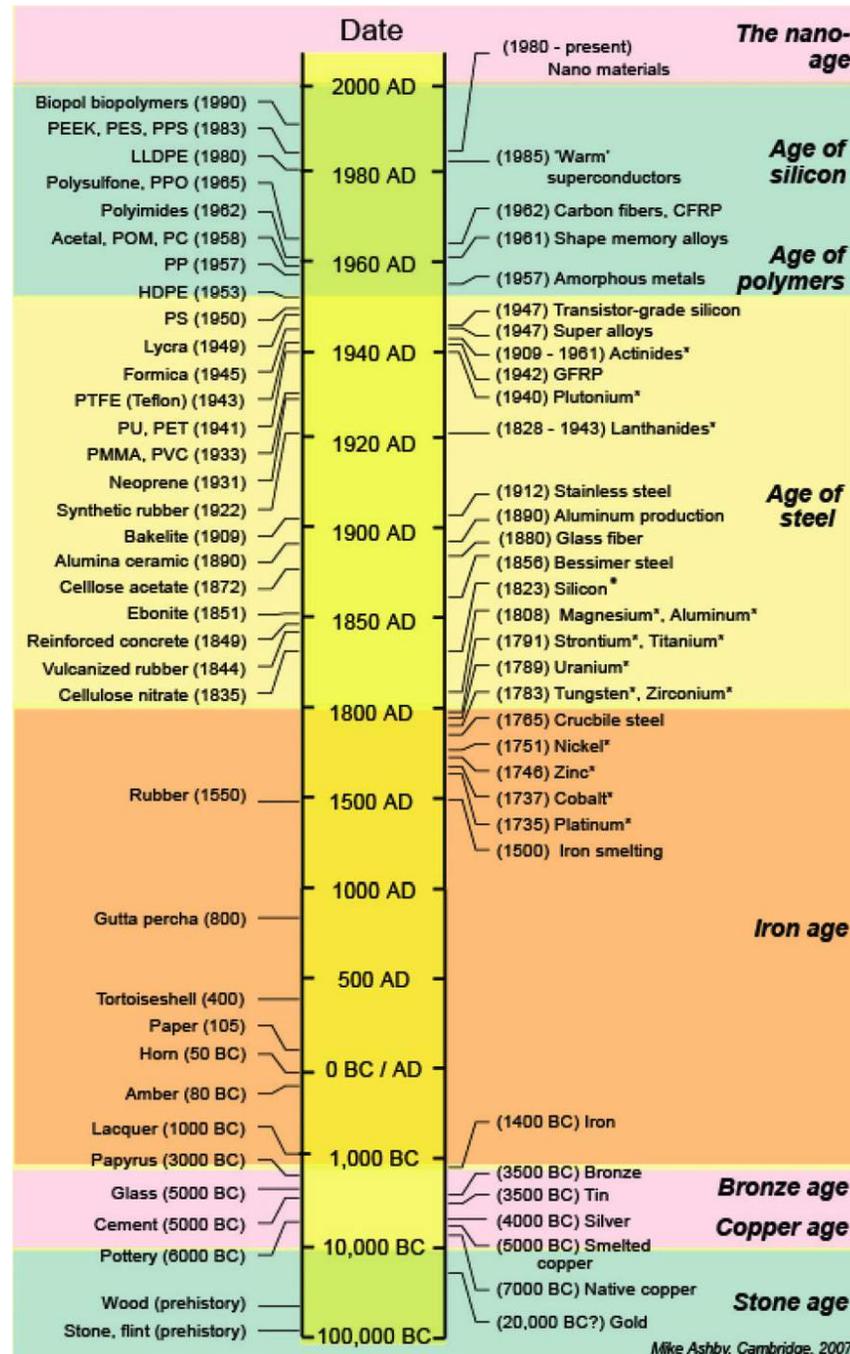
- Tecniche di giunzione e di rivestimento

Saldatura

Doratura

Patinatura

Introduzione

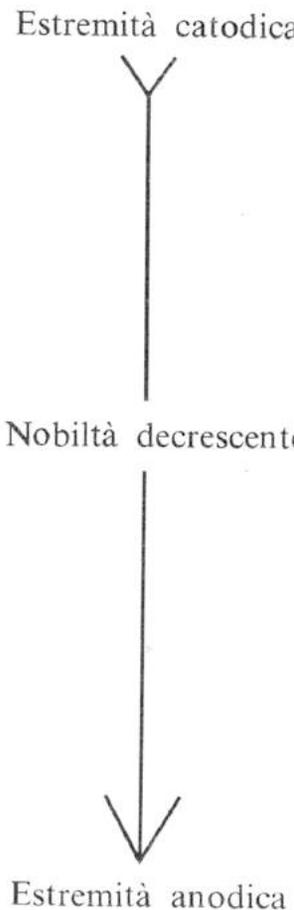


Metalli nobili

Introduzione

- Metalli nobili (oro, palladio, platino.....)

.... Perché?

$Au^{3+} + 3e^- = Au$	<p>Estremità catodica</p>  <p>Nobiltà decrescente</p> <p>Estremità anodica</p>	Platino
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$		•Oro
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$		Acciai inossidabili (passivi)
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$		76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel passivo)
$Ag^+ + e^- = Ag$		Nichel (passivo)
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$		70% Cu-30% Ni
$Cu^+ + e^- = Cu$		70% Ni-30% Cu (Monel)
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$		Bronzi al silicio
$2H + 2e^- = H_2$		Rame
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$		Bronzi all'alluminio
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$		Ottone
$Co^{2+} + 2e^- = Co$		Nichel
$Tl^+ + e^- = Tl$		Bronzo navale
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$		Stagno
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$		Piombo
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$		Ghisa da fonderia
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$		Ferro dolce
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$		Alluminio
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$		Zinco
$Al^{3+} + 3e^- = Al$		Leghe del magnesio
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	Magnesio	
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$		
$Na^+ + e^- = Na$		
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$		
$K^+ + e^- = K$		
$Li^+ + e^- = Li$		

Oro

Giacimenti primari (o epigenetici):

- Il metallo presente in questi giacimenti precipitò da acque idrotermiche.
- Trattasi dei tipici “filoni”, formati in tempi successivi rispetto alla matrice rocciosa tipicamente a base di quarzo o carbonatica (calcite/dolomite)



Giacimenti secondari (o singenetici):

- Costituiti da depositi alluvionali nei quali coesistono, essendosi formati contestualmente, sia frammenti della matrice rocciosa sia grani di metallo.

Oro



Separazione dell' oro tramite lavaggio (Agricola 1556)



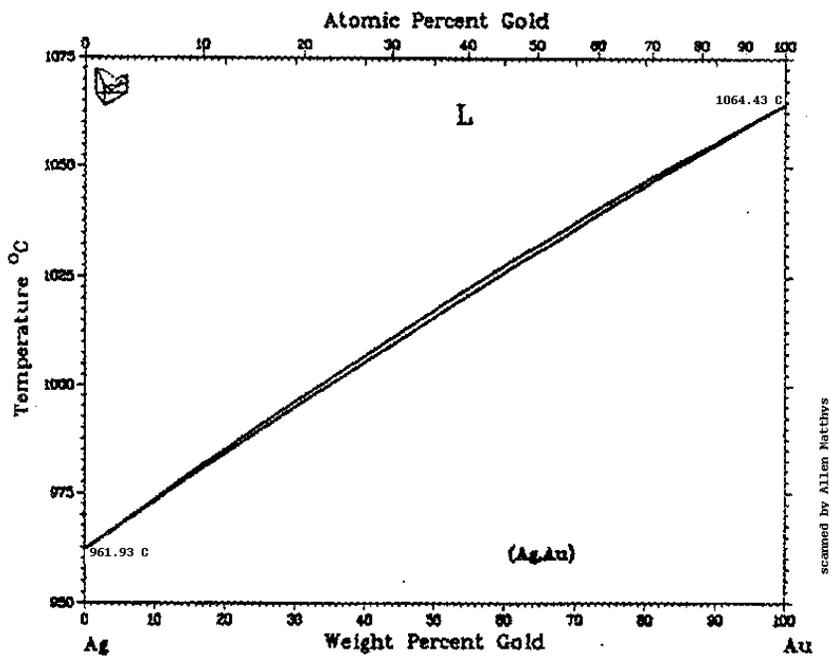
Pepita di Pt

Oro

Raffinazione dell' oro

Scopo:

Separare l' oro dall' argento con il quale si trova spesso legato...



Elettro: lega Au-Ag con Ag > 20%

Metalli nobili

Oro

Procedura (di cementazione):

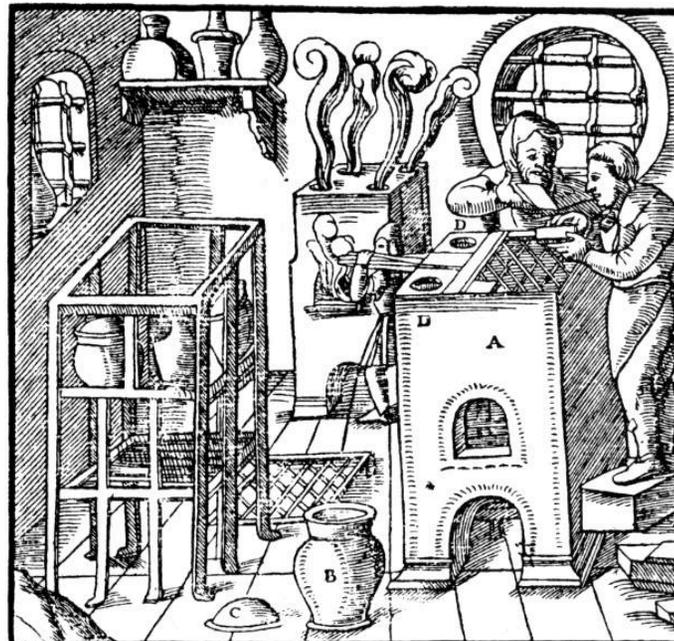
Vaso di terracotta con strati alternati di :

- NaCl e polvere di terracotta (*cemento*)
- grani di oro, oggetti (monete) di elettro....

Posto per vari giorni in un forno che favorisca la reazione:



Lavaggio dell'oro "raffinato" dai residui di AgCl e *cemento*



Oro

Titolo e carato:

Titolo: Concentrazione di oro presente in lega.

