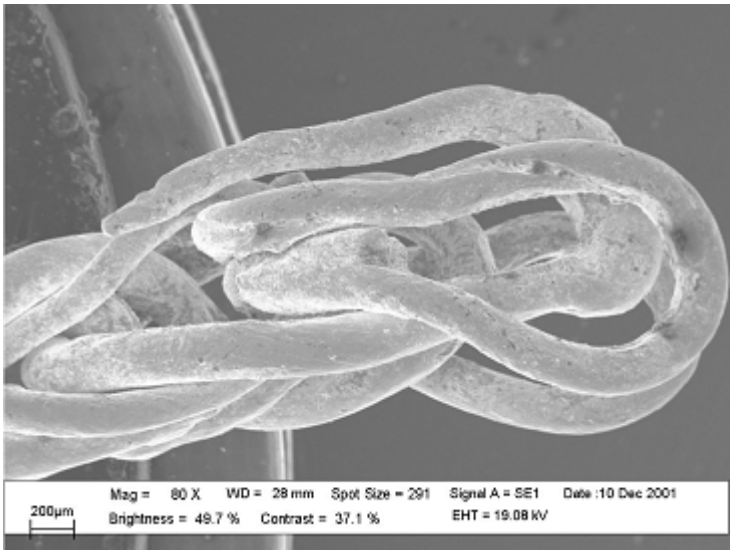
Universita' Degli Studi Di Roma "La Sapienza"
Corso di Laurea Specialistica in
Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione
Indirizzo delle metodologie chimiche
A.A. 2006-2007

Esame di laboratorio di chimica del restauro
Dr.sa M.P. Sammartino
Dr. G. Favero
Dr. G. Visco

Riconoscimento delle Antiche Saldature Metalliche

la problematica delle saldature nelle piccole e grandi opere, aspetti diagnostici e di consolidamento, uso, metodologie, diagnosi, problematiche di degrado

Studente: Vania Virgili



INDICE

1	Introduzione	3
2	La Saldatura	4
3	Tecniche di Saldatura	6
3.1	Autogeneous Welding	6
3.2	Brazing	6
3.3	Brazing with alloy	8
3.4	Burnishing	8
3.5	Casting	8
3.6	Casting-on	9
3.7	Colloidal Soldering/Copper Salt Joining	9
3.8	Crimping	10
3.9	Diffusion Bonding/Welding	10
3.10	Forge Welding	12
3.11	Forging	13
3.12	Fusing	13
3.13	Hard Soldering	13
3.14	Local heating of the junction region	13
3.15	Pressure Welding	14
3.16	Sintering	14
3.17	Soldering	14
3.18	Weld	15
3.19	Welding	15
4	Bibliografia	16

Introduzione

Da quando l'uomo ha imparato a lavorare e forgiare il metallo, che ha estratto allo stato nativo, ha avuto l'idea di riunire insieme più frammenti per realizzarne un pezzo unico. Grandi opere di statuaria e soprattutto opere di bigiotteria e oreficeria che ammiriamo nelle collezioni e nei musei, non sarebbero potute essere create se non dopo il momento in cui gli antichi inventarono la saldatura. Sebbene infatti sia possibile realizzare un'opera d'arte mediante fusione e colatura su uno stampo e rifinirla con la lima e con il bulino, opere complesse non possono essere ottenute se non attraverso l'assemblaggio perfetto di elementi lavorati separatamente anche nell'ottica dell'economia delle materie prime utilizzate. [Thouvin] Il getto del bronzo in forme, infatti, che era noto nell'Iran e in Mesopotamia già ne IV millennio, continuò ad essere impiegato soltanto nella produzione di sculture di dimensioni piccole o medie, a causa della grande quantità di metallo necessario per realizzare dei getti a fusione piena, del loro peso eccessivo, della rarità dello stagno, indispensabile per ottenere una lega abbastanza fluida, ecc.

La tecnica più antica, prevalentemente utilizzata, per la realizzazione di opere di scultura in metallo di grandi dimensioni fu quella di lavorare con il martello lamine di rame o di bronzo e poi di applicarle su una struttura di legno. Per comporre una statua di grandi dimensioni era necessario modellare parecchie lamine e quindi montare le lamine modellate fissandole con chiodi di rame e di bronzo su un anima di legno. Questo supporto di legno veniva rivestito di bitume, in modo che le lamine vi aderissero perfettamente e ne fosse facilitata la rifinitura a cesello. Le lamine metalliche potevano essere connesse tra loro con chiodi della stessa materia, oppure ribattute e cucite con filo metallico; ma già dal III millennio, si diffondono le prime primordiali tecniche di saldatura, usate per saldare tra loro tanto le lamine metalliche, quanto i pezzi di metallo fusi separatamente. [Le tecniche Artistiche]

Certamente, i metodi come i prodotti impiegati, sono evoluti nel corso dei secoli e possono essere individuate diverse procedure di saldatura in funzione anche dell'evoluzione tecnologica. Un riassunto schematico delle tecnologie di saldatura utilizzate nel corso dei secoli non e' scopo di questa tesina e comunque si può trovare con una buona ricerca bibliografica.

Il presente compendio riassuntivo prende in considerazione i vari termini tecnici utilizzati per descrivere i diversi e specifici processi di saldatura, riscontrati in oggetti antichi. Esso nasce grazie alle suggestioni di studi condotti, con la direzione della dr.ssa D. Ferro, nel laboratorio dell'IMNS del CNR, principalmente su manufatti di oreficeria antica. Per ciascun termine descritto, dove è stato possibile, si citano cases studies individuati in letteratura mentre in alcuni casi, dove non è stato possibile reperire materiale pubblicato, vengono riportati accenni a lavori ancora inediti, effettuati dalla dr.ssa D. Ferro, dr.ssa D. Tossini e da loro altri collaboratori esterni. Li ringrazio pertanto per la loro gentile disponibilità.

La Saldatura

Nell'enciclopedia libera Wikipedia, si legge:

- la saldatura è un collegamento di parti solide che realizza la continuità del materiale fra le parti che vengono unite. La saldatura, in genere, presuppone la fusione delle parti che vengono unite, a differenza della brasatura, in cui viene fuso unicamente il materiale d'apporto. Con la saldatura viene garantita quindi anche la continuità delle caratteristiche del materiale delle parti così unite.

Da quanto sopra consegue che la saldatura è un collegamento permanente che si differenza anche da altri collegamenti permanenti (es. chiodatura o incollatura) che non realizzano la continuità metallica. In Fig. 1 un famoso esempio di studio sulle saldature mediante radiografia con raggi X.

