

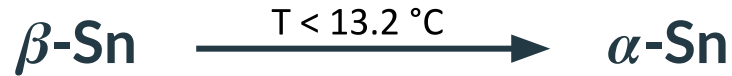
Il degrado delle canne d'organo storiche a base stagno: risultati delle analisi Raman e con neutroni

D. Di Martino (1), R. Rossini (1), S. Colombi (1), E. Perelli Cippo (2), A. Scherillo (3), R. Lorenzi (4), C. Merlo (5), C. Bonizzi (6) e G. Gorini (1)

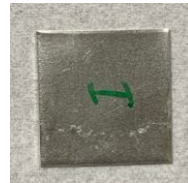
- (1) Dipartimento di Fisica "G. Occhialini", Università degli Studi di Milano-Bicocca, Milano (I)
- (2) Istituto per la Scienza e Tecnologia dei Plasmi, CNR, Milano (I)
- (3) STFC, ISIS/RAL Facility, Harwell Campus, Didcot (UK)
- (4) Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Milano (I)
- (5) Laboratorio di Diagnostica applicata ai Beni Culturali, Cr.Forma, Cremona (I)
- (6) Inzoli Cav. Pacifico & Figli, F.lli Bonizzi restauratori, Crema (I)

Introduzione alla “peste dello stagno”

- Comparsa di *pustole* e successivamente di *fori* in campioni a base Sn
- Fenomeno attribuito all'incremento volumetrico nella transizione:



Reticolo BCT
Compatto
 $\rho = 7.31\text{ g/cm}^3$



Reticolo FCC con base
Polverizzato
 $\rho = 5.77\text{ g/cm}^3$



Caratteristiche della transizione $\beta \rightleftharpoons \alpha$

Transizione “diretta” $\beta \rightarrow \alpha$

- $T < 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Soddisfa il modello di nucleazione e crescita (JMAK)
- Velocità di transizione massima a $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$, in generale molto lenta

Transizione “inversa” $\alpha \rightarrow \beta$

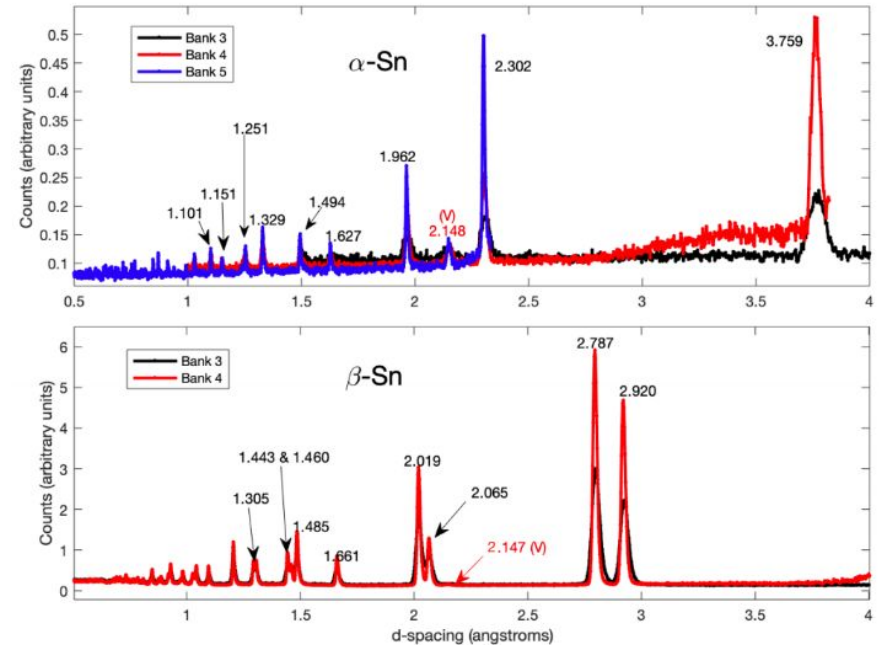
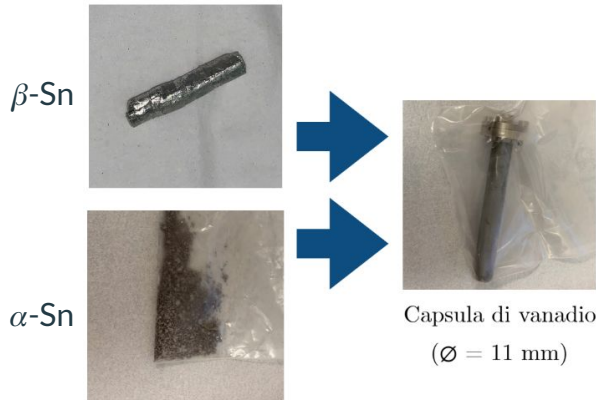
- $T > 13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- NON soddisfa il modello di nucleazione e crescita (JMAK)
- Velocità di transizione cresce con la temperatura, in generale molto veloce