Carato: 1 carato= 0.0416g di Au in lega, cioè 41.6 millesimi di grammo

Es.: Au a 18 carati -> $41.6 \times 18 = 748.8$ millesimi, quindi è un “oro”

in cui sono presenti 750 parti di Au e 250 di elementi in lega (Cu, Ag, etc)

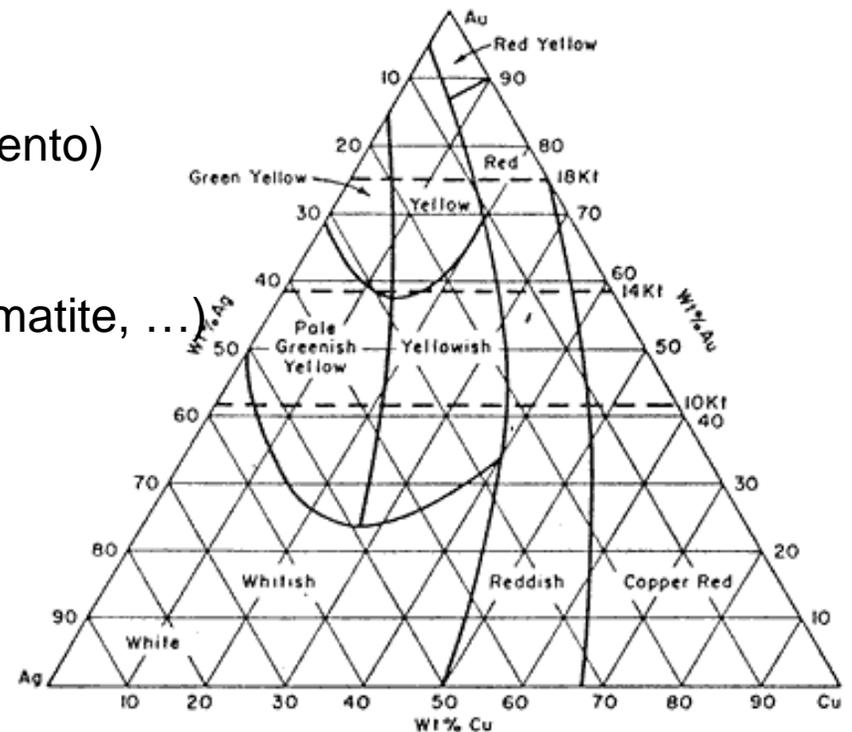
Alligazione:

Migliorare proprietà meccaniche (rame)

Ridurre temperatura di fusione (con rame e argento)

Ridurre il valore (svilimento)

Colorazioni diverse (con rame, argento, ferro/ematite, ...)



Argento



Ag nativo su calcite

Minerali argentiferi:

Solfuri e Cloruri:

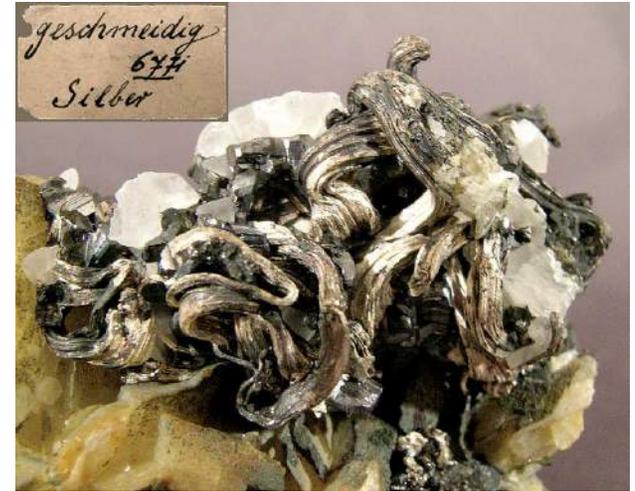
Clorargirite (AgCl);

Argentite (Ag_2S);

Pirargirite (Ag_3SbS_3),

Proustite (Ag_3AsS_3);

Stefanite (Ag_5SbS_4)



Ag-Stefanite_calcite



Galena

Minerali piombiferi:

Cerussite (PbCO_3);

Anglesite (PbSO_4);

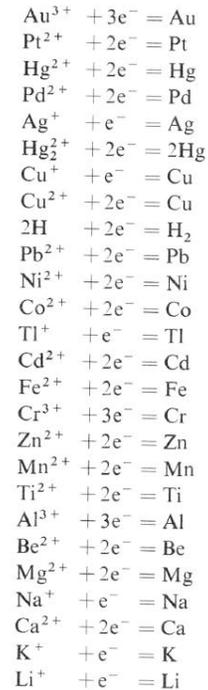
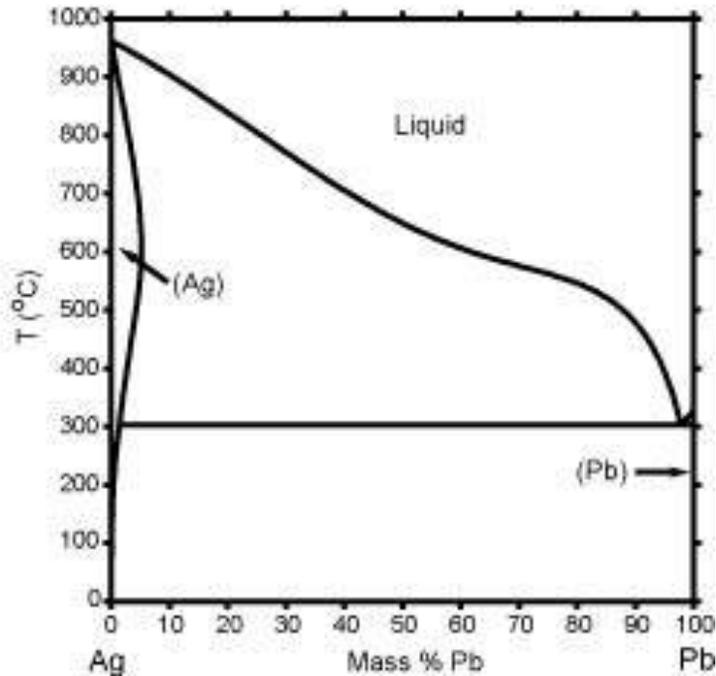
Galena (PbS)



Cerussite

Metalli nobili

Argento



Estremità catodica

Nobiltà decrescente

Estremità anodica

Platino
 Oro
 Acciai inossidabili (passivi)
 76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel passivo)
 Nichel (passivo)
 70% Cu-30% Ni
 70% Ni-30% Cu (Monel)
 Bronzi al silicio
 Rame
 Bronzi all'alluminio
 Ottone
 Nichel
 Bronzo navale
 Stagno
 Piombo
 Ghisa da fonderia
 Ferro dolce
 Alluminio
 Zinco
 Leghe del magnesio
 Magnesio

Coppellazione del piombo argentifero:

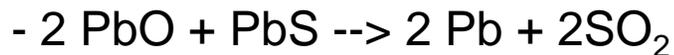
- 1- $\text{PbS-Ag} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb(Ag)} + \text{SO}_2$ a T 950-1200°C, atmosfera con difetto di ossigeno.
- 2- $\text{Pb(Ag)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{Ag} + \text{SO}_2$ a T 1000°C, atmosfera con eccesso di ossigeno

Argento-Piombo

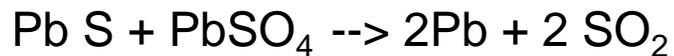
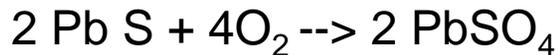
Identificazione della diverse tipologie di Ag:

- Nativo : purezza >99%
- Non coppellato: basse concentrazioni di Cu e Bi. Significative concentrazioni di Au (fino a 0.5%)
- Coppellato: concentrazioni di piombo anche elevate $0.05 < \text{Pb \%} < 2.5\%$

Estrazione del Pb:

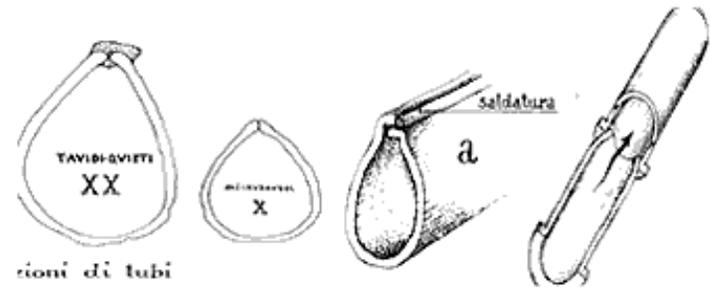


Reazioni alternative:

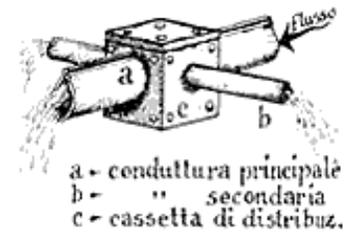


Piombo

Metallurgia del Pb:



zioni di tubi
a - cilindro b - lastra di piombo



a - condotta principale
b - " " secondaria
c - cassetta di distribuz.

