

SUL COSIDDETTO « CANCRO » DEI BRONZI ETRUSCHI

Per poter riferire in senso moderno su quel particolare tipo di corrosione non contenibile e non frenabile che porta alla distruzione degli oggetti antichi e che va sotto il nome di « peste » o di « cancro » del bronzo, è bene riepilogare alcune nozioni generali.

Il bronzo è un'antichissima lega che nasce dall'unione di due metalli: rame e stagno o anche di tre: rame, stagno e piombo. Fino dall'antichità questa lega fu preferita ai metalli puri. Ad una lega si possono conferire infatti proprietà che i metalli puri non posseggono e che sono assai vantaggiose: per esempio, minor coesività e quindi un migliore scorrimento nelle forme, un punto di fusione più basso ecc.

Un metallo puro è costituito da atomi regolarmente disposti nello spazio, con vera perfezione geometrica, formanti un reticolo tridimensionale.

Gli atomi vengono tenuti fissi nelle loro posizioni relative da forze di notevole grandezza ed assai ben compensate tra di loro.

Se noi sostituiamo alcuni atomi metallici con atomi di un altro elemento, otteniamo una lega le cui caratteristiche dipenderanno in parte dal numero degli atomi sostituiti ed in gran parte dalle dimensioni degli atomi sostituenti.

Le leghe così ottenute sono *leghe di sostituzione*.

Se noi invece, lasciando inalterata la posizione degli atomi nel reticolo metallico, introduciamo tra di essi, cioè negli interstizi del reticolo, alcuni piccoli atomi di elementi leggeri, otteniamo un diverso tipo di leghe: *le leghe interstiziali*, evidentemente più dure e compatte e di maggior coesività.

Il bronzo appartiene alle leghe del primo tipo; quelle di sostituzione. L'acciaio appartiene alle leghe del secondo tipo: quelle interstiziali.

Se con carta abrasiva via via sempre più fine si rende speculare la superficie di un pezzetto di bronzo e la si osserva poi al

microscopio, si vedrà una moltitudine di piccoli cristalli disposti irregolarmente. In ognuno di questi cristalli gli atomi sono ordinati secondo il modello reticolare caratteristico della lega. La irregolarità nell'orientamento dei vari cristalli diviene facilmente spiegabile quando si pensi al processo di solidificazione della lega liquida. Nella massa liquida in via di raffreddamento compariranno qua e là vari germi cristallini orientati a caso, i quali, ingrossando rapidamente a spese del liquido circostante, daranno luogo, nel solido, ad una distribuzione di cristalli del tutto irregolare.

Nelle zone di contatto tra i grani cristallini, la disposizione degli atomi non potrà essere ordinata come nell'interno dei grani. Vi saranno delle discontinuità, dei vuoti ed in queste ed in quelli si annideranno preferenzialmente le impurità.

A questo punto occorre considerare che la lega formata non è un qualcosa di statico. Agisce su di essa un fattore di enorme importanza: il tempo. Lentamente i piccoli grani tendono ad ingrossare, le impurezze alle giunture dei grani tendono ad assestarsi a spese degli atomi più vicini. Sulla superficie invece agisce l'ambiente circostante con azioni corrosive. Tutto ciò in obbedienza a quella legge generale secondo la quale qualsiasi sistema tende *irreversibilmente* a raggiungere lo stato di minor energia. Un sistema è tanto più instabile quanto più alto è il suo contenuto energetico. Un esempio: se si portano delle lastre di vetro ad incipiente fusione e rapidamente le si raffreddano, cioè si temperano, si blocca in loro gran parte dell'energia termica fornita. Un sistema così fatto è quindi estremamente instabile. Basta un graffio perchè la lastra si riduca ad un mucchio di polvere amorfa. I parabrezza sono fatti in vetro temperato. Il cancro del parabrezza è un tipico esempio di trasformazione spontanea di un sistema ad alta energia in uno a bassa energia. Anche il bronzo, come già detto, lentamente si trasforma, invecchia, tende alla stabilità.

Noi non possiamo né dobbiamo rassegnarci a questo suo lento ma continuo deperire. Occorre perciò conoscere esattamente l'origine e lo sviluppo dei fenomeni corrosivi. Occorre insomma creare quella che potrebbe chiamarsi la *gerontologia del bronzo*.

Oggi abbiamo a nostra disposizione molti e validi mezzi:

— la spettroscopia ci permette di riconoscere impurezze con la sensibilità di una parte su qualche centinaia di migliaia.

— il microscopio ottico ci consente di vedere la tessitura di



Fig. 1

una lega, cioè l'insieme dei grani che la compongono e le giunture fra di questi e studiarne le modificazioni relative.

