POLITECNICO DI TORINO

Corso di Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea di secondo livello

Armi ed armature in acciaio di epoca rinascimentale: caratteristiche metallurgiche e processi di produzione e decorazione

Relatori:
prof. Paolo Matteis
prof. Giorgio Scavino

Candidato:
Roberto Pallaro

Marzo 2020

Sommario

1. Introduzione 7

2. La siderurgia antica 9

2.1. Introduzione 9

2.2. Il minerale 9

2.3. Lavorazioni primarie: la produzione dell'acciaio 10

2.3.1. Metodo diretto + carburazione 10

2.3.2. Metodo diretto per produrre acciaio 12

2.3.3. Metodo indiretto 12

2.3.4. Composizione della scoria 13

2.4. Lavorazioni secondarie: forgiatura e trattamenti termici 14

2.4.1. La forgiatura 14

2.4.2. La bollitura (saldatura allo stato solido) 15

2.4.3. La carburazione 15

2.4.4. I trattamenti termici 15

3. Le decorazioni sulle armi antiche 19

3.1. Introduzione 19

3.2. La doratura 19

3.2.1. La lamina d'oro 19

3.2.2. La foglia d'oro: interdiffusione con rame e argento 20

3.2.3. La foglia d'oro: incollaggio e amalgamazione con mercurio 20

3.2.4. La doratura a fuoco (amalgama di mercurio) 20

3.2.5. La tausia 21

3.2.6. La tecnica della doratura a mercurio e la compatibilità con la tempra 22

3.3. L'argentatura 24

3.4. La bronzatura 24

3.5. La sbalzatura....25
4. Analisi di una spada del XV secolo....27
4.1. Introduzione....27
4.2. Campionamento....28
4.2.1. La spada in esame....28
4.2.2. Prelievo campioni....29
4.2.3. Preparazione campioni e strumentazione....30
4.3. Analisi metallografiche....31
4.3.1. La lama e il codolo....31
4.3.2. La guardia....36
4.3.3. Il pomo....38
4.4. Analisi chimica elementare delle scorie....40
4.4.1. Metodo di misura ed elaborazione....40
4.4.2. Risultati....41
4.5. Analisi chimica elementare della lama....46
4.5.1. Metodo di misura ed elaborazione....46
4.5.2. Risultati....46
4.6. Discussione....47
4.7. Conclusioni....50
5. Analisi chimica di decorazioni e finiture superficiali....53
5.1. Introduzione....53
5.2. Obiettivi....53
5.3. Analisi XRF....54
5.3.1. Descrizione dell'analisi XRF....54
5.3.2. Strumento e software utilizzati....58
5.3.3. Calcolo quantitativo con il software Elio....58
5.3.4. Confronto grafico degli spettri....60
5.3.5. Calcolo quantitativo con il software Artax....60
5.4. Risultati e discussione....62
5.4.1. Composizione delle dorature....62
5.4.2. Oro e argento sulle due rotelle....63
5.4.3. La doratura dello zuccotto....65
5.4.4. La altre dorature....66
5.4.5. Distribuzione del rame nelle dorature a fuoco....66

5.4.6. Le bronzature 67
5.4.7. Il metallo 67
5.4.8. Elementi in tracce 68
5.5. Conclusioni 68
6. Ricostruzione del processo produttivo di una spada decorata 71
Appendice A: scheda museale della spada G-6 79
Appendice B: elenco delle misure XRF effettuate 81
Bibliografia 91

1. Introduzione

In questo lavoro sono raccolte le analisi svolte su una spada prodotta alla fine del XIV secolo a Belluno ed una serie decorazioni superficiali di armi ed armature coeve e di poco successive. Gli oggetti analizzati appartengono al Museo delle Armi "L. Marzoli" di Brescia e forniscono dei buoni esempi della produzione armiera del Nord Italia.

Da sempre le armi e le armature sono state prodotte con le tecniche più avanzate, pertanto sono una perfetta testimonianza delle migliori tecnologie esistenti in un'epoca. Lo studio di questo genere di oggetti non permette di capire solamente a quale punto fosse arrivata la conoscenza degli artigiani dell'epoca, ma fornisce interessanti indizi su come funzionasse l'intero processo produttivo di una regione e, in parte, sulla sua economia.

Lo studio delle armi antiche richiede un approccio multidisciplinare, che incrocia conoscenze storiche, artistiche e stilistiche, nonché una serie di nozioni tecniche necessarie per comprendere i processi di produzione. Questo lavoro si concentra maggiormente sul lato tecnico della questione cercando di trattare aspetti che possano essere di interesse per tutti gli studiosi del settore.

Vengono proposti due studi svolti con approcci complementari, le analisi sulla spada sono state eseguite in maniera distruttiva, mentre le analisi delle decorazioni sfruttano tecniche non invasive. Le analisi distruttive prevedono il prelievo di campioni da un reperto permettendo di ricavare una grande quantità di informazioni sul manufatto. Grazie alle normali tecniche metallografiche è possibile studiare la microstruttura di un oggetto metallico e quindi risalire alla sua struttura, al suo processo produttivo e ad eventuali trattamenti termici. Le analisi invasive permettono inoltre di conoscere con precisione la composizione chimica del metallo e delle scorie presenti in esso. Queste dipendono strettamente dal processo produttivo e dai minerali di partenza e, in certi casi, permettono di risalire al luogo di produzione dell'oggetto. Questo approccio di studio tuttavia compromette, più o meno gravemente, la conservazione dell'oggetto e in alcuni casi lo distrugge completamente. Per questa ragione può essere eseguito solamente su reperti di scarso valore e non sui pezzi più rappresentativi di una collezione. Le analisi non invasive invece sono tutte quelle misure che non alterano in nessun modo la natura dell'oggetto esaminato, come per esempio le radiografie e le spettroscopie. Raramente queste analisi forniscono la stessa quantità di dati di quelle distruttive, ma hanno il pregio di poter essere svolte potenzialmente su tutti i reperti museali, compresi quelli più preziosi.