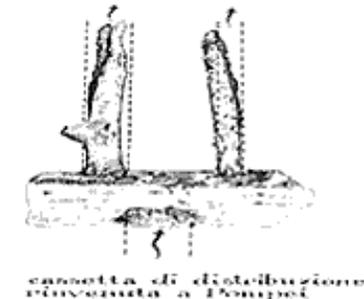


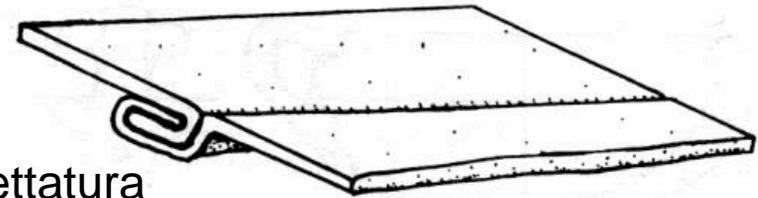
tavola IXa esempi di tubazioni in piombo per la distribuzione idrica



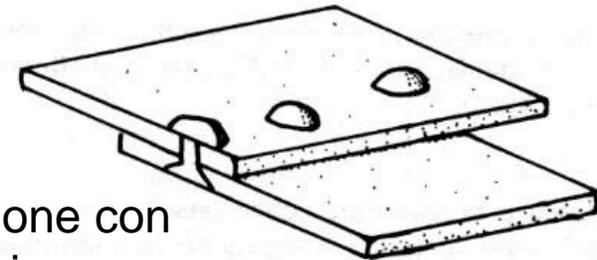
Saldatura

Giunzione meccanica:

- Rivettatura
- Giunzione a ribattini



Rivettatura



Giunzione con
ribattini

-“Saldatura”:

- Brasatura:

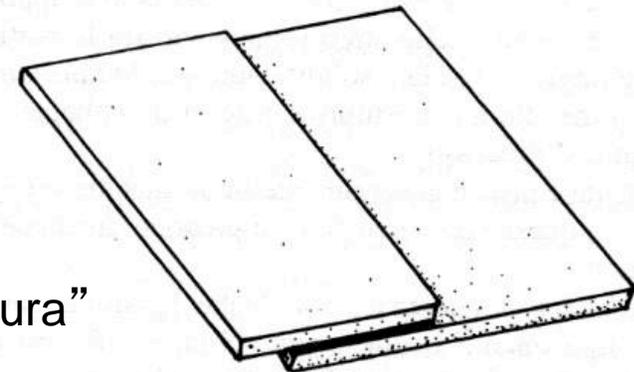
- lega d'apporto fonde
- substrati non fondono

$T_{\text{liquido}} < 450^{\circ}\text{C}$ - B. Dolce

$T_{\text{liquido}} > 450^{\circ}\text{C}$ - B. Forte

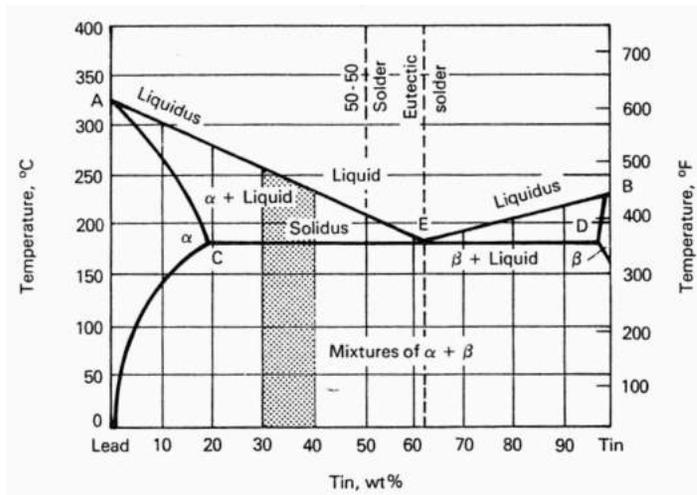
- Saldatura:

- Fondono anche i substrati
- Anche senza lega di apporto (S. autogena)



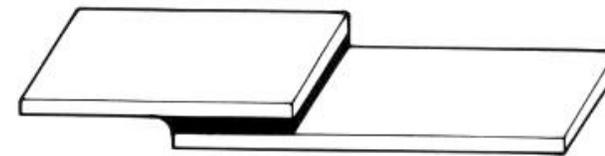
“Saldatura”

Saldatura

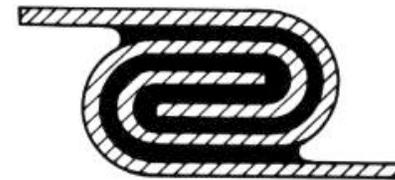


Tertiarium

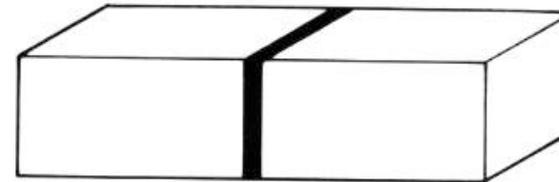
Brazing filler-metal groups	Joining temperature	
	°C	°F
Ni, Co, and Pd alloys	≥ 1100	≥ 2012
Cu, Ni, and Au alloys	≥ 1100	≥ 2012
Cu-Zn, Cu-Sn, Ni-P, Ni-Cr-P, Pd-Ag-Cu	≥ 900	≥ 1652
Cu-P, Cu-Ag-P	600–800	1112–1472
Ag-Cu-Zn, Ag-Cu-Zn-Cd	600–800	1112–1472
Al-Si	580–600	1076–1112
Mg-Al-Zn	585–615	1085–1139



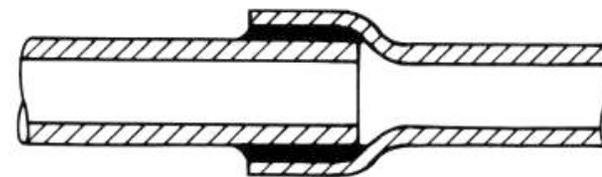
(a)



(b)



(c)



(d)

■ Solder

Giunzione

Doratura

Sul marmo e sugli altri materiali che non possono essere portati al calor bianco, l'oro si applica col bianco d'uovo; sul legno con la colla... Il modo regolare di dorare il rame era mediante l'argento vivo...

Plinio, Storia naturale



Doratura



Papiro funerario con residui di decorazione a foglia d'oro (14° sec a.C.)

Statuetta in argento con doratura a foglia d'oro (5° sec a.C.)



Statuetta in bronzo (egizia) e foglia in rame (greca) con doratura a foglia d'oro (metà I millennio a.C.)

Rivestimenti

Doratura

Doratura con mercurio (fire gilding):

3° sec a.C. in Cina

1° sec a.C. in Europa

Amalgama:

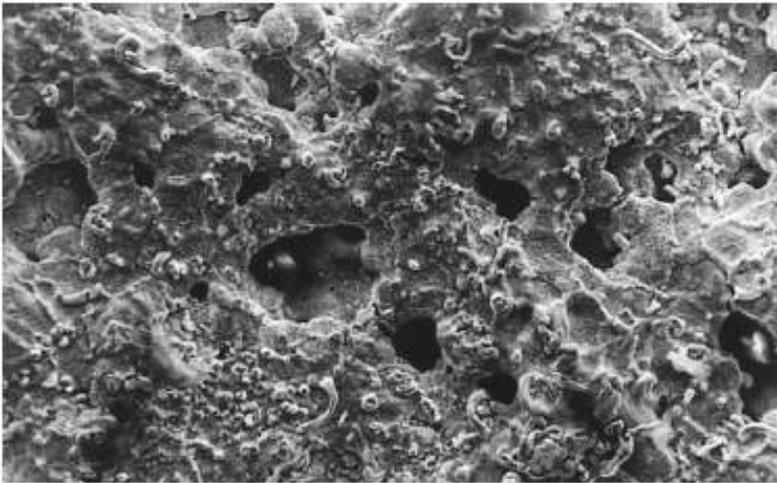
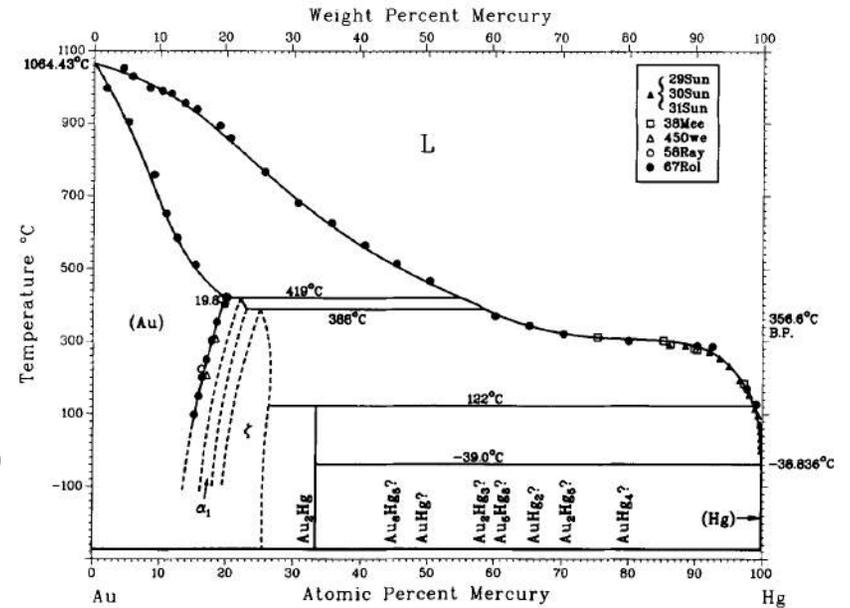
lega Hg (80-90%) -Au (20-10%)



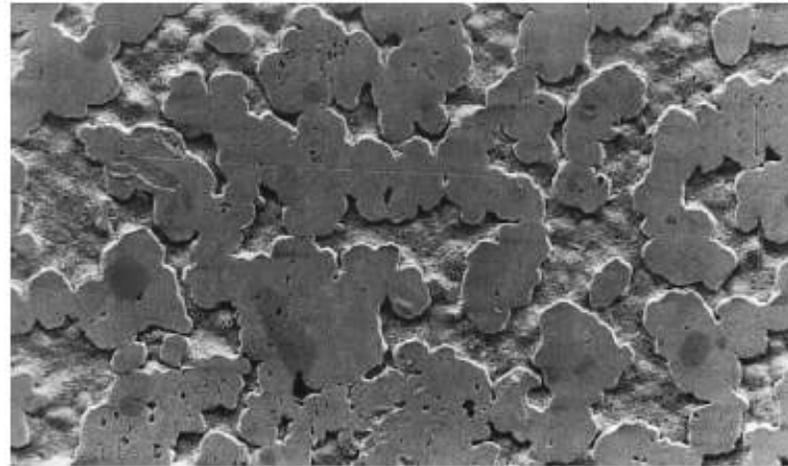
Doratura

Doratura con mercurio – fasi principali

- Pulitura del substrato
- Applicazione di uno strato di amalgama
- Riscaldamento a 250-300°C
- Formazione di strato granulare -> opaco
- Lucidatura -> spessore 2-10 micrometri