Conseguenza: la fase α -Sn è elusiva (raramente osservata su campioni storici).

Fonte: *Nogita et al. (2013) in Philosophical Magazine*

Fasi β e α in ND (Neutron Diffraction)

- Transizione “diretta” $\beta \rightarrow \alpha$ molto lenta, non osservabile nel tempo macchina a disposizione.
- Diffrattogrammi delle due fasi in ND (ottenuti a GEM-ISIS).



Transizione “inversa” $\alpha \rightarrow \beta$ in ND (1/2)

- Transizione inversa studiata con INES-ISIS
- Campione iniziale: α -Sn ottenuto lasciando β -Sn a -18 °C per 2.5 yr
- Temperatura variabile mediante hot-air gun
- Fitting su GSAS con modelli pseudo-Voigt per il riconoscimento dei picchi, eseguito con il metodo di Le Bail
- Parametri reticolari per il confronto ricavati dal database



α -Sn



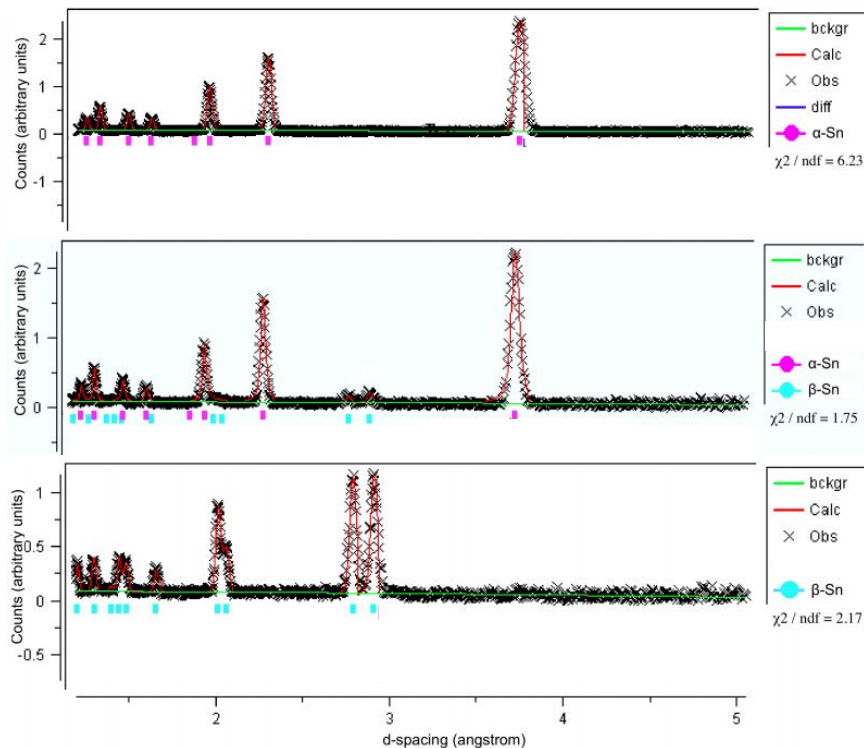
Capsula di vanadio
($\varnothing = 11\text{ mm}$)