— la microscopia elettronica ci permette di osservare i cristalli e gli intergrani ingranditi fino ad un milione di volte.

— la diffrazione X ci dà modo di studiare la maglia cristallina elementare dei vari componenti delle leghe, la sua struttura e le sue distorsioni.

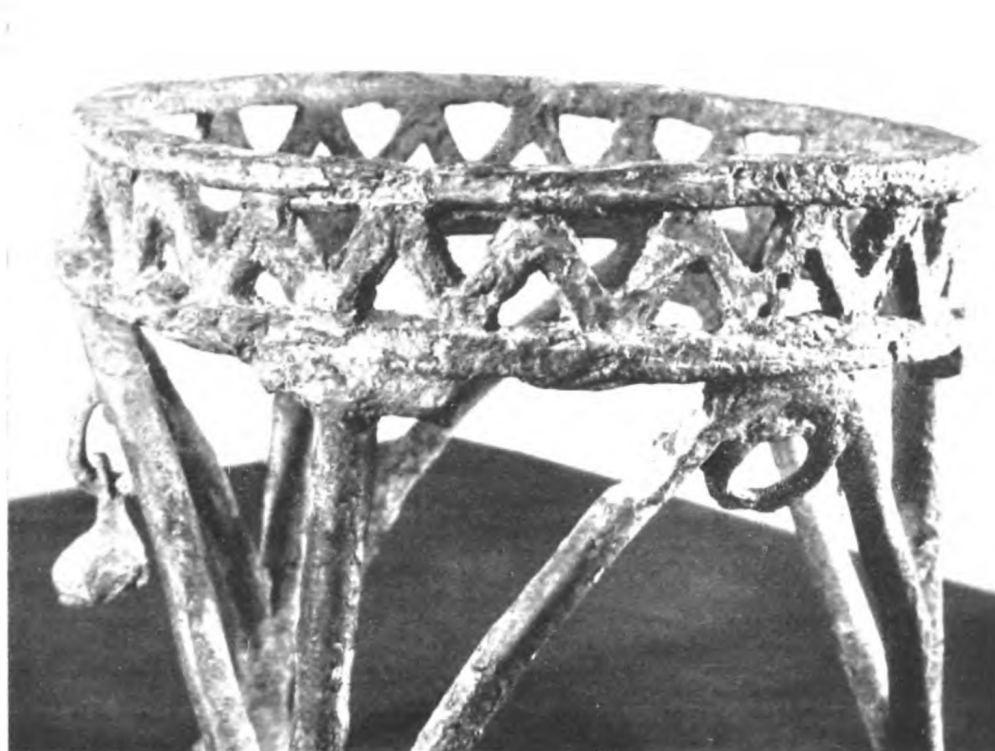


Fig. 2

— l'elettrochimica ci dà conto delle azioni corrosive in superficie.

— gli isotopi radioattivi ci offrono infine la possibilità di conoscere la permeabilità della lega ad un determinato elemento e quindi di renderci conto dei processi di diffusione allo stato solido.

Alcuni di questi mezzi sono stati da noi adoperati per lo studio del « cancro » apparso su di un piccolo tripode di bronzo proveniente dalla Soprintendenza alle Antichità d'Etruria (fig. 1 e 2).

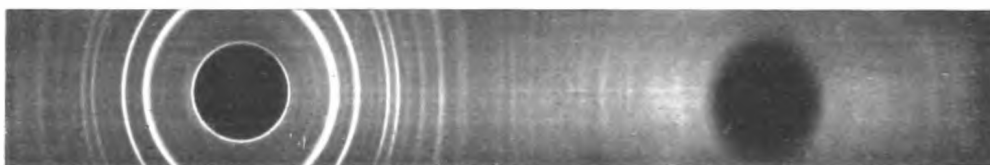
Il tripode si presentava ricoperto interamente da una patina verdastria, spessa, consistente, interrotta qua e là da crateri circondati da efflorescenze pulverulente di un verde più smeraldino.

L'osservazione microscopica mostrava, al di sotto della patina superficiale, l'esistenza di uno strato spesso circa un millimetro di un sale rossastro. Al di sotto di questo si trovava una lega assai ricca in rame.

L'efflorescenza verde consisteva in un composto clorurato di rame, il sale rossastro consisteva invece in ossido di rame.



Fotogramma Debye del bronzo del tripode.



Fotogramma Debye del cancro del tripode - Atacamite.

Fig. 3

La lega, secondo quanto ci comunicò il Comm. Bruno Bearzi che aveva provveduto a farne effettuare l'analisi in un laboratorio specializzato, era al 97-98% in rame, 2% in stagno con impurezze di piombo ed altri elementi.