Un problema comune a tutti gli studi su oggetti antichi è il loro stato di conservazione. Quando si studia un reperto bisogna sempre tenere conto dei secoli di storia che l'oggetto ha vissuto dopo la sua fabbricazione, che possono aver alterato notevolmente alcune sue caratteristiche. Le modifiche non derivano solamente dal naturale deterioramento degli oggetti, si pensi alla corrosione dei metalli, ma possono anche essere volontarie alterazioni avvenute in passato per le più svariate ragioni.

Soprattutto i pezzi che già in antico erano considerati di valore subivano tutta una serie di processi di pulizia e manutenzione in grado di alterarli nella forma e nell'aspetto. Il concetto di restauro conservativo, volto a mantenere l'oggetto nella sua forma originale nasce solamente sul finire del 'Novecento, fino ad allora erano comunemente diffuse pulizie aggressive, modifiche e integrazioni volte a rendere un reperto più "adatto" alle esigenze della collezione.

Di questo aspetto si tiene conto in questo studio e i risultati sono discussi dettagliatamente.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il dottor Marco Merlo, conservatore del Museo delle Armi "Luigi Marzoli" di Brescia, per il supporto e la disponibilità mostratami in questi mesi.

Un ringraziamento speciale va alla società Bruker per il prestito dello strumento di analisi XRF Elio e a Michele Gironda per la partecipazione alla campagna di misure del 28 ottobre 2019.

2. La siderurgia antica

2.1. Introduzione

In questo capitolo vengono brevemente descritte le principali tecniche di produzione e lavorazione dell'acciaio utilizzate in passato. Il discorso segue l'ordine delle lavorazioni necessarie a trasformare il minerale in un prodotto finito, partendo dalla descrizione dei minerali ferrosi. Vengono poi discussi i principali processi di riduzione del metallo e le fornaci in cui questi avvenivano. L'attenzione viene posta anche sulla scoria ottenuta dalla fusione della frazione non metallica del minerale e sul ruolo che questa ha nelle fornaci. Nei manufatti storici sono sempre presenti grandi quantità di queste scorie rimaste intrappolate nel metallo e il loro studio può fornire preziosi indizi sul processo produttivo del metallo. Una descrizione delle principali lavorazioni dell'acciaio, come la forgiatura, la bollitura (saldatura allo stato solido) e dei trattamenti termici, conclude questa sezione e permette di comprendere meglio le osservazioni svolte sulla spada esaminata nel capitolo 4.

2.2. Il minerale

I minerali ferrosi si possono trovare in natura sotto forma di filoni o miscelati con altre rocce, dette genericamente ganga. Anche nei filoni più puri si trova sempre una certa quantità di composti non ferrosi, come silicati (soprattutto selce e quarzi), alluminati, carbonati di Ca e Mg... Parte della ganga viene inevitabilmente introdotta nei forni di riduzione e andrà a formare la scoria. I composti del ferro più comuni sono ossidi e idrossidi come ematite (α-Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4), goethite (α-FeOOH) e miscele di ossidi idrati come la limonite ($FeOOH{\cdot}nH_2O$). Il ferro forma comunemente anche carbonati come la siderite ($FeCO_3$) e solfuri come la pirite (FeS).

I minerali, prima di essere caricati nelle fornaci da riduzione, vanno frantumati meccanicamente per aumentare la superficie reattiva e separarli il più possibile dalla ganga. Ulteriori lavorazioni come lavaggi possono migliorare la qualità del minerale, liberandolo da frazioni organiche e inerti. In alcuni casi è necessario riscaldare il minerale a 200-300°C per rimuovere umidità e acqua di idratazione e decomporre i carbonati: questa operazione prende il nome di arrostimento o torrefazione. In alternativa i carbonati possono essere decomposti in ossidi e CO_2 lasciandoli esposti alle intemperie per circa un anno: il processo è molto più lento, ma non richiede il passaggio in forno.

Lo studio delle miniere antiche è molto importante perché, almeno in alcuni casi, permette di risalire al luogo di produzione del metallo antico. L'idea è quella di studiare la composizione delle scorie non metalliche contenute negli acciai antichi e confrontarla con quella dei minerali delle diverse miniere. Ovviamente il processo produttivo altera notevolmente la composizione della scoria, tutta-

via esistono alcuni elementi che vengono modificati in maniera simile e si può supporre che le loro abbondanze relative rimangano vicine a quelle dei minerali di partenza. Numerosi studi sono stati fatti a riguardo [1] [2] e altrettanti metodi sono stati messi a punto allo scopo [3] [4]… La maggior parte dei metodi, tuttavia, richiede l'analisi di numerosi campioni di minerale provenienti dalle ipotetiche miniere di estrazione, campioni che non sempre sono disponibili. Un secondo limite di questi studi sta della ridotta quantità di manufatti antichi che possono essere distrutti per essere studiati con l'analisi delle scorie. Dal momento che i metodi non possono essere testati su una quantità sufficiente di casi, non è possibile conoscere quale sia la loro reale efficacia ed affidabilità. Nonostante non sia possibile raggiungere delle certezze assolute, gli studi sulle scorie e sulle miniere forniscono dei preziosi indizi che, affiancati alle fonti storiche, spesso consentono di risalire al luogo di produzione ed estrazione.