In maniera più rigorosa da un punto di vista scientifico, la saldatura dei materiali metallici è un processo tecnologico che consiste nel fornire continuità chimico-fisica a due o più pezzi di metallo, mantenendo costanti le caratteristiche meccaniche e chimiche delle due parti unite. I due pezzi possono essere di sia di uguale sia di differente composizione. Nel primo caso si mantiene una continuità chimica e meccanica; nel secondo si ha solo continuità meccanica e non chimica. [appunti lezioni Metodologie Metallurgiche Prof. Natali]

I lavori più numerosi sull'argomento sono tutti riferiti a Demortier [Demortier], il quale svolge numerose analisi sperimentali e classifica le tecniche di saldatura antica, in quattro metodi:

- forgiatura per fusione rapida delle parti in contatto (saldatura autogena);
- saldatura con lega saldante a più alto contenuto di rame (brasatura);
- saldatura a sali di rame;
- saldatura con lega contenente cadmio.

Fig. 1, Putto Graziani, II sec. a.C., evidenziate le saldature, X ray

Analizzate le varie tecnologie di saldatura, che si sono susseguite nel corso dei secoli, esaminiamo i vari tipi di saldatura, ciascuno identificato da una specifica terminologia tecnica, che, per permettere un confronto univoco, risulta essere necessariamente in lingua inglese.

Nel linguaggio non specialistico, i processi di saldatura vengono chiamati indiscriminatamente con i termini, a prima vista generici, di Joining, Welding, Soldering. In realtà, da un punto di vista tecnologico-scientifico, ciascuno dei termini suddetti individua una specifica tecnica di saldatura che a sua volta può essere declinata in ulteriori differenti particolari procedimenti.

Il più grande raggruppamento è costituito dal termine Joining, che individua in generale il processo di holding di due o più parti insieme. [Jewelmed] Esso infatti designa in generale tutti i vari metodi d'assemblaggio di sezioni di un oggetto fatto di più parti. Include la saldatura, la saldatura colloidale, la diffusione di legame, l'appuntare (tramite attacco di piccoli spilli), il legare (tramite sovrapposizione, piegatura e martellamento sotto i margini), ecc. [Newman, Harold]

Il procedimento di Joining, che non si avvale dell'utilizzo di rivetti o di altri apparati meccanici, prende il nome generico di Welding, quando la saldatura avviene senza l'apporto di materiale saldante di riempimento; di Soldering, quando la saldatura avviene mediante l'utilizzo di un solder, cioè una lega saldante.

In un elenco, non esaustivo, delle tecniche di saldatura, in cui il legame fra le parti viene realizzato per fusione e/o per pressione dobbiamo comprendere almeno i seguenti (in inglese):

- Autogeneous Welding
- Brazing
- Burnishing
- Casting
- Casting-On
- Colloidal Soldering/Copper Salt Joining
- Crimping
- Diffusion Bonding/ Welding
- Forge Welding
- Forging
- Fusing
- Hard Soldering
- Local Heating of the Junction Region
- Pressure Welding
- Sintering
- Soldering
- Weld
- Welding

Tecniche di Saldatura

Autogeneous Welding [http://www.answers.com/topic/autogenous-welding]

1) Metodo d'unione di metalli della stessa natura, usando la tecnica della battitura o del riscaldamento [Jewelmed]
2) Una saldatura a fusione senza metallo di riempimento. [Illustrated Dictionary]

Formigli, in Studi Etruschi del 1976 [Formigli, Studi Etruschi], cita come saldatura autogena o saldatura autogena per diffusione, un tipo di saldatura che non fa uso di materiale saldante. Tale tecnica viene usata per congiungere varie parti metalliche tra loro, fili con lamina, lamina con lamina, fili con fili.

Il procedimento consiste nel far raggiungere alle due parti da saldare la temperatura di diffusione tenendole a contatto. Per oggetti di piccole dimensioni, questa tecnica richiede molta abilità, perché portando anche solo localmente il metallo vicino al punto di liquefazione, si corre il rischio di "colare" buona parte del pezzo già lavorato.

Che la saldatura autogena per diffusione sia tecnicamente possibile sull'oro e l'argento è dimostrato da alcuni esperimenti eseguiti dall'autore, in cui si è riusciti senza difficoltà a saldare fili, lamine ed anche piccole sferette di dimensioni uguali a quelle della granulazione etrusca, con metalli della stessa composizione senza apporti d'elementi estranei. L'autore riconosce tale processo nella lavorazione di un bracciale d'oro a filigrana proveniente dal Tumulo della Petrera, Vetulonia, nr. d'inventario 794837, lunghezza complessiva cm. 33.

Si comprende bene come il processo di saldatura implica un riscaldamento differente delle parti metalliche formanti l'oggetto. È tale riscaldamento che permette la formazione di un piccolo strato d'incipiente fusione nelle aree da unire.

Dal punto di vista diagnostico, questo processo è riconoscibile dall'osservazione di una morfologia corrispondente ad un trattamento termico e successivo raffreddamento con, o senza, formazione dendritiche, ma senza variazione di composizione nella zona di saldatura e senza apporto di materiale.

Un esempio di tipo analitico è costituito dalla catena d'oro del tipo loop in loop (Fig.2), proveniente dal Santuario Tas-Silg, Malta, datato III secolo a.C., conservata al Museo Nazionale Archeologico di Malta. Le analisi SEM-EDS eseguite nel laboratorio dei Materiali Nanostrutturati del CNR di Roma dalla dr.ssa Daniela Ferro e dalla dr.ssa Daniela Tossini [in attesa di pubblicazione] rivela come nella zona di saldatura non è stato usato alcun materiale saldante. Da notare anche il rigonfiamento della zona di saldatura che rivela che la fusione è avvenuta localmente probabilmente con l'utilizzo di un cannello ferruminatorio poiché altrimenti, non si sarebbero conservate le linee elicoidali della torsione del filo.