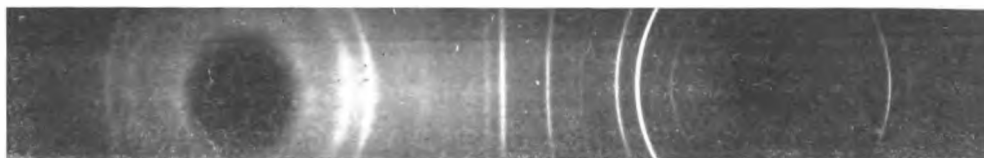
L'esame spettroscopico comparativo relativo ad una zona del campione interessata dal cancro ed ad un'altra zona sana, distante dai crateri, mostrava che nella zona malata lo stagno ed il calcio diminuivano.

La diffrazione X assegnava ai prodotti di corrosione del cancro la struttura della *atacamite*: un cloruro basico di rame (fig. 3).

Purtroppo non abbiamo potuto eseguire né esami al microscopio elettronico né prove di diffusibilità con elementi traccianti per mancanza delle apparecchiature necessarie.

Vista l'esistenza di un'azione corrosiva già avvenuta e di altre in atto, che probabilmente proseguono secondo lo schema già reso noto dal Gettens, si è creduto opportuno verificare la possibilità elettrochimica di una cura locale, direttamente condotta sui crateri. Si è visto che ciò è fattibile, mediante un semplice metodo di pulitura catodica od anodica localizzata, lenta e controllata.

Contemporaneamente agli esami effettuati sul tripode, analoghi esami sono stati condotti su frammenti di bronzo prelevati dal Comm. Bearzi dai cavalli di S. Marco a Venezia, i quali com'è noto sembrano pure attaccati dal « cancro ».



Fotogramma del bronzo dei cavalli di S. Marco.



Fotogramma Debye del cancro dei cavalli di S. Marco - Antlerite.

Fig. 4

La principale differenza riscontrata tra i campioni esaminati (tripode e cavalli), consiste nella diversa composizione dei prodotti della corrosione cancerosa.

Sul tripode, rimasto probabilmente diversi secoli sotto terra, in ambiente ricco di cloruri, si è formata *atacamite* ($3\text{CuO} \cdot \text{CuCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cloruro basico di rame. Sui cavalli di S. Marco, esposti all'aria ricca di prodotti solforati di una città, si è formata *antlerite* ($3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), un solfato basico di rame (fig. 4).

Insomma gli esami e le esperienze effettuate portano a concludere:

— che il « cancro » del bronzo s'identifica in una particolare forma di corrosione,

— che i crateri, cioè i segni superficiali di questa corrosione, possono essere eliminati localmente per via elettrochimica.

A questo punto il problema potrebbe sembrare risolto. Però i crateri, le efflorescenze che sciupano l'estetica del tripode e tante pene danno agli amatori dell'arte antica, rappresentano solamente la manifestazione epidermica di una grave malattia interna. È possibile ripulire localmente i crateri ma il male non risiede in quelli.

I risultati degli esami effettuati sulle zone cancerose e presunte sane ci dicono che è avvenuta o che preesisteva una grave alterazione nel sistema originale. È in corso nell'oggetto di bronzo che deve stare necessariamente in contatto col mondo esterno, il processo di stabilizzazione. La forma più stabile è rappresentata proprio da quei sali di rame e di stagno dai quali fu tratta la lega impiegando dell'energia ed ai quali ora tende a tornare spontaneamente ed irreversibilmente restituendo l'energia ricevuta.

Questo processo può essere facilitato da qualche evento particolare. Nel caso esaminato un processo di corrosione, inizialmente di ossidazione, ha costituito in qualche punto della lega dei prodotti più poveri di energia. Quelli sono stati i germi iniziali sui quali, complice il tempo, si modellerà tutta la lega.

Bisogna ora far sì che questo non avvenga. I germi esistono, quindi esiste il pericolo. Noi dobbiamo allora difendere la superficie in contatto con l'ambiente, la frontiera, onde impedire il proseguire del processo.

Eseguita la diagnosi affrontiamo la terapia trattando il problema in generale. Siamo nel campo della gerontologia: si può agire con grande cautela, cercando di ringiovanire l'oggetto; oppure si può fermare o far recedere la malattia per poi intraprendere delle cure di mantenimento.

In qualche caso si può intervenire termicamente, portando il pezzo ad una adatta temperatura, in atmosfera controllata, allo scopo di ridonargli quella omogeneità strutturale che ne costituisce la vitalità. Questo in qualche caso, perchè, così facendo, si rischia di peggiorare la situazione accelerando processi già iniziati, quale l'ingrossamento dei grani. Senza parlare poi dell'eventuale danno alla patina la quale gioca spesso una parte importante nell'estetica dell'oggetto.