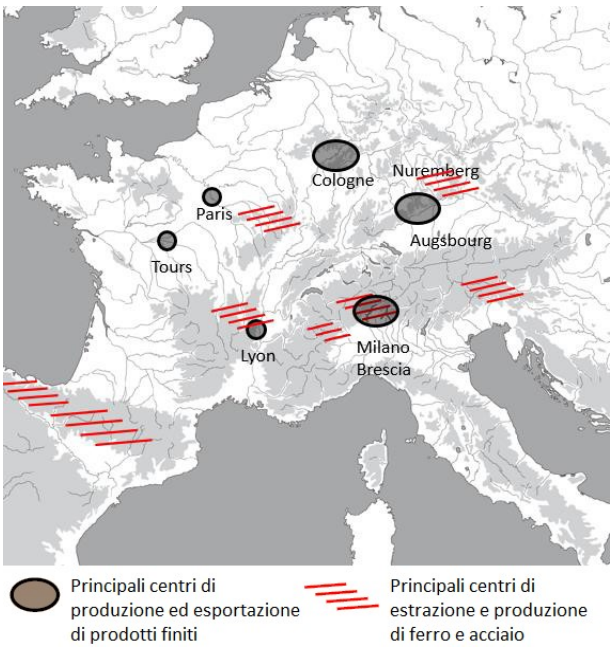


Figura 2.1: principali luoghi di produzione e trasformazione del ferro nel XIV-XVII secolo [5]. Sulle Alpi si trovavano importanti centri di estrazione, come la Val Gardone e Val Trompia in Lombardia e le miniere del Fursil in Veneto dai quali si estraeva soprattutto siderite manganesifera [6].

I principali luoghi di produzione ed esportazione di armi ed armature nel tardo Medioevo e Rinascimento sono noti grazie alle fonti storiche del periodo. Anche i luoghi di estrazione e produzione del metallo, che solo raramente coincidono con i luoghi di trasformazione, sono per lo più noti [5]. Come si può osservare dalla cartina riportata nella figura 2.1, le Alpi italiane erano ampiamente sfruttate per l'estrazione mineraria, grazie agli abbondanti giacimenti di siderite. Il ferro veniva prodotto dalle valli piemontesi alle valli venete, per una serie di fattori favorevoli, come la presenza di boschi che fornivano il combustibile per i forni e di fiumi che alimentavano le ruote dei mulini, azionando magli e mantici. Soltanto in Lombardia, però, si svilupparono anche grandi centri di lavorazione del ferro, così grandi da esportare in tutta Europa. Oltre alle ben note produzioni di questi grandi centri, esistevano ovunque delle produzioni di entità più modesta destinate al consumo locale piuttosto che all'esportazione.

2.3. Lavorazioni primarie: la produzione dell'acciaio

2.3.1. Metodo diretto + carburazione

Nell'Europa medioevale e rinascimentale esistevano essenzialmente tre modi per produrre l'acciaio, descritti in seguito. La prima tecnologia che l'uomo ha utilizzato per produrre il ferro è la riduzione allo stato solido (in Europa, 800 a.C. circa [7]). La riduzione da minerale a metallo si svolge in una piccola fornace in argilla. Essa può essere una semplice buca scavata nel terreno o una fornace alta poco più di un metro; un foro laterale consente di insufflare aria tramite uno o più mantici azionati a mano o da mulini. Nell'immagine 2.2 è visibile la fotografia di una fornace del primo secolo d.C. e la ricostruzione della probabile forma originale [8].

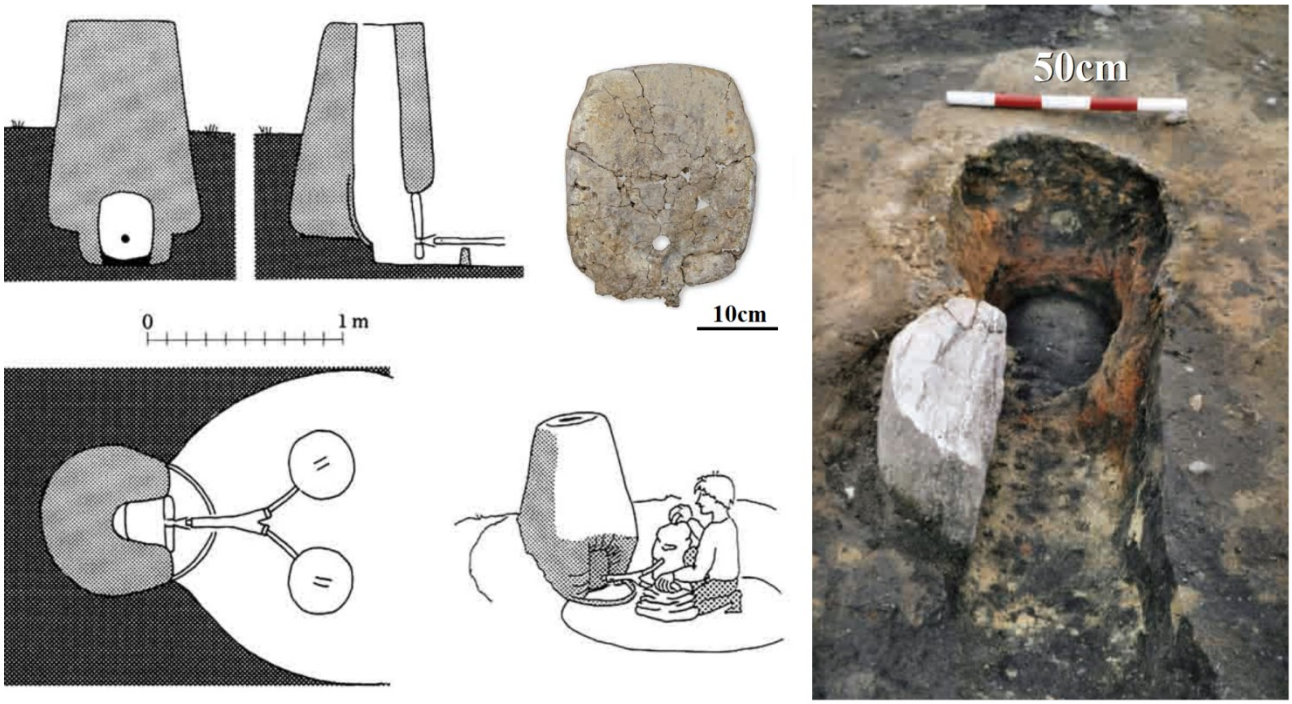


Figura 2.2: ricostruzione di una fornace del I secolo d.C. per la riduzione diretta del ferro. A destra: foto di una fornace rinvenuta a Sønder Holsted (Danimarca). In alto in centro: blocco di terracotta utilizzato per chiudere la base della fornace, si noti il foro di ventilazione, anch'esso ritrovato nel sito della fornace [8]

Il combustibile usato è carbone di legna, il minerale viene aggiunto sopra il combustibile acceso, eventualmente miscelato con altro carbone. Questo tipo di fornace non è in grado di raggiungere la temperatura di fusione del ferro (1534°C), pertanto la riduzione avviene allo stato solido. Il processo è discontinuo e termina con l'estrazione di un blocco poroso di ferro e scoria detto "blumo".