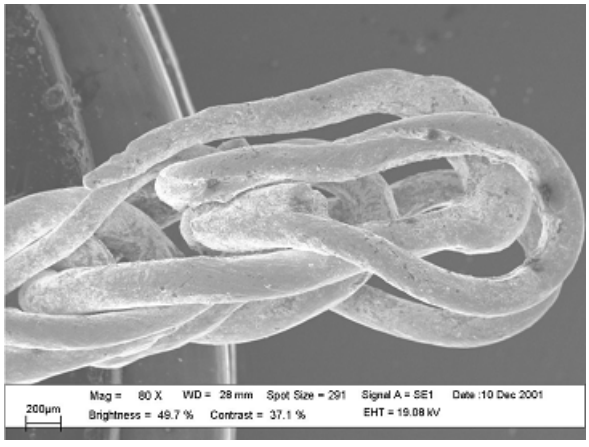


Fig. 2, Parte di catena in oro, III a.C., dal Santuario Tas-Silg, Malta, ora al museo nazionale archeologico

Brazing

1) L'unione di due metalli tramite, una lega di rame e zinco. Una moderna lega brazing può contenere rame, zinco ed oro, spesso chiamata solver solders. Nei tempi antichi le leghe Ag-Au,

Cu-Ag ed Ag-Au-Cu erano usate per il brazing (spesso citato anche con soldering) operazione eseguita in particolare sui metalli preziosi. [Dizionario Scott David A.]
2) Un processo che unisce due parti di metallo usando una lega saldante con un punto di fusione più basso. Anche detto Hot Welding. [Jewelmed]
3) Metodo che serve ad unire metalli o leghe. Il brazing impiega un metallo non ferroso di riempimento, usualmente a forma di filo o pasta. L'unione delle parti dei metalli, avviene a circa 500 °C, sicuramente al di sotto della temperatura di fusione dei metalli base. [Walsh, Ronald A. McGraw-Hill]

Sull'argomento numerosi lavori sono stati eseguiti da Demortier [Demortier], in particolare per quello che riguarda la saldatura con lega contenente cadmio.

Fig. 3, Pendente di orecchino, Iran, IV a.C., Muséum du Louvre, code AO 3171

L'autore utilizza la tecnica analitica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) che rivela la presenza di cadmio in quantità abbastanza rilevanti, in strette regioni di saldatura in alcuni campioni analizzati provenienti della Siria, Iran, o sud Italia. La conclusione dei risultati di questi lavori induce a ritenere che il cadmio è presente nelle lega brazing d'oggetti dal I al IX secolo a.C. le cui origini sono Siria ed Iran. Per quanto riguarda il reperto Iraniano, il Demortier, ha analizzato con la tecnica PIXE, un orecchino d'oro a pendente del IV secolo a.C. (Muséum du Louvre, catalogato come AO 3171) [Demortier, G.. LARN experience]. Quattro tipi diversi di saldature sono state individuate tra cui il brazing. Il processo di brazing è stato identificato dall'osservazione dell'aumento delle concentrazioni dell'argento e del rame, e la diminuzione della concentrazione dell'oro che portano ad ipotizzare l'uso di una lega Au/Ag/Cu.

Un'analoga evidenza analitica emerge anche nello studio di una piccola sfera cava tonda con diametro di 8.5 cm. trovata in Libano (bizantina VI-VII secolo d.C.) probabilmente facente parte di una collana, che lo stesso autore analizza utilizzando ancora la tecnica PIXE Demortier. [PIXE analysis of solders on ancient gold artifacts]

L'autore attesta la presenza di cadmio, in antico ed in vaste aree geografiche, nella zona di saldatura. Tale presenza è interpretata come indizio di saldatura tramite brazing ed identifica, anche, nel solfito di cadmio il "legante" per ottenere un materiale adatto per la lega brazing.

In un articolo di Demortier [PIXE in an external microbeam] viene individuata una saldatura identificata con il termine Solid state bounding brazing per distinguere una procedura che non richiede nessuna lega addizionale o collante organico, ma solo un simultaneo riscaldamento delle parti che devono essere saldate insieme. Dopo la fusione locale, per mezzo di un cannello ferruminatorio, delle parti del gioiello da saldare, l'oggetto viene rapidamente raffreddato. Se la lega originale costituente le parti che devono essere saldate non è d'oro puro, il riscaldamento induce un'ossidazione selettiva degli elementi in lega come l'Ag ed il Cu. Dopo il raffreddamento gli ossidi sono rimossi tramite il processo di spazzolatura. Si osserva così un incremento del contenuto in oro.

Demrtier individua anche un altro tipo di saldatura che definisce come diffusion bounding brazing, è quella di una saldatura che non richiede una fase liquida, ma si tratta di una fusione locale senza nessuna lega aggiunta o collante organico, trovata in un gioiello realizzato del periodo Achemenide, IV secolo a.C.

Echt R., Thiele W. R. [Echt, R.; Thiele, W..] danno alcune definizioni circa le diverse tecniche di saldatura, intendono con il termine soldering, hot soldering o brazing saldatura tramite lega saldante composta da Au-Ag-Cu.

Brazing with alloy Au-Ag-Cu

Questo termine è uno specifico tipo di saldatura identificato da Duval ed Eluere [Duval, A. R.; Eluere, C.]. Il processo identificato con questo nome consiste nell'inserire una sottile foglia di lega tra le zone da saldare. Tramite riscaldamento la foglia si scioglie fino a riempie l'area di contatto. Entrambe le superfici si arricchiscono in rame e/o argento. Il punto di fusione è più basso di quello della lega d'oro del gioiello.

Usando come strumentazione il SEM-EDS e facendo anche misure in cross section analizzano un piccolo pendente d'oro a forma di cane, trovato a Susa, Iran, nel 1939, datato 3200 a.C. e conservato al Dipartimento antichità orientali del museo del Louvre.

Fig. 4, Pendente ornamentale, forse cane Tazi, Susa, Iran, IV a.C., Muséum du Louvre [Pendeloque]

Le leghe che compongono l'anello ed il corpo del pendente si ottiene una concentrazione in Ag ed in Cu circa uguale, 9-10% argento e circa 1-2% rame. Nella zona di saldatura si nota che entrambi aumentano, infatti, si ottiene una concentrazione in Ag di 15-20%ed in Cu 5-6%.

Questo pendente è stato identificato come uno dei più antichi esempi di Au-Ag-Cu alloy soldering.

Burnishing

1) Lucidare metalli attraverso sfregamento della superficie con un oggetto duro e liscio; solitamente è usata l'agata. [Schroder T.]
2) Finitura di metalli tramite contatto con altri metalli, indurimento, superficie metallica che comprime la superficie di un metallo più soffice per produrre una superficie lucida. [Krar, Steve F. ed. Illustrated Dictionary]

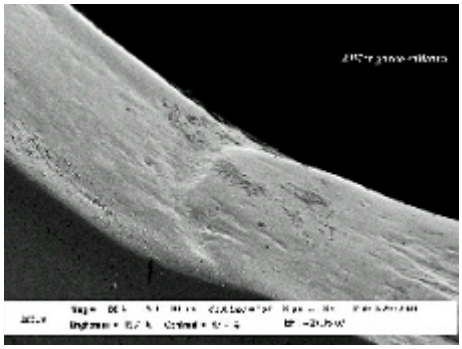


Fig. 5, Giunzione del gambo di un anello con smeraldo, Pompei, Museo Archeologico di Napoli, code 8350

Nelle eccezioni delle definizioni il metodo di burnishing era impiegato per unire due parti di materiali metallici duttili (es. oro) nascondendo le tracce di giunzione.