20 μm



20 μm Rivestimenti

Doratura

Doratura con mercurio – *alternativa*

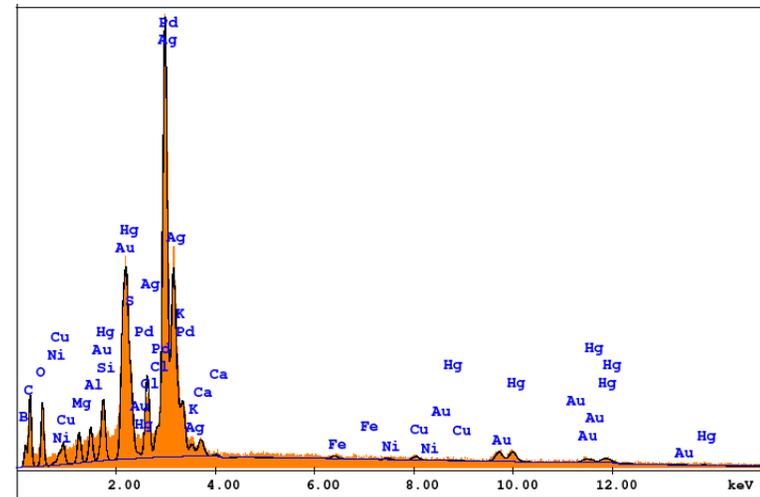
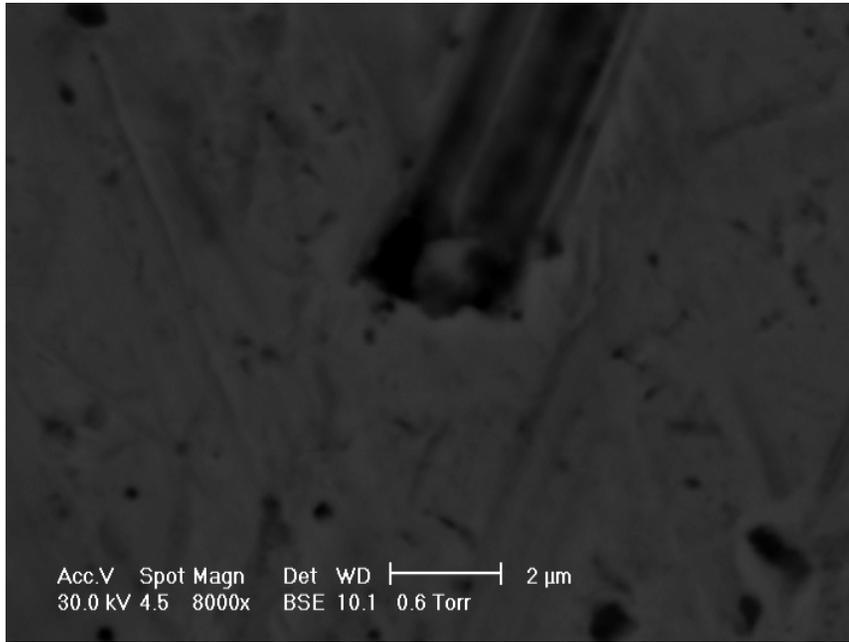
- Applicazione di uno strato di amalgama o di Hg puro come collante per foglia d'oro.
- Riscaldamento a 250-300°C

Come distinguere i due metodi!?

- Presenza di particolari ad angoli vivi nel caso di processo a foglia d'oro
- Presenza di granuli di amalgama con oro non lucidati... inavvertitamente

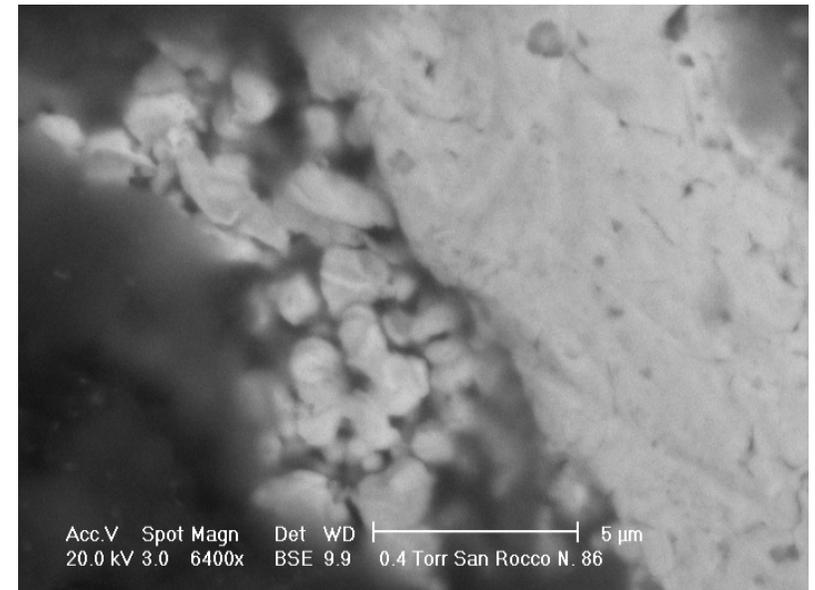
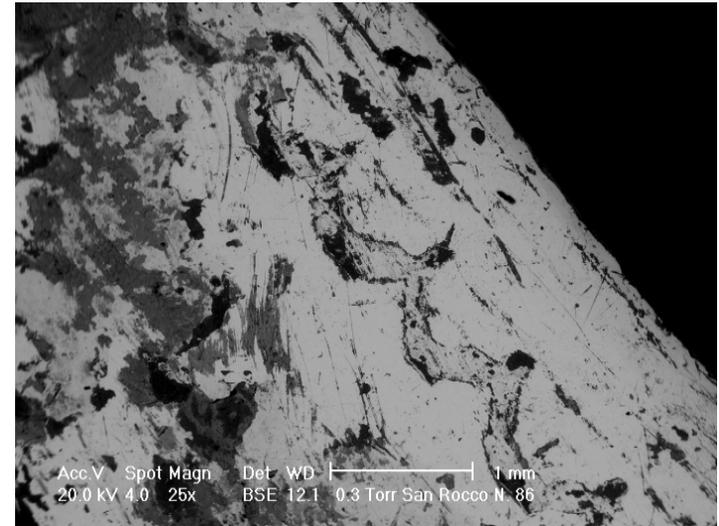
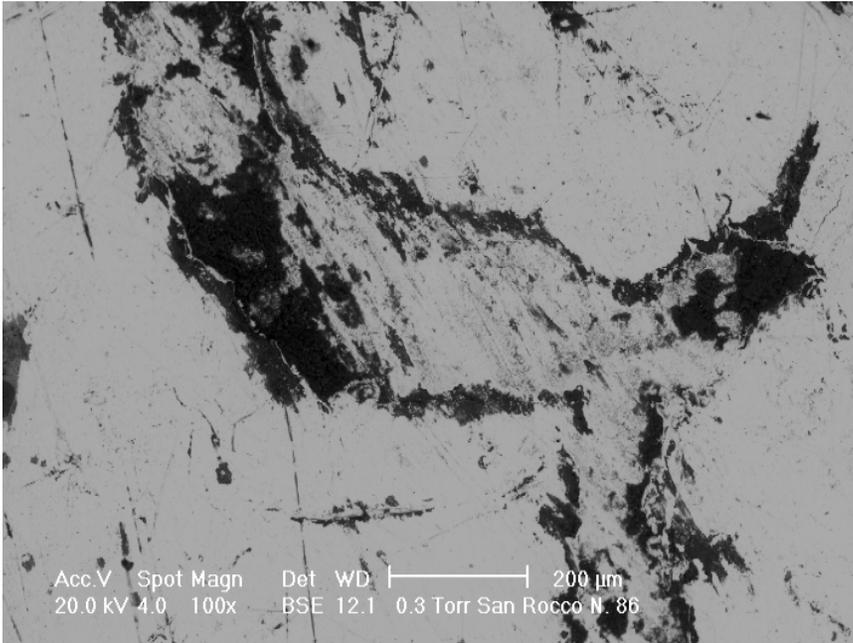


Doratura



Rivestimenti

Doratura



Patinatura

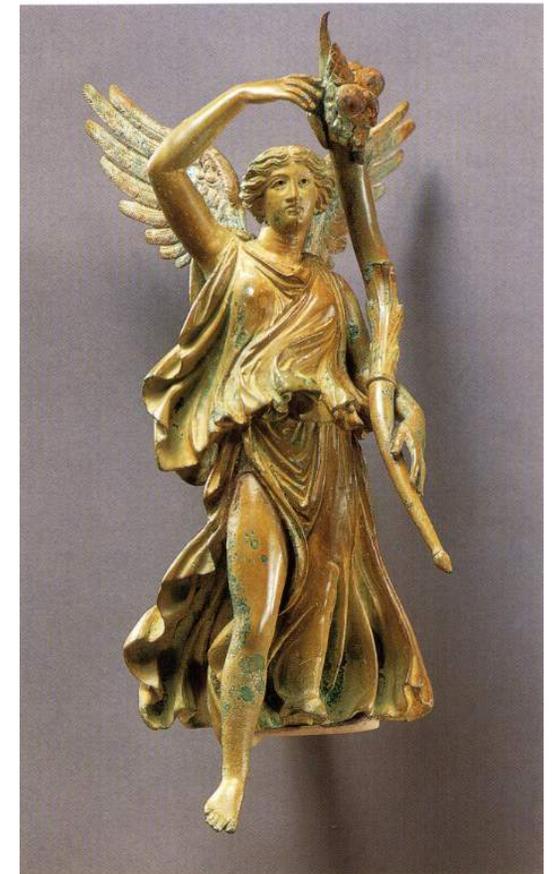
- patine naturali

(formate dalla semplice esposizione a condizioni ambientali)

- patine artificiali

(formate a seguito di specifici trattamenti superficiali tra i quali anche corrosioni intenzionali)

- **Bronzi “dorati”**



Rivestimenti

Patinatura

-Il periodo Classico

-Bronzi neri di Corinto (di derivazione egizia): strato superficiale $94\text{Cu}-4\text{Au}-1\text{As}-1\text{Ag}$
(Plutarco)

Bronzi chiari: strato superficiale di lega Cu- Ag (Plutarco)

Bronzi scuri: strato superficiale Fe-Cu (Plinio)

Trattamento con bitumen

Trattamento all' *email brun*



Patinaura

Patine: alternative

- Patine arsenicali;
- Patine al piombo
- Patine nere in ambiente acquoso.