Un ruolo chiave nel processo è svolto dalla scoria. Essa è composta dagli ossidi presenti nel minerale assieme al ferro e dalla cenere del carbone. In base alla composizione può avere temperature di fusione dai 1200 ai 1400°C, che sono le temperature raggiunte da queste fornaci. La scoria liquida protegge le particelle di metallo ridotto dall'ossidazione e consente la loro coalescenza in un blocco spugnoso. Anche nelle successive operazioni di forgiatura del blumo è fondamentale la presenza di una scoria, per fornire protezione dall'ossidazione e permettere la chiusura e saldatura delle porosità. Durante questa fase di forgiatura la compressione fa fluire via la scoria liquida dall'interno del blumo. Inevitabilmente però ne rimangono grosse quantità intrappolate all'interno.

Il metallo che si ottiene con questo modo è povero di carbonio (<0,2%C) e di alliganti. Per aumentare il tenore di carbonio si può sottoporre il ferro ad un'ulteriore processo di carburazione. Esso consiste in un riscaldamento in atmosfera ricca di CO. In questo modo il carbonio viene assorbito dalla superficie del ferro e diffonde al suo interno. Per avere un'atmosfera composta prevalentemente da CO occorrono temperature superiori agli 800°C; esse sono facilmente raggiungibili da una forgia coprendo i pezzi di ferro con uno spesso strato di carbone. È fondamentale non esporre il ferro al flusso diretto di aria dei mantici, che in generale è ossidante. Con questo metodo non si riescono ad arricchire di carbonio pezzi di ferro troppo spessi (0,5-1cm) perché il carbonio non è in grado di diffondere in profondità e si formano sempre gradienti di concentrazione: quando il cuore raggiunge il tenore di carbonio desiderato la superficie risulterà eccessivamente arricchita. Pertanto

questa tecnica fu utilizzata principalmente per produrre piccoli pezzi di acciaio che potevano essere successivamente consolidati assieme per avere pezzi più grandi.

Questo metodo di produzione dell'acciaio era già noto ai Celti nei primi secoli dopo Cristo e rimase per quasi tutto il Medioevo l'unico metodo di produzione dell'acciaio ad alto tenore di carbonio.

2.3.2. Metodo diretto per produrre acciaio

La carburazione del ferro può essere svolta direttamente all'interno della fornace di riduzione. Per fare questo è necessario utilizzare quantità di carbone maggiori e mantenere il forno acceso per più tempo. L'atmosfera ricca di CO riduce il ferro e lo arricchisce progressivamente di carbonio fino a trasformarlo in acciaio. La quantità di carbonio presente nel ferro può variare molto in base alle locali condizioni di atmosfera e temperatura che si sviluppano nella fornace, pertanto il blumo di acciaio che si ottiene è molto eterogeneo. La lunga forgiatura necessaria a consolidare il blumo e rimuovere la scoria, però, permette la diffusione di carbonio ottenendo composizioni più uniformi.

Le condizioni maggiormente riducenti non influiscono solamente sul tenore di carbonio, grazie ad esse si riducono parzialmente anche gli altri elementi presenti nei minerali, come manganese, silicio, fosforo e zolfo. Questi ultimi due possono essere molto nocivi per la qualità finale dell'acciaio ed è quindi necessario utilizzare minerali poveri di P ed S in questo tipo di fornaci. La presenza di tali elementi è meno dannosa se invece si produce ferro a basso tenore di carbonio, perché le temperature e i tempi inferiori fanno si che soltanto una piccola parte di P ed S possa essere ridotta.

Il metodo diretto di produzione dell'acciaio si sviluppò grazie ad una serie di fattori economici che, a partire da XIV secolo, incrementarono la domanda di ferro in Europa. La costruzione di fornaci più grandi ed efficienti permise per la prima volta di ottenere barre di acciaio di grande dimensione [9].

2.3.3. Metodo indiretto

La temperatura di fusione dell'acciaio decresce all'aumentare del contenuto di carbonio. La carburazione del ferro può quindi portare a fondere parte del metallo. Le gocce di metallo liquido sono molto più reattive del solido e assorbono carbonio velocemente. Quando il tenore di carbonio supera il 2,1% quello che si ottiene a raffreddamento non è più acciaio, ma ghisa. Le fornaci per produrre ghisa inizialmente non erano molto diverse da quelle per la riduzione diretta del ferro, se non per le dimensioni maggiori e un maggior consumo di combustibile. Le grandi dimensioni dei forni consentono di raggiungere temperature più alte e di produrre quantità superiori di metallo. In queste condizioni si possono ridurre parzialmente anche manganese, fosforo e silicio. La ghisa prodotta gocciola in mezzo ai carboni, fino a solidificare sul fondo della fornace in un blumo di ghisa. Le fornaci si sono presto evolute consentendo di stillare la ghisa ancora liquida, funzionando in continuo e aumentando notevolmente la produttività del processo [12].

La ghisa che si ottiene in questo modo deve essere liberata del carbonio in eccesso per poter essere lavorata. Prima dell'invenzione del convertitore, il processo si svolgeva in una apposita fornace aperta. I blocchi di ghisa vengono posizionati sui carboni di un grosso fuoco alimentato da mantici. Il calore fa gocciolare la ghisa che viene investita dal flusso d'aria, ossidandosi. Il metallo solidifica sul fondo del forno al di sotto del carbone, dove consolida in un blumo che può essere raccolto. Il processo va ripetuto almeno due volte, riposizionando il metallo sopra i carboni ardenti. Ad ogni rifusione viene ossidata e rimossa una parte del carbonio, fino al raggiungimento del tenore di carbonio desiderato. Il blumo di acciaio che si ottiene deve essere lavorato al maglio per consolidarlo e liberarlo dalle scorie, esattamente come si fa per i blumi di ferro prodotti per via diretta.