La foto SEM in Fig.?, si riferisce ad un particolare che evidenzia la presenza di strutture cristalline allungate che potrebbero indicare una tecnica di saldatura per burnishing. L'anello di Età Imperiale (I-II d.C.) proviene da Pompei ed è conservato al Museo Archeologico di Napoli. Lo studio, realizzato nel Laboratorio di Materiali Nanostrutturati del CNR di Roma dalla dr.ssa Daniela Ferro e dalla dr.ssa Daniela Tosiini è in attesa di pubblicazione.

Casting

1) Consiste nel versare un metallo fuso in uno stampo di materiale refrattario, e lasciare che si raffreddi assumendo la forma dello stampo. La temperatura alla quale il metallo è versato è scelta con la massima accuratezza, e anche la velocità di versamento è controllata con grande attenzione per impedire la formazione di bolle d'aria. Lo stampo deve essere tolto non appena il metallo si è solidificato. [Simons, Eric N.]

2) Processo di produzione manufatti metallici tramite colaggio di metallo fuso in uno stampo cavo.

Lo stampo metallico duplica l'oggetto (legno, cera dura, ecc.) originariamente impresso in uno stampo materia. [Schroder T.]

In alcuni processi la colata di metallo fuso tra due parti di un oggetto ne permette l'unione realizzando così una saldatura.

Casting-On

1) Metodo d'unione di due o più oggetti metallici versando il nuovo metallo su parti metalliche. [Jewelmed]
2) Vecchio metodo di salvataggio di parti danneggiate da fusione o parti di fusione. Una quantità sufficiente di metallo fuso è versata in un'area difettosa e fuso il metallo nelle immediate vicinanze del difetto e riprodotta la forma originale della fusione. Metodo anche chiamato Burnig-on. [Simons, Eric N.]

Colloidal Soldering/Copper Salt Joining

Il processo di saldatura identificato con il termine Colloidal soldering consiste nell'applicazione di sali di Cu in polvere nella zona oggetto della saldatura, attraverso un liquido veicolante, costituito da un miscuglio d'elementi organici di natura vegetale, non ancora ben identificato, chiamato anche Chrisocolla. I Sali di Cu sono ridotti a Cu metallico in atmosfera riducente con fuoco da carbone. Si forma quindi un film liquido di lega Cu/Au che si attacca sui punti di contatto. [Jewelmed]

Dalla ricerca bibliografica effettuata, si è trovato che il termine è usato con molte eccezioni perché, non conoscendo ancora tutti i dettagli di come questo tipo di giunzione fosse realizzato, se ne ipotizzano numerose varianti. Per esempio Duval ed Elvere [Duval, A. R.; Eluere, C..], indicano lo stesso processo sopra descritto con il termine di Copper-salt (to binding). Gli stessi autori individuano il tipo di Sali di Cu utilizzati nella malachite o nell'azzurrite e sottolineano che, quando l'incremento di Cu è basso e la zona di diffusione è limitata, l'identificazione di questa tecnica risulta difficile. Un esempio molto antico di questa tecnica di saldatura è stato trovato in una lamina ornamentale, proveniente da Susa, datata XIII secolo a.C., attualmente conservata al Louvre (N. Inv. SB 575) [Duval, A. R.; Eluere, C.]. Il reperto presenta una decorazione costituita da una fila di grani saldati sul bordo. Le analisi SEM-EDS mostrano che la lega della lamina d'oro presenta una composizione percentuale pari al 20% d'Ag, ed al 2% di Cu, quella dei granuli presenta invece il 31% d'Ag e il 2% di Cu, mentre nella zona di saldatura aumentano lievemente sia la concentrazione del Cu, fino a raggiungere un valore compreso tra il 3-4 %, sia la concentrazione dell'Ag messa in evidenza tramite una mappatura in cross section su un frammento, trovato rotto del pezzo.

Questa tecnica di saldatura è ancora utilizzata nell'Età del Ferro (500 a.C.) come si è potuto riscontrare dall'analisi di 13 vaghi d'oro, appartenenti ad una collana proveniente dalla Bretagna, Francia dell'ovest e di un frammento di collana dell'età del ferro, proveniente dalla Francia Orientale.

Nel VII sec. a.C. questa tecnica di saldatura a Sali di Cu è utilizzata per la realizzazione di una fibula serpentina, decorata a granulazione, attualmente conservata nel Museo Archeologico di Firenze, proveniente dal "Circolo di Perazzeta" Marsiliana d'Albenga.. Parrini, Formigli e Mello [Parrini P., Formigli E., Mello E.], hanno studiato un frammento di lamina con tre di queste sfere, che sono state successivamente poste in resina, lucidate, e studiate in sezione trasversale come provino metallografico mediante un dispositivo X-ray microprob montato su SEM JEOL50A per misure di fluorescenza a raggi X. La composizione della lega è risultata 65% Au, 32% Ag e la

concentrazione di rame variante dal 1.23% al 3.2% muovendosi dal centro del grano alla lamella. Il contenuto di rame incrementa nel collo della saldatura e decrementa allontanandosi da essa. Questa variazione di composizione può essere attribuita alla diffusione di Cu dalle zone decorate, come accade nella tecnica di granulazione copper-salt soldering (malachite od azzurrite). Gli autori sottolineano che lo spessore ridotto, 20 m, della lamella può aver facilitato la diffusione stessa ed escludono l'uso del sintering, perché necessita di un controllo sensibile della temperatura.

Da questo breve excursus si intuisce come, il grande interesse suscitato dalla conoscenza di questo tipo di saldatura, deriva dal fatto che è il metodo, o uno dei metodi, impiegato nella realizzazione dei gioielli a granulazione e filigrana, che ancora oggi destano stupore per la qualità esecutiva e per il fatto che si ritrova in manufatti propri a diverse culture lontane tra loro per periodo storico e per posizione geografica.