Patine del Rinascimento

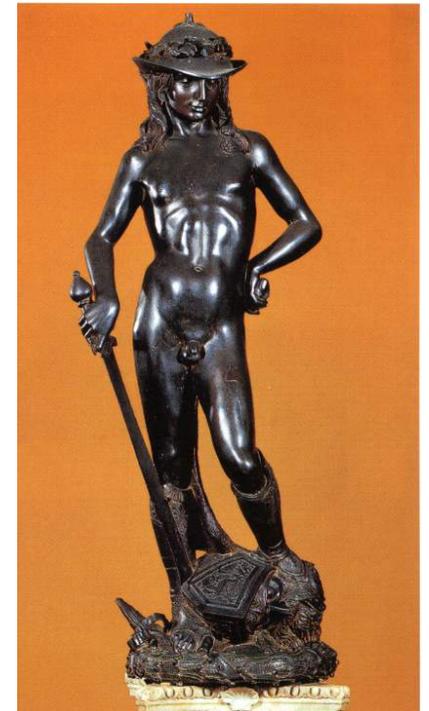
- Patine rossastre lucide a base di cuprite e finitura resinosa;
- Verdi, da bagni e/o aspersioni di aceto;
- Nere, da olio e vernice naturale

Patine: dal XIX secolo

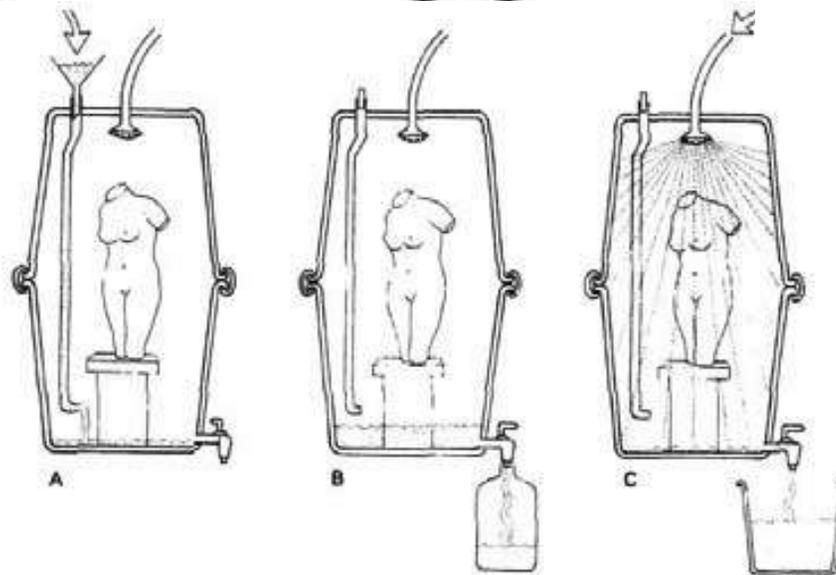
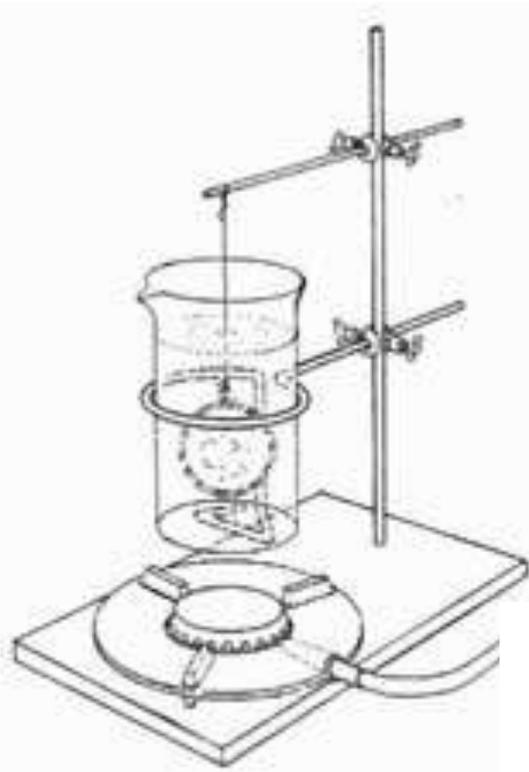
Tinta di Firenze

Bronzo fumigato

Patina di malachite... ittica!



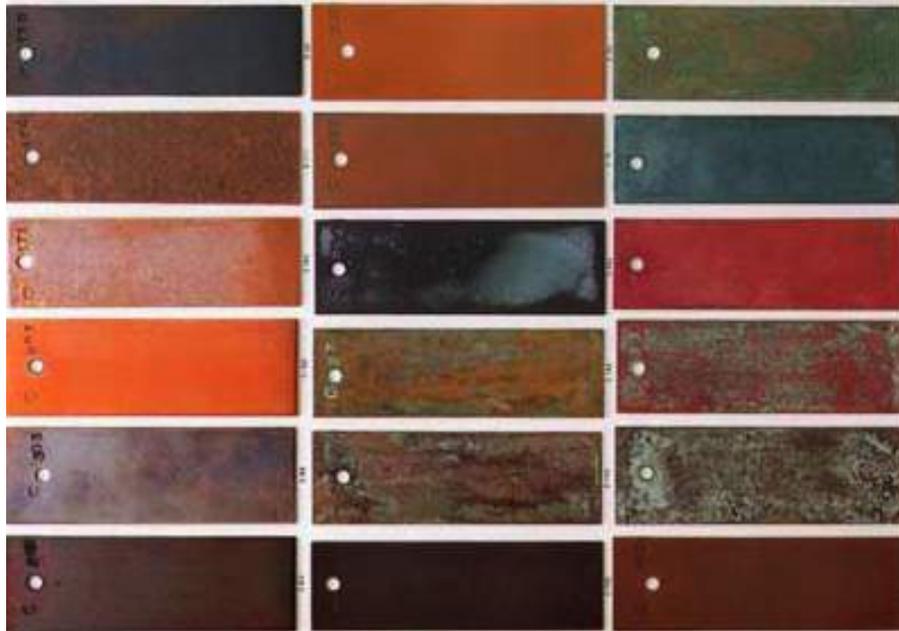
Patinatura



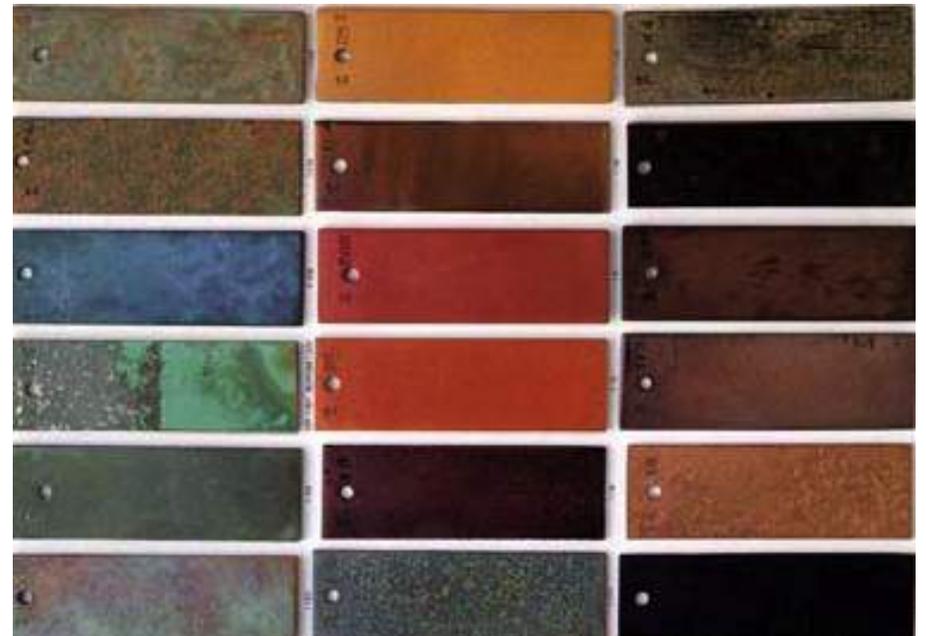
The colouring, bronzing and patination of metals - R.Hughes, M. Rowe (1991)

Rivestimenti

Patinaura



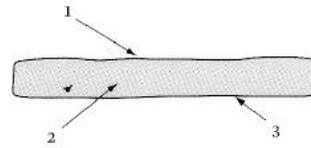
Patine artificiali su rame



Patine artificiali su bronzo

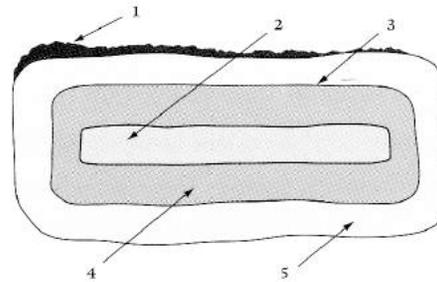
Patinatura

Epitattiche



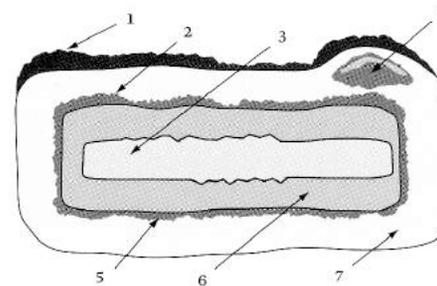
- A**
- 1 "patina" (oxide, sulfide, grease, lacquer, etc.)
 - 2 sound metal
 - 3 original surface

Topotattiche



- B**
- 1 soil minerals, accretions, replaced organic materials, etc.
 - 2 sound metal
 - 3 original surface
 - 4 mostly cuprite
 - 5 secondary corrosion products, such as malachite, cuprite, basic copper chlorides, etc.

Ricostruttive



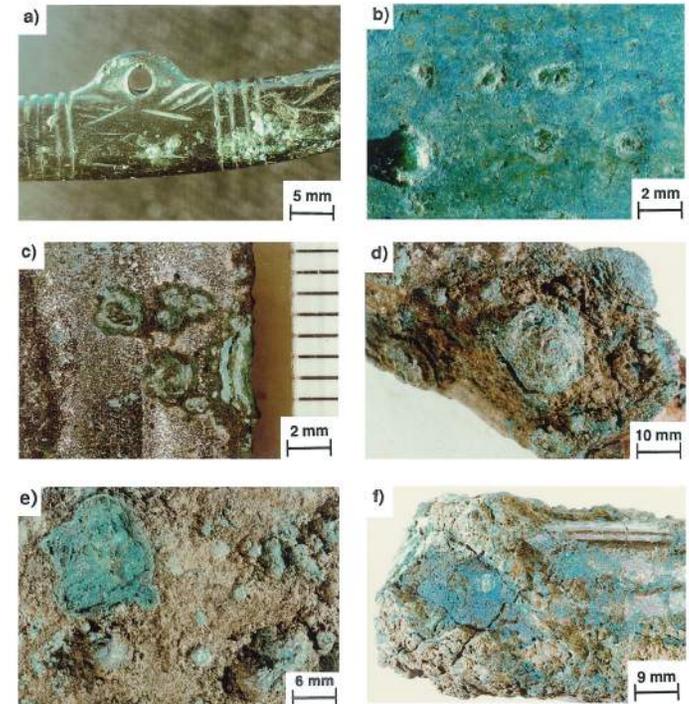
- C**
- 1 irregular surface with soil minerals, etc.
 - 2 original surface, now disrupted
 - 3 sound metal
 - 4 corrosion pustule with cuprous chloride beneath
 - 5 cuprous chloride
 - 6 mostly cuprite with some copper chloride
 - 7 secondary corrosion products, such as malachite, cuprite, etc.