L'ossidazione porta alla rimozione dell'eccesso di carbonio dal metallo, inevitabilmente però si ossidano anche parte del ferro e tutti gli altri elementi presenti in lega, formando una scoria. Si calcola che durante questo processo, che durava almeno 5 ore, si perdesse il 23-24% del peso del ferro per ossidazione [13].

L'invenzione di questo processo di produzione dell'acciaio avvenne probabilmente nel XII-XIII secolo, ma furono necessari alcuni secoli prima che esso si affermasse come principale metodo di produzione [7]. Ancora molto c'è da scoprire sul passaggio dal metodo diretto a quello indiretto e sul loro periodo di coesistenza. Sicuramente, in Europa, entrambi i metodi furono utilizzati fino alla Rivoluzione Industriale e all'affermarsi dell'altoforno e del convertitore [1].

2.3.4. Composizione della scoria

I minerali ferrosi sono generalmente ricchi di SiO_2. La silice, in presenza di ossido di ferro, forma la fayalite ($2FeO \cdot SiO_2$) che fonde a circa 1200°C, come si vede nella figura 2.3. Piccole quantità di CaO e MgO derivanti dal carbone possono arricchire la scoria e migliorarne leggermente la fluidità. Nel caso di minerale ferroso povero di silice è necessario aggiungere sabbia silicea alla carica del forno, per poter formare la scoria protettiva.

Una scoria composta principalmente da fayalite contiene grandi quantità di ferro che non potranno essere recuperate. L'aggiunta di minerali ricchi di manganese può migliorare molto la resa di un basso forno poiché il manganese si può sostituire al ferro nella fayalite, finendo nella scoria al suo posto [3].

La silice, in presenza di grandi quantità di ossidi alcalini e alcalino-terrosi, può formare delle fasi vetrose che rammolliscono a partire dagli 800°C per diventare completamente liquide oltre i 1300°C. Le ceneri di carbone sono composte prevalentemente da MgO, K_2O e CaO che assieme alla silice possono formare una scoria vetrosa. Oltre che dalla cenere il calcio può essere aggiunto come additivo, ad esempio come calce o calcare. La scoria vetrosa si forma al posto della fayalite nelle zone povere di ossido di ferro, dove le condizioni sono più riducenti. Ca e Mg tendono a formare solfuri stabili, per tanto, alte concentrazioni di questi due elementi riducono la quantità di zolfo nel metallo e ne migliorano la qualità.

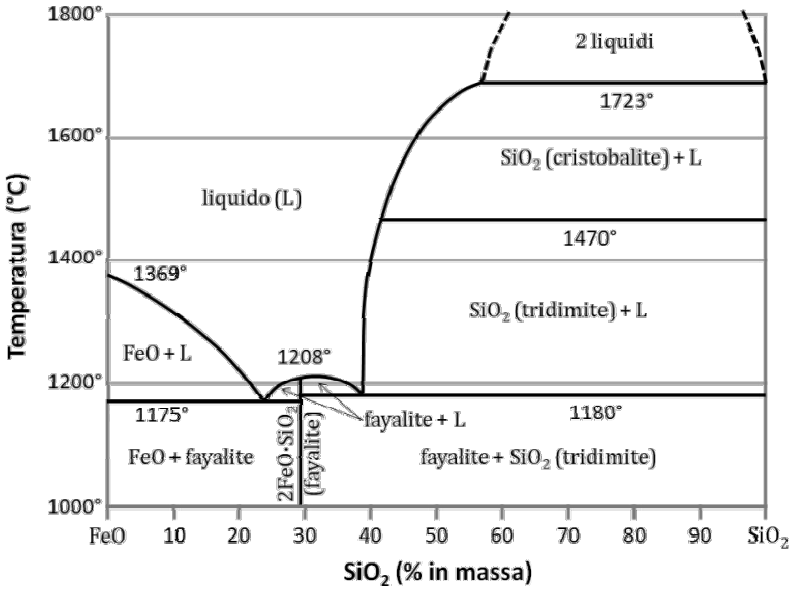


Figura 2.3: a sinistra diagramma di fase wurstite-silice, si osserva la presenza di una composto intermedio 2FeO•SiO2 chiamato fayalite e due eutettici al di sotto dei 1200°C.

Le scorie sono formate da ossidi: principalmente FeO_x, SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, MnO, SrO, BaO e TiO_2 nonché da S e P. Lo zolfo tende a formare solfuri con Fe, Mn, Ca e Mg, tuttavia tradizionalmente nelle composizioni lo si riporta sempre come ossido solfato SO_3. Anche il fosforo può formare fosfuri, ma viene sempre indicato come fosfato P_2O_5, nella successiva trattazione si seguirà questa convenzione, pur sapendo che non sempre essa rispecchia la realtà. Gli ossidi di ferro nella fornace si trasformano tutti in wüstite (FeO) prima di essere ridotti a ferro metallico e in questa forma rimangono anche nella scoria. L'ossidazione a caldo che può avvenire durante le successive lavorazioni, invece, forma magnetite (Fe_3O_4), per semplicità nelle successive analisi si considererà sempre il ferro con numero di ossidazione II.

Gli ossidi che formano la scoria possono avere diverse origini: in parte derivano dal minerale utilizzato, ma possono anche essere aggiunti come additivi. Le pareti del forno possono essere erose o parzialmente fuse dal calore della fornace ed andare ad arricchire la scoria con la loro composizione. Lo stesso discorso vale per la parte inorganica del carbone utilizzato come combustibile che diventa cenere: essendo a contatto diretto con il minerale finisce inevitabilmente nella scoria. Bisogna poi considerare che dalle scorie possono essere rimossi gli elementi riducibili (parte di Mn, Si, P) o volatili (Zn, Pb, As e in parte S). Il bilancio totale degli elementi presenti nella scoria sarà dunque dato dalla somma degli elementi presenti nel minerale, negli additivi, nella cenere del combustibile e nelle pareti delle fornaci erose; da questi andranno rimossi gli elementi volatili e quelli riducibili. La composizione della scoria pertanto è influenzata, oltre che dal minerale di partenza, dall'intero processo produttivo.