Crimping

Unione meccanica tra due pezzi di metallo nella quale sono deformati e sovrapposti o attaccati. [Dizionario Scott David A.] Il metodo consiste nell'unire due parti di metallo semplicemente sovrapponendole o piegandole insieme. Le due superfici sovrapposte possono, o non possono, essere levigate per nascondere le tracce d'unione.

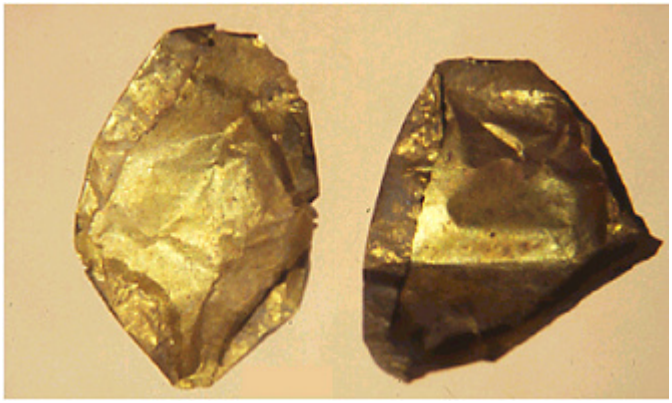


Fig. 6, Vaghi di collana con *crimping*, Pakistan, datati presumibilmente VI secolo a.C. Museo Naz. Arte Orientale di Roma

Il crimping può essere considerato come una delle primordiali forme di saldatura e uno dei primi esempi in cui è rintracciabile l'utilizzo di tale tecnica è costituito dai vaghi componenti una collana trovata nell'Iran dell'est, datata 2900-2400 a.C., conservata al MNAO di Roma. [IMNS, CNR, in attesa di pubblicazione]. Da analisi diagnostiche SEM-EDS, è stato riscontrato che i vaghi sono stati realizzati piegando una sottile lamina d'oro su un nucleo terroso. Il Fig.? , è ben visibile la tecnica del crimping su due vaghi di collana, ritrovati nell'area Pakistana, presumibilmente appartenenti al VI secolo a.C.

Molto importante nella tecnica del crimping è il concetto di durezza, in quanto la lamina sottoposta a piegatura doveva essere resistente allo stress meccanico. La durezza di un materiale viene definita come la resistenza che esso oppone a farsi improntare sotto la spinta di un altro corpo di forma definita, chiamato penetratore, fatto di materiale molto duro. L'intenzionalità dell'uso di una lega o di un'altra, lascia supporre la conoscenza empirica almeno di alcune delle proprietà meccaniche legate alle concentrazioni degli elementi. In funzione della composizione della lega Au-Ag-Cu variano i valori di durezza come mostrato in Tab. ? [Tylecote]:

Au%	Ag%	Cu%	Durezza (HV)
100	0	0	0.40
75	20	5	0.70
75	10	15	1.10
42	45	13	2.40

Diffusion Bonding/ Welding

1) Con il singolo termine di Diffusion ma anche di Diffusion Bondinf s'intende la migrazione di una lega o metallo in un altro, che crea un forte e permanente legame metallico. L'interdiffusione avviene anche con la migrazione del metallo secondario nel primo. Usualmente la temperatura è il requisito affinché avvenga questo processo. [Dizionario Scott David A.]
2) Con il termine diffusion welding (DFW). s'intende un processo di saldatura a stato solido. L'applicazione della pressione ed elevate temperature, produce una coalescenza senza produrre deformazioni macroscopiche, fusione, o movimento relativo delle parti. Un filtro metallico solido (aiuto per la diffusione) può o non può essere inserito tra le superfici da congiungere. [Weisman, Charlotte ed.]

Questa tecnica di saldatura è ampiamente utilizzata in antico ma, anche in questo caso, non sempre il termine che la descrive è impiegato in modo univoco.

Il termine è anche utilizzato per descrivere il processo per dorare i metalli, ad esempio una foglia d'oro su una superficie d'argento, mediante contatto tramite pressione per lungo tempo. [Jewelmed]

Uno dei più antichi reperti, che attesta l'utilizzo di questa tecnica come saldatura, è un orecchino d'oro a pendente Iraniano del IV sec. a.C., conservato al Muséum du Louvre., inventario AO3171 [Demortier, G.. LARN]. I risultati attenuti dall'analisi in 21 punti differenti del gioiello indicano l'aumento della concentrazione dell'oro, la diminuzione delle concentrazioni dell'argento e del rame nelle saldature. L'autore interpreta tale dato come una diffusione per riscaldamento dei due metalli diffusion bonding nel corpo centrale dell'oggetto, che conduce all'ipotesi di un riscaldamento, fino ad una temperatura di 1000°C, e l'eliminazione selettiva dei metalli meno nobili durante il processo di riscaldamento.

È attestato l'uso di questa procedura di saldatura anche dagli orefici etruschi [Demortier].

Spostiamoci nella Roma del II sec. d.C., da cui proviene un piccolo anello del diametro di 4mm., Roma II secolo d.C. [Demortier, G.. Review of the recent applications]. Questo gioiello è stato realizzato componendo in due file 10 grani d'oro saldati insieme su ambo i lati di una lamina ritorta. Dalle analisi PIXE si è ricavato che le concentrazioni dell'oro, dell'argento e del rame sulla base d'oro è rispettivamente: Au =88%, Ag =8.1%, Cu =3.8%, mentre nella zona di saldatura il rame sale al 7.2%. La tecnica di saldatura è, descritta come diffusion bounding usando il solid state diffusion of cupper proveniente dal rame grezzo introdotto sotto forma di polvere fine tra le parti che devono essere saldate e poi, scaldate alla temperatura di circa 890°C, non molto al di sotto dal punto di fusione della lega di base. Nel processo di diffusion bonding, non viene raggiunto lo stato liquido e il materiale analizzato, nelle vicinanze della saldatura, mantiene la stessa concentrazione in oro ed argento del saldante.

Muovendoci nel tempo verso epoche più recenti, troviamo l'utilizzo di questa tecnica in una croce bizantina esposta al Belrin Museum (Belrin Dahlem n.12/62), [Demortier, Guy. Ion beam analysis] finemente decorata con filigrana e granulazione. L'aumento della concentrazione del rame fa ipotizzare una saldatura tramite diffusion bonding whit copper.