Transizione “inversa” $\alpha \rightarrow \beta$ in ND (2/2)

Stato iniziale: α -Sn
 $\Delta t = 230$ min, $T < 34$ °C

Stato intermedio: α -Sn e β -Sn
Non evidenza di fasi transienti
 $\Delta t = 35$ min, $T = 34$ °C

Stato finale: β -Sn
 $\Delta t = 20$ min, $T = 45$ °C



Campioni storici*

* = forniti dalla Inzoli cav. Pacifico & Figli



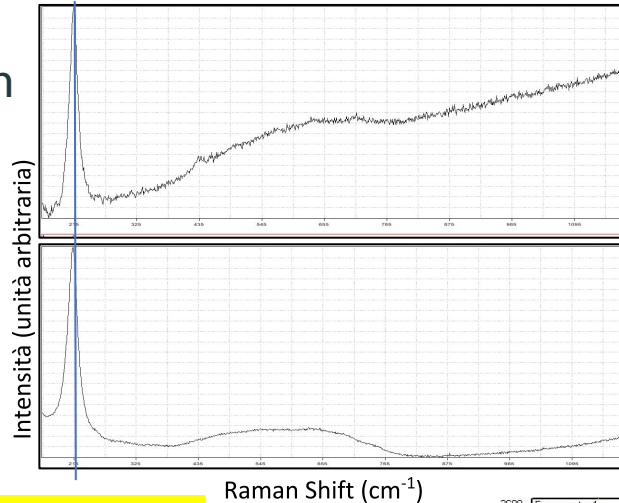
→ Frammento di canna, Ragusa, dataz. XVIII sec.

Canne “pipe 1” e “pipe 2”, Crema(?), dataz. XVII sec.

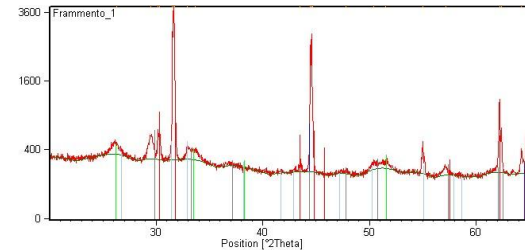


Risultati Raman su campioni storici: Ossidi

- Presenza ricorrente di romarchite (SnO , picco Raman 209 cm^{-1}) in prossimità delle aree degradate.
- Similarità reticolari tra $\alpha\text{-Sn}$ e romarchite comportano che:
 - SnO facilita $\beta \rightarrow \alpha$
 - SnO si forma più facilmente in $\alpha\text{-Sn}$
- Ulteriori analisi in XRD confermano anche la presenza di cassiterite (SnO_2)