La tabella 2.1 riporta le tipiche fonti di ossidi presenti nella scoria e gli elementi solitamente più abbondanti in esse. Come si vede, uno stesso ossido può provenire da fonti diverse e questo rende complicato ipotizzare la composizione del minerale di origine. Bisogna inoltre considerare che Si, Mn, S e P sono parzialmente riducibili nel forni e questo può ulteriormente influenzare le composizioni, poiché essi vengono rimossi dalla scoria.

Tabella 2.1: ossidi solitamente presenti nell'alimentazione di una fornace [3] [4]

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	BaO	TiO_2	SrO	SO_3	P_2O_5
Minerale	++	++	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+
Combustibile	+		+	++		++				+	++	+
Pareti fornace	++	++				+		+	+			
Additivi	+			+								

+ elemento solitamente presente
++ elemento tipicamente presente in grandi quantità

2.4. Lavorazioni secondarie: forgiatura e trattamenti termici

2.4.1. La forgiatura

La lavorazione dell'acciaio viene eseguita per deformazione plastica a caldo tramite le operazioni di forgiatura. La deformazione plastica porta a strutture orientate, sia nella forma dei grani che nella disposizione di inclusioni e scorie. L'acciaio viene scaldato sui carboni ardenti di una forgia alimentata da mantici. Questo tipo di riscaldamento provoca inevitabilmente l'ossidazione superficiale a caldo del metallo con formazione di magnetite e perdita di materiale. In base alla durata della forgiatura si perde dal 5 al 30% del peso dell'acciaio [13]. Visto il grande valore che il metallo ha sempre avuto, i fabbri dovevano essere in grado di lavorare il più velocemente possibile per evitare

la perdita di materiale. La forgiatura viene eseguita a mano o con l'uso di magli mossi da mulini ad acqua a seconda della dimensione del pezzo da lavorare.

2.4.2. La bollitura (saldatura allo stato solido)

È possibile saldare l'acciaio allo stato solido tramite la bollitura. In questo processo si comprimono tra loro le due parti riscaldate ad alta temperatura (>1200°C), l'interdiffusione del ferro porta al consolidamento delle parti in un unico pezzo. Per ottenere una buona bollitura è necessario rimuovere l'ossido di ferro dalle superfici che vanno unite affinché possa esserci il contatto diretto tra i due metalli. La wüstite (FeO) fonde a 1370°C (la temperatura è simile per gli altri ossidi di ferro) e può essere rimossa dalla giunzione facendola fluire via, sono necessarie però temperature piuttosto alte per abbassare la viscosità dell'ossido fino a riuscire a espellerlo. Questo metodo non è molto pratico a causa delle alte temperature (difficilmente raggiungibili in una forgia) e dell'ulteriore ossidazione che il metallo subisce a quelle temperature.

Il metodo più pratico per realizzare una bollitura è utilizzare una scoria disossidante in grado di solubilizzare e trasportare l'ossido di ferro. La scoria, inoltre, evita l'ossidazione eccessiva dei pezzi durante il riscaldamento formando uno strato protettivo. Tipicamente si utilizzano sostanze ricche di silicio come sabbia, argilla o polvere di vetro che, insieme all'ossido di ferro, possono formare la fayalite che fonde poco sopra i 1200°C.

Si utilizza la bollitura anche per unire assieme diversi pezzi di acciaio e formare strutture multistrato in una tecnica detta *damasco saldato*. Nei secoli molte lame sono state realizzate in questo modo, con barre di acciaio ad alto tenore di carbonio saldato attorno ad un'anima di strati di ferro dolce. La bollitura può anche essere usata per ripiegare e consolidare diverse volte uno o più pezzi di acciaio, in questo modo si rende più omogeneo l'acciaio, migliorandone così la qualità. Si ottiene, inoltre, una struttura a bande con delle linee di saldatura generalmente ben visibili in sezione.

2.4.3. La carburazione

La carburazione non è utilizzata solo per produrre l'acciaio a partire dal ferro, ma può anche essere usata per arricchire di carbonio la superficie di un manufatto. Il carbonio diffonde dalla superficie verso il cuore formando un gradiente di concentrazione; questo consente di avere superfici dure mantenendo il cuore più tenace. Il processo è analogo a quello descritto per le barre di ferro grezzo nella sezione 2.3.1 e si può realizzare anche in piccole forge. Lo spessore massimo che si può arricchire con questa tecnica è di circa 1mm.

2.4.4. I trattamenti termici

Per migliorare le proprietà meccaniche dell'acciaio già dall'inizio del Medioevo si diffuse l'uso di trattamenti termici. La tempra consiste nel raffreddare rapidamente l'acciaio dopo averlo riscaldato fino ad austenitizzazione completa (A_3). Questa temperatura varia a seconda del tenore di carbonio come si vede nel diagramma di fase in figura 2.4. La tempra può essere eseguita nei più disparati mezzi tempranti che differiscono principalmente per la velocità di raffreddamento che possono dare (drasticità). Tipicamente si utilizzano soluzioni acquose per tempre drastiche oppure oli per raffreddamenti meno veloci. Per diminuire ulteriormente la drasticità della tempra si possono utilizzare oli o grassi bollenti. I fabbri antichi elaborarono le più svariate ricette di bagni tempranti per ottenere risultati migliori, benché il parametro chiave sia semplicemente la drasticità. La tempra porta alla formazione di martensite (o bainite in certi casi), una fase molto dura, ma più fragile della perlite. Per scongiurare la fragilità eccessiva furono inventate diverse varianti del processo.