Ritroviamo il termine diffusion bonding in altri autori come Oddy-La Niece-Curtis-Meeks 1981 [34] che utilizzano per i loro studi le tecniche X RAY e SEM (Scanning Electron Microscopy) ed EDS (Energy Dispersive Spetroscopy), come tecnica usata per la doratura di oggetti. Thouvenin 1973 [Thouvenin A., riassumendo le considerazioni riportate in letteratura e discutendo sulla perizia che antichi artigiani ponevano nel realizzare saldature molto belle e minuscole, sostiene che leghe brazing vengono utilizzate per la realizzazione di "macro saldature" mentre per le "micro saldature" viene utilizzata la saldatura per diffusione a circa 900˚C, ottenuta da una polvere molto sottile di CuO_2 minerale rame, la quale produce in situ una lega binaria o ternaria: è lega binaria quando il rame diffonde nell'oro puro o lega, ternaria quando il rame diffonde in lega Au/Ag o lega Cu/Au/Ag. Poiché la diffusione del rame avviene ad una temperatura più alta di 890˚C è essenziale lavorare con oro ad alto grado di purezza in modo da evitare, durante il riscaldamento, la fusione della parte che deve essere saldata, in più questa procedura richiede una

locale diffusione di rame-argento e bisogna evitare il rigonfiamento di materiale intorno a piccoli dettagli decorativi come la granulazione.

Dal punto di vista chimico, la diffusione è un moto spontaneo di atomi nei solidi cristallini provocato da un'agitazione termica. L'equazioni fenomenologiche complessive che descrivono il moto dei materiali si possono ricondurre alla prima ed alla seconda legge di Fick, indipendentemente dal mezzo in cui il fenomeno avviene, anche se i meccanismi con cui tale processo avviene possono essere diversi.
Si ricorda:

I legge di Fick

Con J = flusso di soluto misurato in atomi m-2 sec-1
c = la concentrazione per unità di tempo
x = indica la direzione della diffusione
D = coefficiente di diffusione

$$J \equiv -D \frac{\delta \mathrm{c}}{\delta \mathrm{x}}$$

Si nota che il segno meno sta ad assicurare che un flusso positivo di atomi va nella direzione di una concentrazione decrescente.

II legge di Fick

D = coefficiente di diffusione (diffusività)
c = la concentrazione per unità di tempo
x = indica la direzione della diffusione

$$\frac{\delta c}{\delta t} \equiv \nabla \left(D \nabla ci \right)$$

La II legge di Fick afferma la relazione esistente tra il gradiente di concentrazione Δci delle specie "i" e la velocità di variazione della sua concentrazione causata dalla sua diffusione in un dato punto del sistema.

Se si considera un solido cristallino, l'esistenza dei grani fa sì che ai bordi dei grani la diffusività è facilitata ed è caratterizzata da una minore energia d'attivazione. la Fig.? mostra un grafico qualitativo della diffusività nell'argento policristallino.

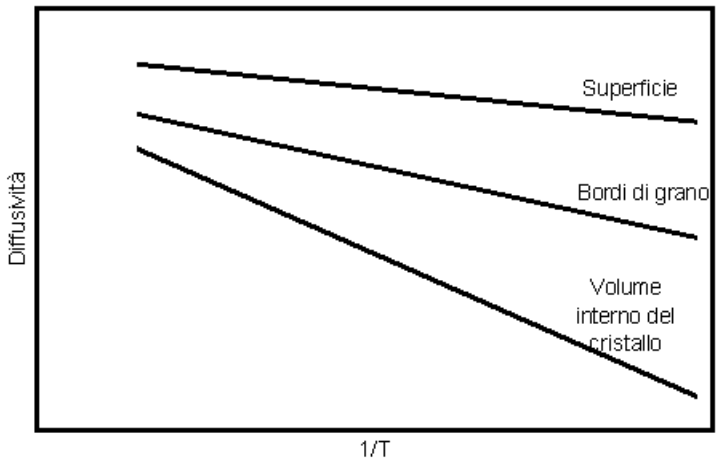


Fig. 7, differenti diffusivita' nell'argento policristallino nel caso di saldature, applicazione della legge di Flick

Oltre al movimento dentro il volume del cristallo, grano, e lungo i confini del grano, il materiale può diffondere lungo una superficie libera ed in questo caso l'energia di attivazione richiesta è minore.

Questo principio lo ritroviamo assai spesso in molti processi antichi che riguardano interazioni tra metalli di diversa natura. Rientrano nella tematica l'applicazione dell'oro sul rame, bronzo o argento (dorature a foglia o a lamina) nella statuaria e nell'oreficeria, oppure su sottili lamine d'argento e nella realizzazione di fili dorati. Si tratta in tutti i casi dell'unione di due metalli, ed il termine diffusion bonding ben si adatta alla descrizione di tale processo.

Forge Welding

1) E’ un processo di fusione allo stato solido in cui si produce il riscaldamento delle parti da unire fino alla temperatura di fusione e poi battendo insieme le due parti in modo sufficiente da causare una deformazione permanente sulla superficie di giunzione. [Krar, Steve F. ed. Illustrated Dictionary]
2) Processo di fusione nel quale le parti da saldare sono scaldate e poi martellate o pressate insieme. [Jewelmed]

Forging

Sagomatura di un metallo, ancora caldo, tramite martellamento. [Atil, P. Jett, W.T. Chase]. Tramite sovrapposizione di due lembi metallici poteva essere utilizzato come embrionale tecnica di saldatura.

Fusing

Il termine generico fusing [Swann, C. P.; Betancourt, P. P.; Fleming], viene talvolta espresso anche con il termine hard soldering, in contrapposizione con il termine soft soldering. Questo metodo necessita dell’applicazione di un fondente sulle superfici da saldare.

La tecnologia è individuata su una spilla d’oro [Swann, C. P.; Betancourt, P. P.; Fleming], appartenente alla collezione dell’University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology in Philadelphia (n. 66-6-1) proveniente, insieme ad altri gioielli d’oro, da Troad nel nord-ovest dell’Anatolia nel III sec. a.C.. Questo gioiello risulta essere il primo esempio documentato dell’uso di tecniche di fusione e di lavorazione sofisticare. Gli autori nello studiare le zone di giunzione, usando la tecnica PIXE, riscontrano in esse un arricchimento in rame, dal 2.3% al 5.81%. Tale dato fa loro appunto ipotizzare una sofisticata tecnica di saldatura tramite fusione, joining tecnique of fusing, con l’uso come fondente dei sali di rame.