Aspetti generali

Patinatura

Aspetti generali

Kind of surface	'Even' surfaces	pits, crevices	'Coarse' surfaces			
			lamellar plates	cracks	'limpets', 'buboes'	crusts (thick or thin)
Color	blue, green, brown, grey bright to dark	green	green	–	green and red	red, green or brown
Appearance	smooth and shiny	rough	rough	–	rough	rough
Hardness and compacity	very hard, dense	hard to pulverulent (fragile or powdery)	hard to nearly hard	–	hard to nearly hard	hard to pulverulent (fragile or powdery)
Limit of the original surface	left untouched at the microscopic scale	destroyed	destroyed	destroyed	destroyed or deformed	deformed (left untouched to destroyed)
Corrosion type	uniform (general)	slightly to highly localized	slightly localized	localized	highly localized	localized to uneven general



I Tipo : la geometria e forma originali sono immutate; anche detta “patina nobile” (“even” surface – rif. tabella)

II Tipo: La superficie originale risulta distrutta e sostanzialmente modificata (“coarse” surface – rif. tabella)

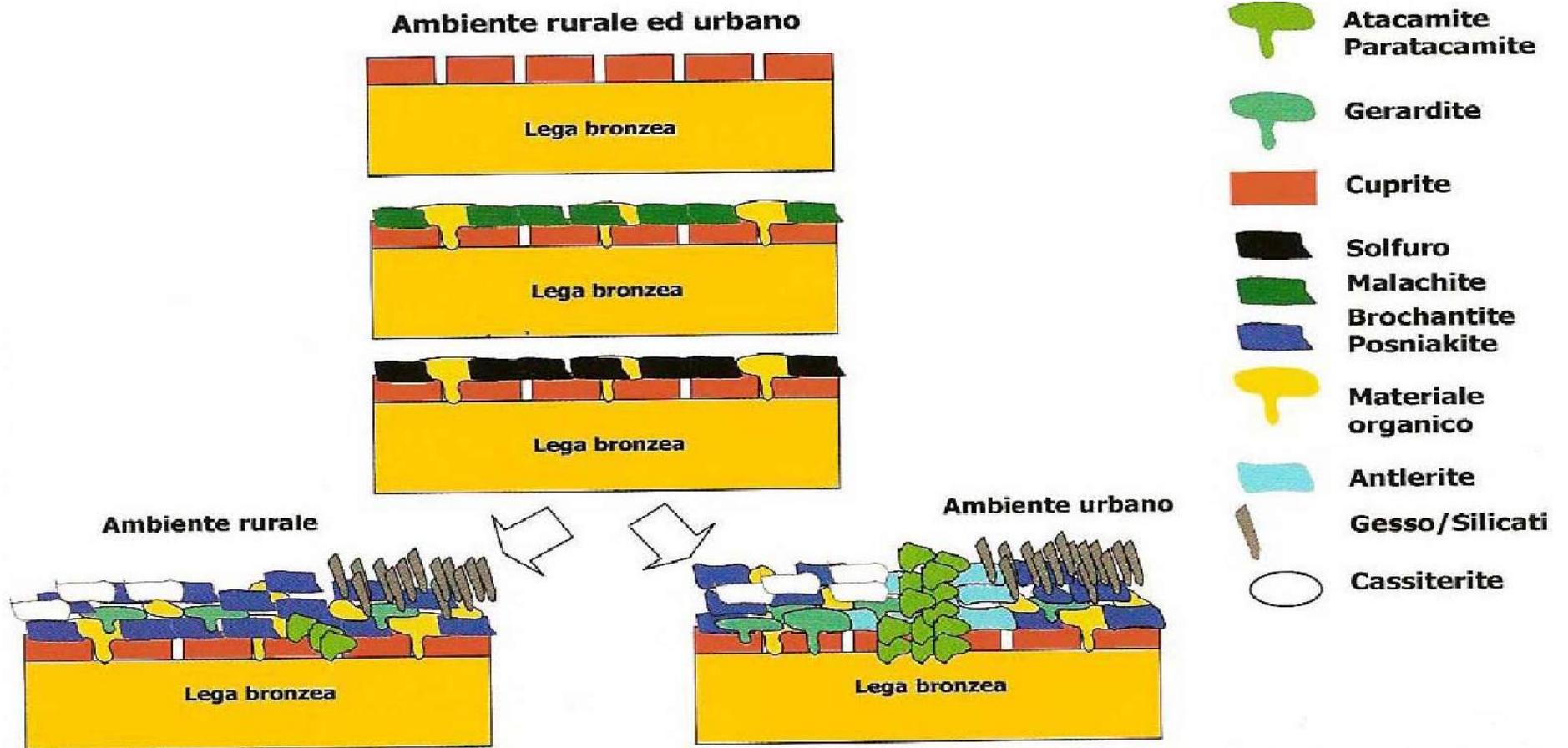
Patinatura

Principali tipi di ambienti:

- 1- Terreno di giacitura
- 2- Ambiente esterno
- 3- Ambiente espositivo
- 4- Ambiente marino acquatico!
- 5- Trattamenti superficiali artificiali

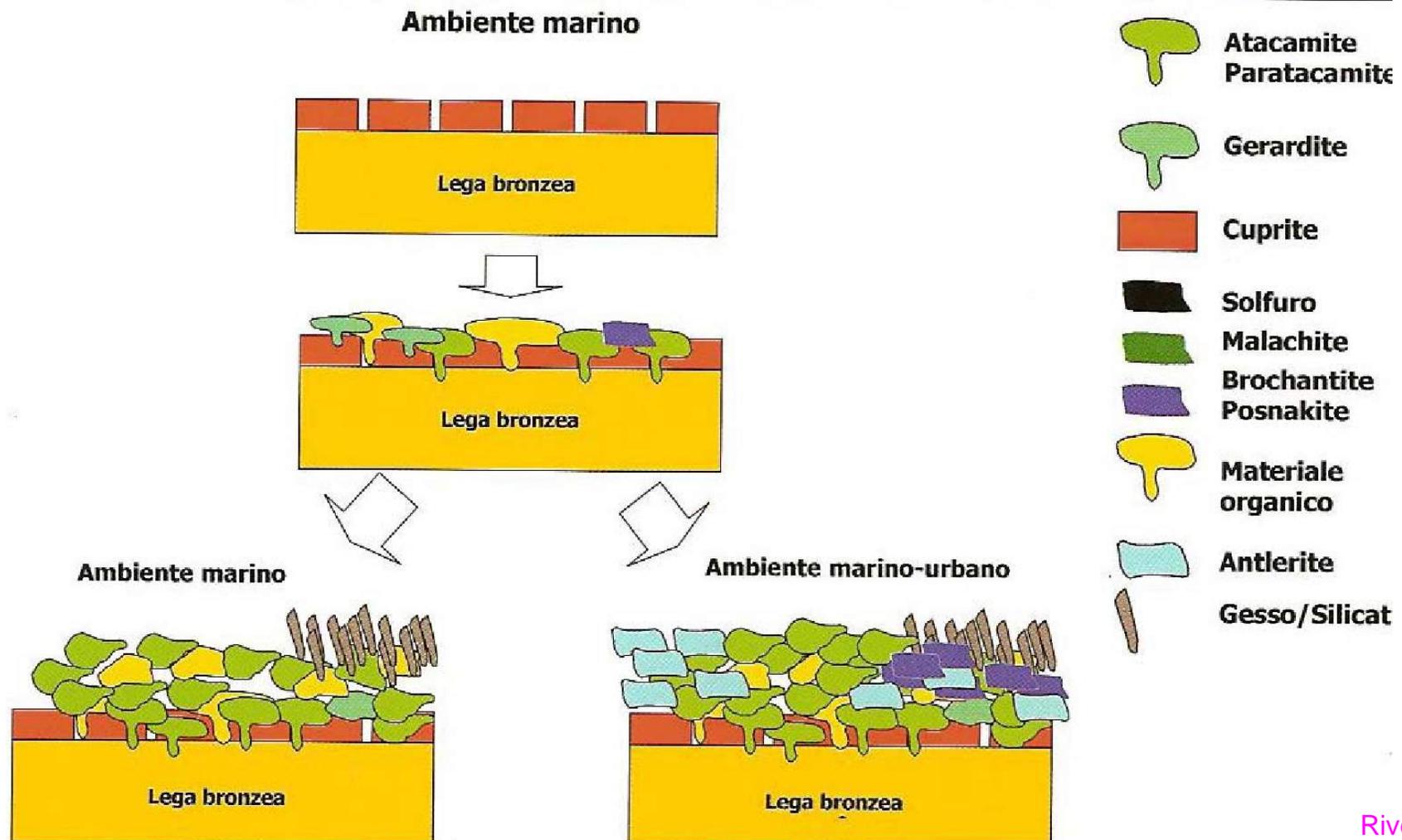
Patinatura

Tipologie di patine da esterno:



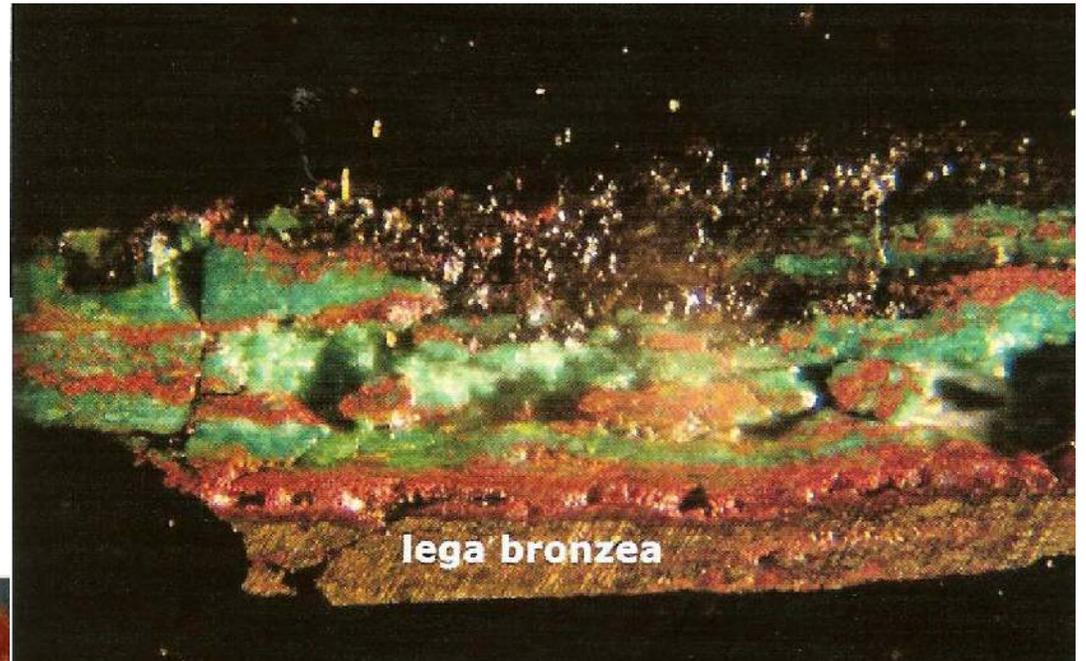
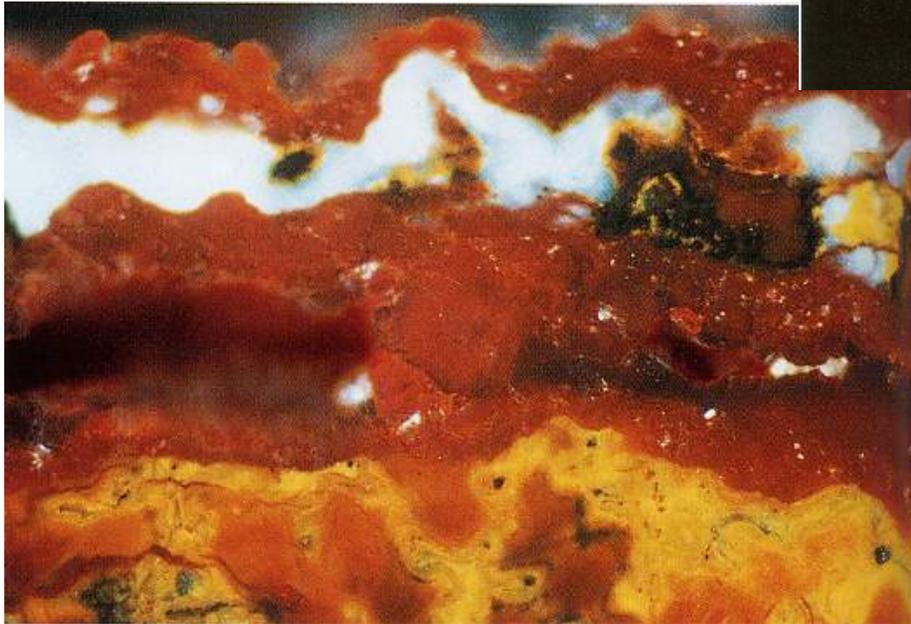
Patinatura

Tipologie di patine da esterno:



Patinatura

- Carbonati: malachite



Patinatura

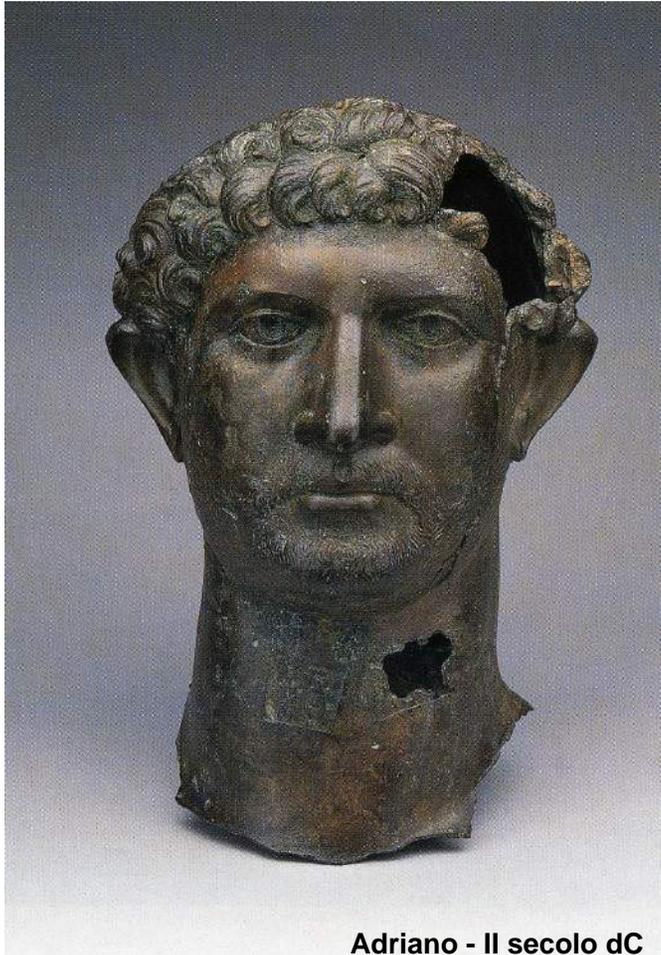
- Carbonati: malachite



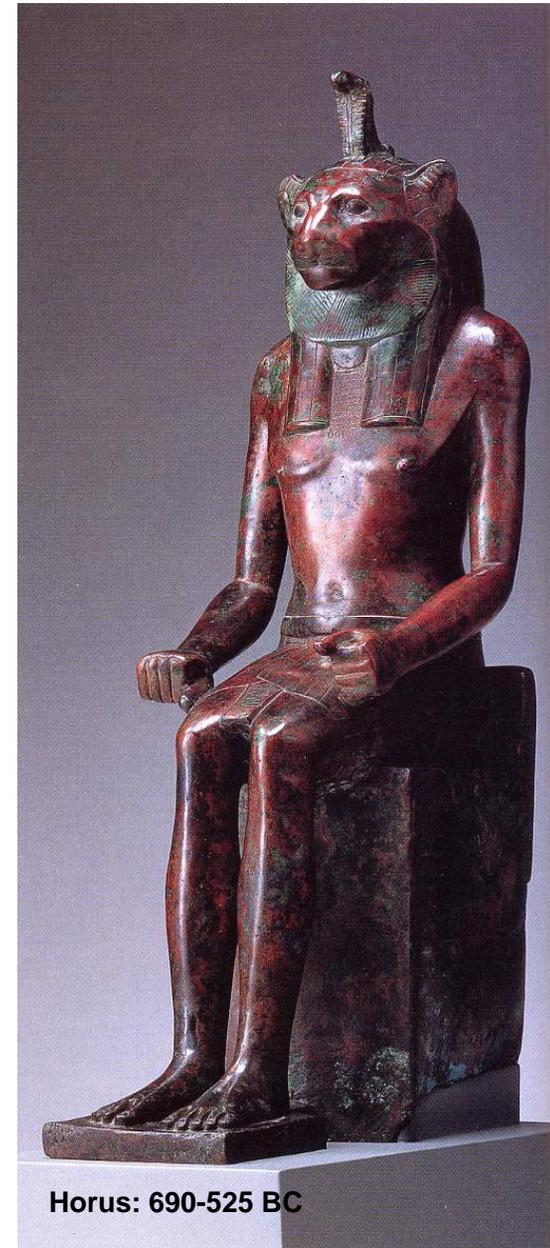
Rivestimenti

Patinatura

Ossidi e idrossidi



Patine a base di cuprite: Cu_2O



Rivestimenti

Patinatura



Ptah 664-525 BC

Rivestimenti

Patinatura

Cu_2S

&

CuO

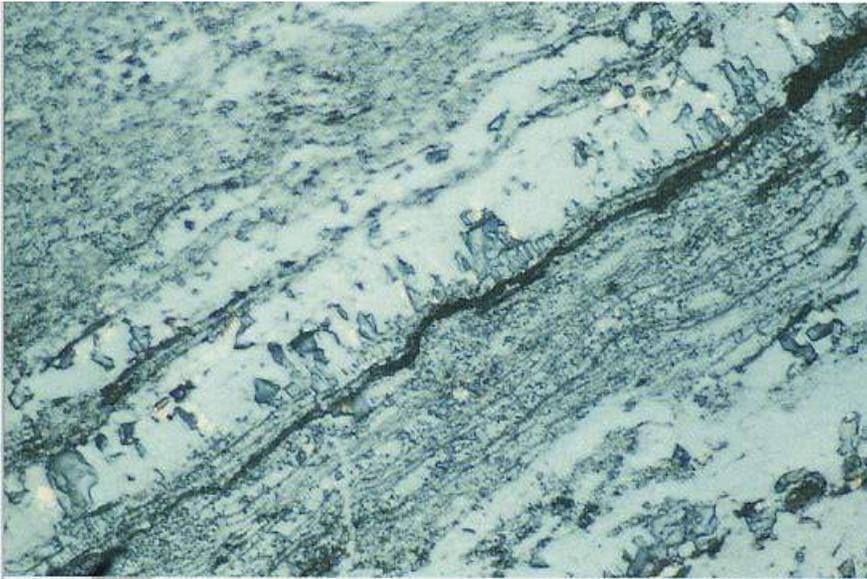


I sec. AD

Rivestimenti

Patinatura

Ossidi e idrossidi



Cuprite

Malachite
Sn ox.