Tempra ritardata: consiste nel lasciar raffreddare parzialmente il pezzo in aria prima di temprarlo. In questo modo parte dell'austenite si trasforma in ferrite e dopo la tempra si ha una struttura mista di ferrite e martensite. La ferrite nucleata al bordo del grano austenitico ha strutture allungate ed è detta ferrite allotriomorfa[1]. Un risultato simile si ottiene nel caso in cui il pezzo sia stato riscaldato a temperature insufficienti a trasformare tutta la ferrite in austenite. Se si tempra da una temperatura intercritica (cioè compresa tra A_1 e A_3) la ferrite ancora presente non subisce trasformazione di fase, mentre l'austenite nucleata a bordo dei grani ferritici si trasforma in martensite.

Va sottolineato che gli acciai antichi, essendo generalmente poveri di alliganti, sono molto più difficili da temprare degli acciai moderni. Il ferro puro nuclea rapidamente perlite e ferrite perché non è ostacolato da eteroatomi: questo fenomeno è in competizione con la formazione di martensite. Pertanto il metallo antico è sensibile a ritardi nella tempra anche di pochi secondi e si può avere tempra ritardata anche senza una deliberata attesa prima della tempra [11].

Tempra parziale: consiste nell'estrarre il pezzo dal bagno di tempra prima che sia completamente raffreddato. In questo modo la superficie viene temprata completamente, mentre il centro rimane a temperature più alte. Il calore residuo opera un parziale rinvenimento della martensite, diminuendone durezza e fragilità. In questo tipo di tempra si può formare bainite nelle zone centrali poiché esse rimangono ad alta temperatura per tempi più lunghi.

Tempra completa e rinvenimento: consiste in una normale tempra, seguita da un riscaldamento a basse temperature, detto rinvenimento. In questa seconda fase si trasforma la martensite e si riducono le tensioni interne. Il rinvenimento mantiene alta la durezza se è eseguito a temperature inferiori a 200°C, mentre ripristina maggiormente la tenacità se la temperatura supera i 550°C. A tem-

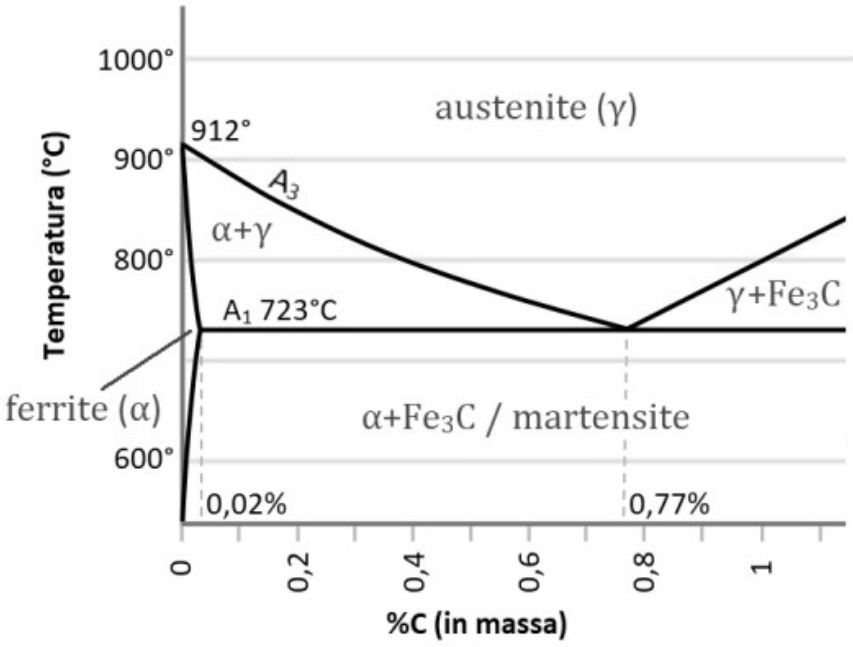


Figura 2.4: porzione del diagramma di fase ferro-cementite. Si può osservare che la temperatura di austenitizzazione completa A3 va da 900 a 723° al crescere del tenore di C per poi salire nuovamente oltre lo 0,77% di C. Se si raffredda velocemente l'acciaio austenitizzato si può avere la formazione di martensite, mentre con raffreddamenti più lenti si ha la formazione di ferrite e cementite.

[1] Il termine, utilizzato principalmente in geologia, si usa per indicare quei cristalli che si formano in una struttura preesistente, cristallizzando negli spazi lasciati liberi dai cristalli già formati. Questi ultimi, che hanno potuto svilupparsi senza vincoli esterni, vengono invece chiamati *idiomorfi*).

perature intermedie si ha un abbassamento della durezza senza particolare incremento di tenacità, anzi si rischia la fragilità di rinvenimento[2].

Il rinvenimento può essere eseguito in maniera diversa sulle varie parti di una lama per ottenere le proprietà che ogni parte richiede: il codolo e il forte devono avere alta tenacità mentre la punta deve privilegiare alta durezza. Furono messi a punto anche processi di rinvenimento *a gradiente* come quello utilizzato dagli spadai di Toledo nel XVII secolo: la lama, dopo essere stata temprata solo per 4/5 della lunghezza, viene ricoperta di sabbia e argilla e il codolo è posizionato nel fuoco di una piccola forgia. Il calore della parte riscaldata rinviene la lama in maniera decrescente man mano che ci si allontana dal codolo, il forte subisce un rinvenimento maggiore e sarà più tenace mentre la punta rimarrà più dura [14] [15].

La tempra di acciai molto eterogenei, come quelli antichi, può portare a fenomeni complessi: ad esempio alla stessa temperatura si può avere austenitizzazione incompleta nelle zone a più basso tenore di carbonio e austenitizzazione completa in quelle ad alto tenore di carbonio a causa della differenza di A_3 tra le due zone. Inoltre, nei manufatti possono crearsi differenze di temperatura dovuti ad un riscaldamento eterogeneo che complicano ulteriormente le strutture che si possono ottenere.