Si può agire invece con processi di diffusione su tutto l'oggetto o sulle zone malate di esso, inserendo nuovi elementi entro la lega

(ecco l'importanza degli studi a mezzo di radioisotopi sulla permeabilità delle leghe). In questo caso si opera un vero processo di ringiovanimento. Nei punti dove il piccolo e leggero elemento risanatore (ad esempio il berillio), diffonderà, si avrà la creazione di una nuova lega, una lega interstiziale, giovane, compatta, ricca di energia. In questo caso si muta la composizione, la tessitura e la costituzione della lega originale.

Ciò può essere un peccato metallurgico, ma così facendo si difende e si può riuscire a trasmettere nel tempo una delle caratteristiche maggiori dell'oggetto: la sua forma.

Si possono invece far diffondere elementi disossidanti che vietino la formazione di prodotti di corrosione (ossidi, cloruri ecc.).

Si possono infine eliminare, almeno, i prodotti della corrosione nei punti attaccati e fermare per qualche tempo il progredire dell'attacco con metodi elettrochimici. Questi metodi sono di facile applicazione anche ad oggetti di grandi dimensioni. Basta, ad esempio, porre una barretta di zinco e qualche goccia di una adatta soluzione elettrolitica sulla zona in via di corrosione, stabilire un circuito elettrico su di una modesta sorgente di forza elettromotrice (2-6 Volts) ed avere poi tanta pazienza e tanta cura nel seguire l'esperienza che è assai lunga.

* * *

Per concludere: tempo ed ambiente sono fattori che permanentemente lavorano per portare qualsiasi sistema nelle condizioni di minore energia. I processi possono essere molto lenti, ma sono continui ed irreversibili.

Dopo venti secoli non è terminato il fenomeno della carbonatazione negli acquedotti romani. Non tutto l'idrato di calcio infatti è passato a carbonato. Ma ci passerà irreversibilmente nel corso dei secoli a venire.

Gli Etruschi presero una pietra, un minerale di rame, forse la malachite. La riscaldarono insieme a del carbone ottenendo un prodotto a più alta energia, poi fusero il rame insieme con lo stagno per farne una lega che scorresse bene nelle forme preparate dai loro artisti, lustrarono poi ed abbellirono con incisioni ed ornamenti l'oggetto che avevano creato. Immediatamente il tempo e l'am-

biente iniziarono la loro opera che ha per fine il ritorno dell'oggetto a malachite, la pietra originaria.

Quindi uno studio sul cosiddetto « cancro » del bronzo, parlo di uno studio delle cause profonde, non è un fatto particolare ma un fatto di interesse generalissimo. Come si comporteranno i tubi di polietilene e tutte le altre materie plastiche oggi universalmente usate? Non sentiremo parlare domani di cancro del cemento armato? Di qui la necessità di aumentare le nostre conoscenze attraverso ricerche scientifiche moderne e condotte, se non con larghezza, almeno con sufficienza di mezzi.

Potrebbe essere studiata la cinetica delle modificazioni irreversibili nell'invecchiamento di un bronzo seguendo con radioisotopi un invecchiamento artificiale.

Si potrebbe approfondire lo studio, appena oggi iniziato, delle sottili influenze che variazioni di campi elettromagnetici e radiazioni penetranti provenienti dallo spazio possono esercitare su di una lega metallica.

Principalmente, dovrebbe essere studiata la composizione dei bronzi antichi alla luce delle moderne teorie sulla *transizione ordine-disordine*. Studi recenti hanno mostrato che in alcune leghe gli atomi sostituenti occupano posti ben definiti e regolarmente distribuiti nella preesistente cella elementare (ad esempio: sempre sui vertici di un cubo con assoluta perfezione). Reticoli così ordinati si chiamano *super-reticoli*. Queste strutture si hanno solo quando la lega viene raffreddata molto lentamente oppure viene lentamente ricotta. Altrimenti la distribuzione degli atomi sostituenti risulta disordinata. Il reticolo disordinato o *statistico* che dir si voglia possiede un'energia superiore a quella del super-reticolo. È logico quindi pensare che negli antichi bronzi si verifichi una spontanea transizione disordine-ordine per giungere ad uno stato di minor energia. Nel passaggio dal reticolo disordinato al super-reticolo inevitabilmente qualche atomo rimarrà libero. Questi atomi liberi si troveranno in condizioni particolari. Gli atomi che si trovano in condizioni particolari reagiscono facilmente dal punto di vista chimico, ne consegue quindi un aumento nella corrodibilità della lega.

È facile comprendere quanto questa idea sia importante.

La transizione ordine-disordine va poi unita alla moderna teoria delle *dislocazioni* con la quale, recentemente, è stato spiegato l'indebolimento della materia dovuto ad imperfezioni.