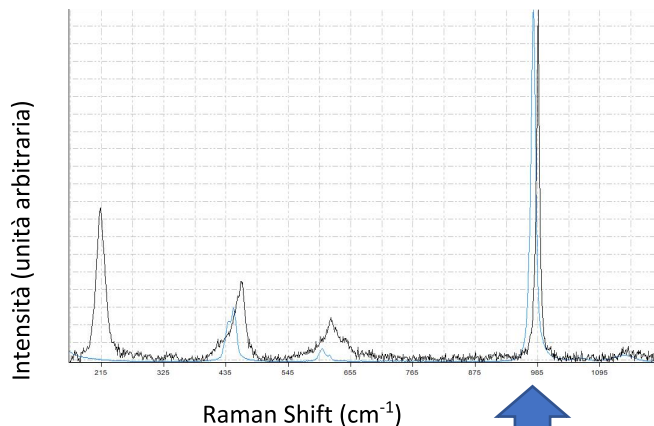


209 cm^{-1}

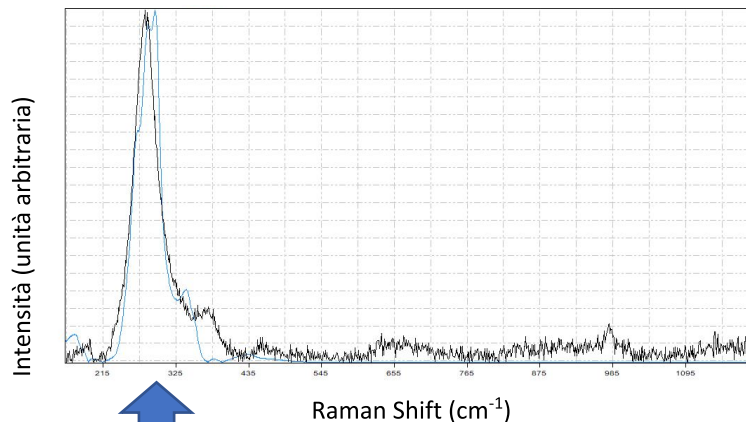


Risultati Raman su campioni storici: Altri composti

- presenza di anglesite (PbSO_4), metastibnite (Sb_2S_3), getchellite (AsSbS_3) e cerussite (PbCO_3)
- Anche questi composti contribuiscono al deterioramento delle canne



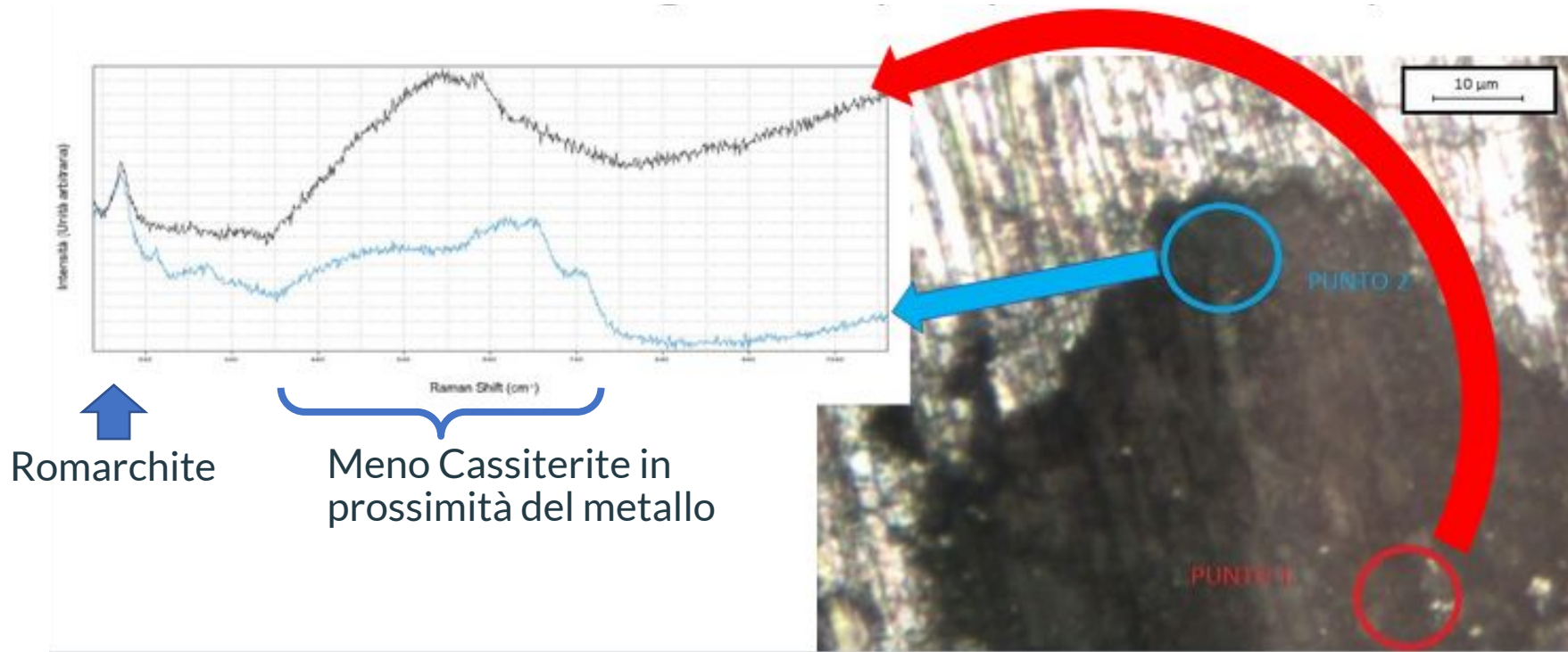
Anglesite (picco 978 cm^{-1})