Cuprite

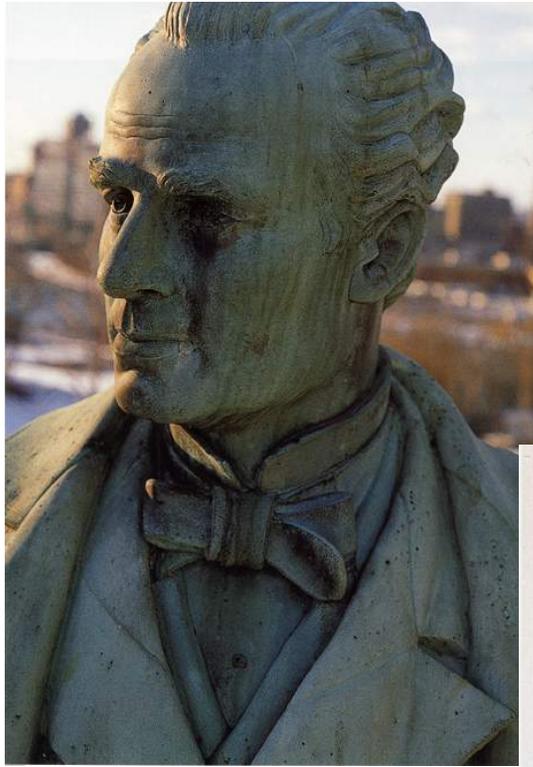
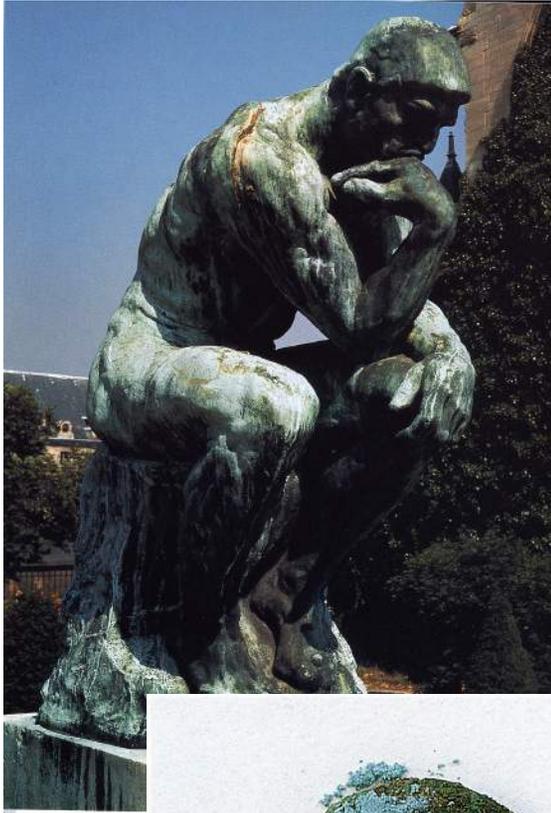
Lega



Rivestimenti

Patinatura

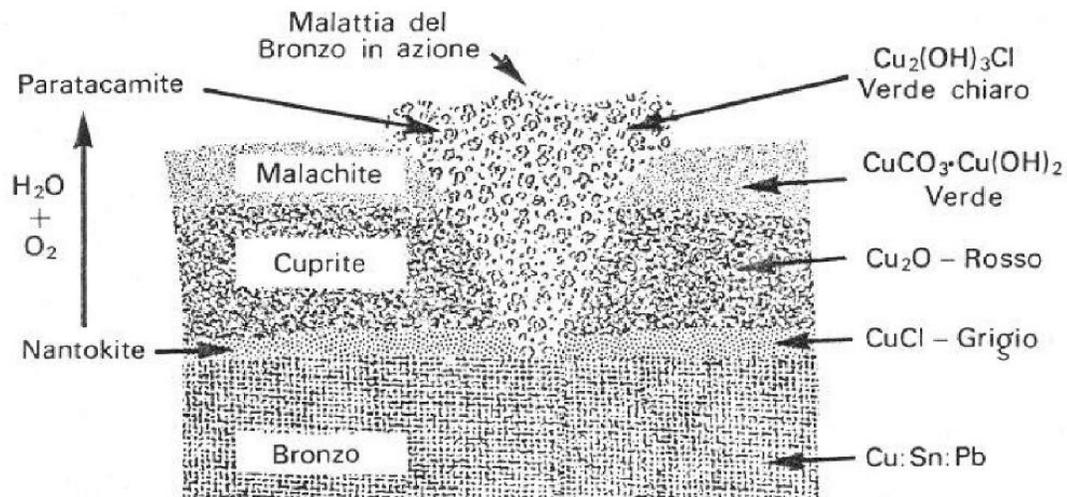
Cloruri e Solfati



Rivestimenti

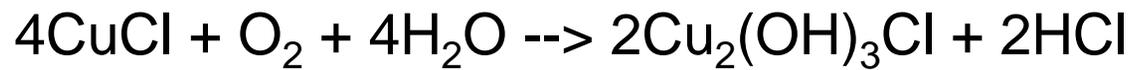
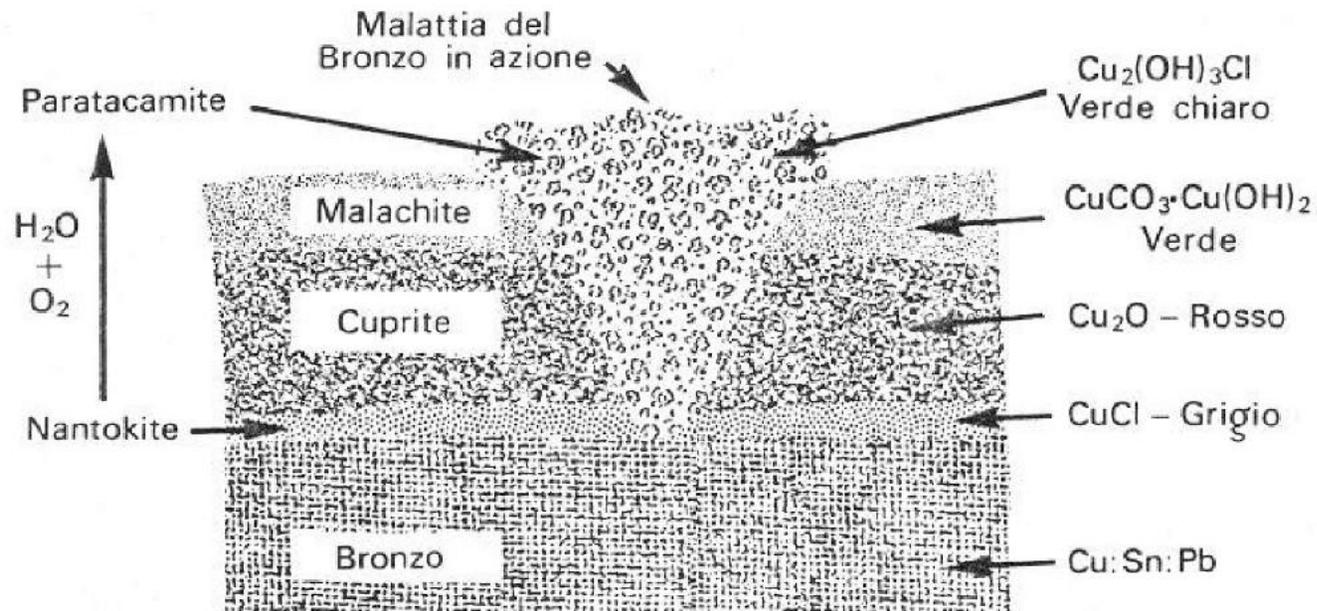
Patinatura

La malattia (o peste) del bronzo (bronze disease)



Rivestimenti

Patinatura



Patinatura

CHARACTERISTICS OF SOME COPPER OXIDE AND COPPER HYDROXIDE MINERALS

MINERAL NAME	FORMULA	CRYSTAL SYSTEM	COLOR	MOHS HARDNESS
cuprite	Cu_2O	cubic	submetallic red	3.5–4
tenorite	CuO	monoclinic	metallic gray black	3.5
spertiniite	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	often amorphous	blue green	1–2?

La presente e le successive pagine contengono nomi e composizioni dei principali composti del rame, che possono ritrovarsi nelle “patine” presenti su leghe bronzee. Le tabelle sono tratte da:

D.A. Scott, Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation, Getty publications (2002).

... da non imparare a memoria!!

Patinatura

CHARACTERISTICS OF SOME BASIC CARBONATE MINERALS

MINERAL NAME	FORMULA	CRYSTAL SYSTEM	COLOR	MOHS HARDNESS
malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	monoclinic	pale green	3.5 - 4
azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	monoclinic	vitreous blue	3.5 - 4
georgeite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	monoclinic	pale blue	?
chalconatronite	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	greenish blue	3 - 4
rosasite	$(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	monoclinic	bluish green	4.5
aurichalcite	$(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	orthorhombic	pearly pale green	1 - 2
claraite	$(\text{Cu,Zn})_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	hexagonal	translucent blue	2

Patinatura

CHARACTERISTICS OF SOME COPPER CHLORIDE MINERALS

MINERAL NAME	FORMULA	CRYSTAL SYSTEM	COLOR	MOHS HARDNESS
nantokite	CuCl	cubic	pale green	2,5
atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	orthorhombic	vitreous green	3-3.5
paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	rhombohedral	pale green	3
clinoatacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	monoclinic	pale green	3
botallackite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	monoclinic	pale bluish green	3
anarakite ^a	$(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	rhombohedral	light green	3

Patinatura

CHARACTERISTICS OF SOME BASIC COPPER SULFATE MINERALS

MINERAL NAME	FORMULA	CRYSTAL SYSTEM	COLOR	MOHS HARDNESS
chalcantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	triclinic	deep blue	2-4
brochantite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	monoclinic	vitreous green	2.5-4
antlerite	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	orthorhombic	vitreous green	3.5
posnjakite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monoclinic	vitreous green	2-3
bonatite	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	pale blue	2-3
Strandberg's compound	$\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	pale green	?
langite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	greenish blue	2.5-3
Tutton's salt	$\text{Cu}(\text{NH}_4, \text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
schulenbergite	$(\text{Cu,Zn})_7(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rhombohedral	pearly light greenish blue	2
synthetic compound	$\text{Pb}_4\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)$			
caledonite	$\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$	orthorhombic	resinous green / bluish green	2.5-3
beaverite	$\text{Pb}(\text{FeCuAl})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	rhombohedral	blue green	?
spangolite	$\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	hexagonal	bluish green	2
guildite	$\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	yellow brown	2.5
devilline	$\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoclinic	pearly green	2.5
ammonium copper sulfate hydrate	$\text{Cu}(\text{NH}_4, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			