Un fondente comune nella gioielleria antica è il carbonato di rame, malachite e/o azzurrite, anche se in gioielleria è usato il termine generico di “sali di rame”. Tale fondente viene applicato in piccole quantità, sulla zona da saldare, combinandolo a materiale organico, collagene, tuorlo d’uovo che trattengono i particolari da saldare nella posizione. Quando l’oggetto viene scaldato, il fondente si stende sulla superficie d’oro che deve essere saldata. La temperatura viene poi applicata gradualmente: a 100°C il carbonato di rame si trasforma ad ossido di rame; a 850°C il carbonio si unisce all’ossigeno proveniente dall’ossido di rame per formare diossido di carbonio, lasciando il rame metallico; a 890°C il rame e l’oro si saldano ad una temperatura ben al di sotto del punto di fusione dell’oro, 1063°C.

Hard Soldering

Termine alternativo del Branzing Alloy o lega Cu-Ag per saldatura. Il termine opposto soft soldering è l’utilizzo di leghe piombo-stagno. [Dizionario Scott David A.]

Local heating of the junction region

Questo termine è stato utilizzato in un lavoro di Demortier [21] per la descrizione di un’altra parte del gioiello, identificato come orecchino d’oro a pendente Iraniano del IV sec. a.C., conservato nel Muséum du Louvre e catalogato come AO 3171. In questa saldatura l’aumento della

concentrazione dell'oro e la diminuzione delle concentrazioni dell'argento e del rame, fanno ipotizzare come processo di saldatura, una saldatura tramite local fusion degli elementi da unire, usando una temperatura di circa 1000ºC. Infatti, l'incremento dell'oro è dovuto all'eliminazione selettiva dei metalli che, essendo meno nobili, durante il processo di riscaldamento si ossidano e poi vengono asportati meccanicamente durante le fasi di pulitura.

Anche su un altro oggetto, una spilla "norico Pannonia" conservata al National Museum of Slovenia, catalogata no. R6913, Demortier [gold artifacts from Slovenia] nota, sempre usando la tecnica PIXE, che due elementi decorativi a forma d'ali, sono saldati al corpo della spilla con un riscaldamento locale.

Deduzione questa, ricavata notando che nella composizione della lega d'oro, di cui sono fatte le ali, c'è una grande percentuale di Cu 2.2%, che fa supporre agli autori la specifica tecnica sopra citata. Scrivono, infatti, che le ali sono fatte di una lega con un punto di fusione più basso di circa 20ºC rispetto al corpo della spilla così da poter eseguire il legame tramite local heating of the junction region. L'analisi di questa regione con la tecnica PIXE rivela un punto di giunzione con un lieve aumento della concentrazione dell'Au e diminuzione della concentrazione del Cu e dell'Ag, fenomeno che avviene secondo gli autori come risultato di un'ossidazione selettiva durante il processo di riscaldamento.

Pressure Welding

Applicazione di un'elevata pressione per un breve periodo tanto da produrre un aumento di temperatura con una fusione locale simile al Sintering. [Jewelmed].

Sintering

Il termine sintering indica una [Duval, Eleuere] una tecnica di saldatura nella quale le parti sono unite senza l'aggiunta d'alcun elemento o lega saldante, ma soltanto tramite riscaldamento dalla superficie fino al raggiungimento di una temperatura che consenta un'incipiente liquefazione dei primi stati esterni (rammollimento) senza liquefare però il corpo dell'oggetto. Non si notano importanti cambiamenti nella composizione delle aree di contatto anche se si possono osservare piccole eliminazioni selettive dei metalli meno nobili durante il processo di riscaldamento.

Tale tecnica è stata diagnosticata, mediante analisi SEM-EDS su microframmenti campionati, su un cilindro ornamentale d'oro proveniente da Susa, Iran, II° millennio a.C., conservato al Louvre, (inv. SB5766). Analizzando la granulazione e la filigrana che decorano quest'oggetto d'oro, si nota che la lega preziosa di tutto l'oggetto ha composizione del 76% d'oro, del 22% d'argento ed il 2% di rame, composizione che non risulta mai diversa né sui piccoli grani né nelle zone di saldatura.

Echt R., Thiele W. R. [Echt, R.; Thiele, W.] intendono con il termine sintering la tecnica di legame a stato solido che si ottiene polverizzando il metallo e riscaldandolo solitamente al 65-80% della sua temperatura di solidus. I grani in polvere sono quindi uniti insieme tramite diffusione, così da riavere un corpo solido e da fare da ponte per congiungere le parti da saldare.

Soldering

Il termine è apparentemente generico e viene utilizzato nella definizione di varie tecnologie di giunzioni di parti metalliche. Può essere utilizzata per descrivere una saldatura che avviene mediante solder, cioè lega saldante. Il termine è comunque utilizzato in maniera sommaria e non univoca dai diversi autori che studiano le antiche tecnologie di saldatura.

Per esempio Demortier [Demortier, G. Tartesic] descrive, con questo termine, un tipo di saldatura su di un oggetto spagnolo, P1 "El Peroso" V° secolo d.C. (Siviglia, Spagna) periodo orientalizzante della Valle del Guadalquivir. Nella descrizione della realizzazione del manufatto, eseguito a "Repusse", parla di tre parti soldered nelle zone di giuntura, dove si nota un aumento della concentrazione del rame, che risulta anche largamente disperso, ed una conseguente diminuzione della concentrazione dell'oro. Questa stessa procedura però viene riportata in altri lavori dello stesso autore anche come brazing, ossia l'uso di una lega con punto di fusione di almeno 50-80ºC più bassa del corpo dell'oggetto.

Fig. 8, Putto Graziani, II a.C. con l'iscrizione etrusca *fleres tec sansl cver*. Si nota la saldatura a vaschetta tipica dei grandi bronzi con % di Cu mediamente superiore

La saldatura definita come Soldering, nell'accezione in cui prevede l'utilizzo di un solder, può essere specificata nelle tecniche di Soft Soldering e Hard Soldering, letteralmente Saldatura Dolce e Saldatura Forte.

La distinzione fra le due tecniche viene fatta in funzione del punto di fusione della lega saldante utilizzata. Se il saldante ha un punto di fusione solo di poco inferiore a quello del metallo da saldare, si diffonde nel pezzo da saldare producendo una giunzione tenace chiamata hard soldering o a volte brazing; se il suo punto di fusione è molto più basso si ottiene una saldatura debole detta soft soldering. [An Illustrated Dictionary of Jewelry]

Analizziamo singolarmente i due diversi tipi di saldatura.

A conferma della definizione, la tecnica della Soft Soldering nel "An Illustrated Dictionary of Jewelry" [An Illustrated Dictionary of Jewelry], è definita come un processo che unisce pezzi metallici con l'inserimento di un materiale saldante, metallo fuso, avente un punto di fusione più basso dei metalli che costituiscono i pezzi da unire.