Getchellite (picco 294 cm^{-1})

La formazione degli ossidi

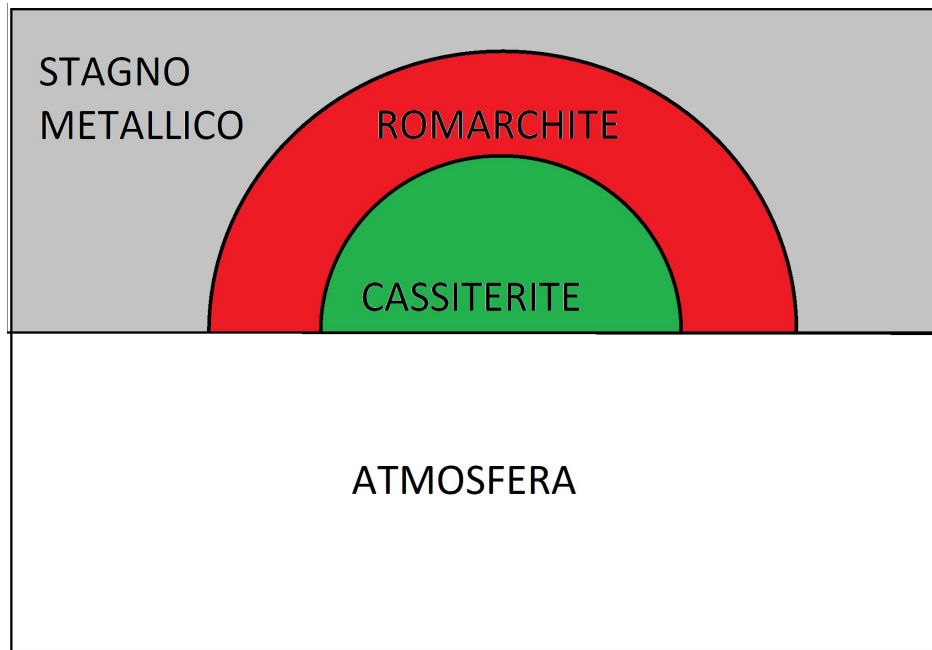
(1/2)



La formazione degli ossidi

(2/2)

- Prima fase: formazione romarchite
- Seconda fase: espansione romarchite
- Terza fase: formazione cassiterite



Conclusioni e prospettive per il futuro

- L'elusività della fase α è dovuta a:
 - Lentezza della transizione “diretta” $\beta \rightarrow \alpha$
 - Velocità della transizione “inversa” $\alpha \rightarrow \beta$
- Assenza di fasi transienti nella transizione “inversa” $\alpha \rightarrow \beta$
- Presenza di ossidi che fungono da *seeds* della transizione $\beta \rightarrow \alpha$
- Esiste un processo di transizione degli ossidi che porta ad una “stratificazione”, con la romarchite in prossimità del metallo e la cassiterite più vicina alla superficie



Prospettive: ripetizione della misura di $\alpha \rightarrow \beta$ a INES con una fornace per avere maggior controllo su T; studiare nel dettaglio il meccanismo della transizione $\beta \rightarrow \alpha$ su campioni storici ossidati a basse temperature.

Grazie per l'attenzione!

Si ringraziano STCF, ISIS e il CNR per il beam time ed il finanziamento alla campagna sperimentale di indagine in Neutron Diffraction (ND).

Si ringrazia la dott.ssa C. Conti dell'Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale (ISPC) del CNR per le analisi XRD e per aver fornito la sezione sottile del campione.



Science & Technology Facilities Council

ISIS



Consiglio
Nazionale
delle Ricerche



ISTITUTO DI
SCIENZE DEL
PATRIMONIO CULTURALE