Nel progetto Jewelmed [Jewelmed] è definita come una tecnica di giunzione, in cui il materiale di riempimento ha un punto di fusione inferiore a 427 °C. Questa data è una definizione più specifica relativa al suo utilizzo nella fabbricazione di oggetti in leghe preziose.

In un articolo sui gioielli d'oro, trovati negli scavi di Troia, [Swann, C. P.; Betancourt, P. P.; Fleming, S. Floyd, C. R.; PIXE analysis of Trojan gold jewelry] si trova l'evidenza diagnostica dell'utilizzo del Soft Soldering. Gli autori sottolineano la difficoltà del processo di saldatura dovuta all'introduzione di un metallo di differente natura e che implica, nel processo di fusione e raffreddamento, tensioni e modificazioni da stress residui, non facilmente controllabili.

Weld

Termine usato per descrivere una giunzione fatta tra due metalli eseguita tramite riscaldamento ed unione di due parti separate senza l'applicazione di saldante. Anticamente la weld era spesso fatta su metalli preziosi, come oro ed argento e nell'unione di componenti di ferro, specialmente nella fabbricazione del ferro battuto. [Dizionario Scott David A.]

Welding

Il termine Welding indica, in generale, un processo di giunzione di materiali, che avviene attraverso la fusione di materiale per riscaldamento a adeguate temperature, con o senza l'applicazione di pressione e/o l'uso di metallo di riporto. [Weisman, Charlotte ed.] Nel A Dictionary of Foundry Work, si specifica il tipo di processo, che comporta il riscaldamento dei due pezzi di metallo da unire fino a che la sua superficie diventa plastica. A questo punto si mettono in

contatto i due pezzi e, senza pressione, vengono uniti. [Simons, Eric N.]. Per i metalli preziosi, il termine, in conformità alle definizioni già date, sta ad indicare l'unione tra due metalli in cui la giunzione di due pezzi metallici avviene a temperature prossime ai loro punti di fusione. [Jewelmed].

Per lo stesso processo descritto sono state individuate anche le altre due definizioni di liquid phase bonding process e di fill material. [Echt R., Thiele W. R.]

Bibliografia

Jewelmed Project ICA3-1999-10020

Krar, Steve F. ed. Illustrated Dictionary of Metalworking and Manufacturing Technology, New York: McGraw-Hill, 1999

Formigli Edilberto, L'antica tecnica dei bracciali a filigrana, Studi Etruschi, XLIV, (1976) 203-210.

Dizionario Scott David A., in Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals, The Getty Conservation Institute

Walsh, Ronald A. McGraw-Hill Machining and Metalworking Handbook, New York: McGraw-Hill, 1994

Demortier G., Le Cadmium a-t-il été utilisé in bijouterie antiques, "Archeologia", 176, 1983.

Demortier, G.. Analysis of gold jewelry artifacts. Characterization of ancient gold solders by PIXE. Gold Bull. (1984), 17(1), 27-38.

Demortier, Guy. Milli and microprobe PIXE for the analysis of ancient brazing of gold. Microbeam Anal. (1984), 19th 249-52.

Demortier, G.. LARN experience in nondestructive analysis of gold artifacts. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (1986), B14(1), 152-5.

Piette, Michel; Demortier, Guy Bodart, Franz. PIXE analysis of solders on ancient gold artifacts with a nuclear microprobe. Microbeam Anal. (1986), 21st 333-6.

Demortier, Guy. Ion beam analysis of gold jewelry. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B (1992), B64(1-4), 481-7.

Demortier, G.; Fernandez-Gomez, F.; Ontalba Salamanca, M. A.; Coquay, P. PIXE in an external microbeam arrangement for the study of finely decorated Tartesic gold jewelery items. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (1999), 158 (1-4), 275-280.

Echt, R.; Thiele, W.. Sintering, welding, brazing and soldering as bonding techniques in Etruscan and Celtic goldsmithing. NATO ASI Ser., Ser. E (1995), 280(Prehistoric Gold in Europe), 435-51.

Duval, A. R.; Eluere, C.. Solder characterization on ancient gold artifacts with the electron microprobe. Scanning Electron Microsc. (1986), (4), 1331-5.

Schroder T., The National Trust Book of English Domestic Silver 1500-1900, Viking in association with the National Trust, p.321-326Krar.

Simons, Eric N. A Dictionary of Foundry Work. London: Crosby Lockwood, 1972

Schroder T., The National Trust Book of English Domestic Silver 1500-1900, Viking in association with the National Trust, p.321-326Krar.

Parrini P., Formigli E., Mello E.: Etruscan Granulation: Analysis of Orientalizing Jewelry from Marsiglia D'Albenga, American Journal of Archaeology 86 (1982), 118- 121.

Tylecote R.F., The early history of metalurgy in Europe, Longman, London (1987)

Weisman, Charlotte ed. AWS Welding Handbook:Fundamentals of Welding. Vol. 1, 7th ed. Miami, Fla: American Welding Society, 1976.

Demortier, G.. Review of the recent applications of high energy microprobes in arts and archaeology. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (1991), B54(1-3), 334-45

Demortier, Guy. Accelerator-based analysis of gold jewelry items and experimental archaeology. Annali di Chimica (Rome) (1997), 87(1-2), 103-112

Thouvenin A., Rev. archéol. de l'Est et du centre-Est, France 24 (1973) 11

Atil, P. Jett, W.T. Chase, Islamic Metalwork in the Freer Gallery of Art, Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, Washington 1985

Swann, C. P.; Betancourt, P. P.; Fleming, S. Floyd, C. R.; PIXE analysis of Trojan gold jewelry. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (1997), 130(1-4), 320-323

Newman, Harold. An Illustrated Dictionary of Jewelry. London: Thames & Hudson, 1981 (1999)

Smit, Z.; Budnar, M.; Pelicon, P.; Zorko, B.; Knific, Istenic, J.; Trampuz-Orel, N.; Demortier, G.. Analyses of gold artifacts from Slovenia. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2000), 161-163 753-757

Echt, R.; Thiele, W.. Sintering, welding, brazing and soldering as bonding techniques in Etruscan and Celtic goldsmithing. NATO ASI Ser., Ser. E (1995), 280(Prehistoric Gold in Europe), 435-51

Simons, Eric N. A Dictionary of Foundry Work. London: Crosby Lockwood, 1972

Pendeloque au chien de Suse, Louvre Museum, SB 5692, https://collections.louvre.fr/en/ark:/53355/cl010122992 accessed at jul/08

Roma, giugno 2007