[2]Il fenomeno, noto anche come *malattia di Krupp*, consiste in un calo della tenacità dovuto alla precipitazione di carburi a bordo grano negli acciai temprati riscaldati nell'intervallo 450-550°C.

3. Le decorazioni sulle armi antiche

3.1. Introduzione

Da sempre l'uomo ha cercato di rendere più bello ciò che aveva intorno ed è attratto da ciò che c'è di bello. Le armi e armature antiche non fanno eccezione e nei secoli sono state sviluppate numerosissime tecniche per decorarne il metallo. La decorazione può riguardare la sola forma di un oggetto: i profili, le proporzioni, così come sbalzature e incisioni della superficie. La decorazione si realizza anche tramite l'aggiunta di metalli preziosi, lacche o altre sostanze organiche o addirittura vere e proprie modifiche chimiche, come ossidazioni controllate del metallo. Rivestire un oggetto di ferro, oltre a migliorare le qualità estetiche, può anche avere scopi funzionali, come aumentare la resistenza all'ossidazione, e permette di rendere durevole la bellezza dell'oggetto.

In questo capitolo vengono descritte le principali tecniche di decorazione utilizzate sull'acciaio di armi ed armature, nello specifico la doratura, l'argentatura e la bronzatura del metallo. Viene fatto anche un accenno alla sbalzatura delle lamiere, nello specifico sul materiale usato come supporto per lo sbalzo. La conoscenza di queste tecniche è indispensabile per l'interpretazione delle analisi che verranno esposte nel capitolo 5.

3.2. La doratura

3.2.1. La lamina d'oro

Le prime tracce di dorature risalgono al III millennio a.C. Esse sono ottenute banalmente ricoprendo un oggetto con una sottile lamina d'oro (o sua lega). L'adesione è puramente meccanica in quanto la lamina viene ripiegata sui bordi dell'oggetto oppure rivettata ad esso. La resistenza di questo tipo di doratura è vincolata alla resistenza della lamina stessa pertanto questa non può essere troppo sottile. Questo metodo di doratura rimase in uso per millenni, anche dopo la caduta dell'impero romano [16].

L'evoluzione della tecnica della lamina d'oro si ebbe con il miglioramento della raffinazione del prezioso metallo, che permise di avere oro più puro e malleabile. Questo processo fu inventato probabilmente nel 2000 a.C. in Mesopotamia. L'oro puro può essere assottigliato fino a spessori di 0,1-0,4µm formando la cosiddetta foglia d'oro. La produzione della foglia avviene martellando una piastra d'oro su un incudine liscio, utilizzando fogli di pergamena o di rame per proteggere la foglia ed evitare strappi di questa [17]. Da un grammo d'oro si ottiene circa mezzo metro quadrato di foglia, pertanto questa tecnica ha una resa di copertura notevole. La foglia d'oro è molto malleabile e può essere fatta aderire perfettamente a superfici tridimensionali. Tuttavia essa è troppo sottile per

reggere qualsiasi sollecitazione, pertanto deve essere fissata in qualche modo sul substrato sottostante.

3.2.2. La foglia d'oro: interdiffusione con rame e argento

Nel caso di doratura a foglia su argento o rame (anche su bronzi con Cu>95% e privi di Pb) l'adesione può essere ottenuta per interdiffusione. È sufficiente pulire accuratamente la superficie (con abrasivi e lavaggi acidi) e poi pressarvici sopra la foglia d'oro. Ciò avviene con un brunitoio, uno strumento liscio e duro, che sfregando sulla foglia la comprime e lucida senza rimuovere materiale. Un leggero riscaldamento è sufficiente a saldare l'oro all'argento o al rame, mentre riscaldamenti maggiori invece porterebbero a eccessiva interdiffusione con variazione del colore dell'oro. In caso di "scolorimento" dell'oro è necessario dorare il pezzo con una nuova foglia che si sovrappone alla precedente.

3.2.3. La foglia d'oro: incollaggio e amalgamazione con mercurio

Su qualsiasi altro substrato la foglia deve essere fissata con adesivi di varia natura: resina, oli siccativi, colla di pesce… Questa tecnica è tipicamente usata per dorare il legno, le statue e per le miniature su carta, solo sporadicamente è usata sui metalli. Per la doratura a foglia dei bronzi Plinio il Vecchio nel trattato *Naturalis Historia* (70 d.C.) cita una colla fatta col bianco d'uovo o in alternativa il mercurio. Questa seconda tecnica compare in Grecia nel I secolo a.C. (benché fosse già conosciuta in Cina nel III secolo a.C.) e consiste nello stendere un sottile strato di mercurio sul bronzo prima di applicare la sottile foglia d'oro. L'oro è solubile nel mercurio e si amalgama con esso aderendo perfettamente al substrato. Plinio il vecchio non cita un metodo per rimuovere il mercurio, esso infatti può solubilizzarsi con l'oro fino al 32% senza causarne scolorimento eccessivo. Nel caso di eccesso di mercurio si forma invece un'amalgama grigia e pastosa, da cui è possibile rimuovere il mercurio per evaporazione con un leggero riscaldamento che non deve portare ad ebollizione ($T_{eb(Hg)}$=356°C). La foglia attaccata al substrato viene poi brunita per lucidarla ed eliminare le porosità lasciate dal mercurio. Questa tecnica di doratura era considerata da Plinio molto costosa, nonostante ciò la doratura con mercurio si affermò come principale tecnica a partire dal III secolo d.C.

3.2.4. La doratura a fuoco (amalgama di mercurio)

Una variante tecnica della doratura a foglia con mercurio, probabilmente sviluppata già in età romana, è la doratura a fuoco. Essa consiste nell'amalgamare trucioli d'oro con mercurio formando una pasta grigia. Questa viene stesa sul substrato metallico che viene scaldato per far evaporare il mercurio e poi lucidata per brunitura. I vantaggi rispetto alla foglia d'oro sono molteplici: innanzitutto non è necessario produrre la foglia d'oro, ma si può comunque stendere l'oro in spessori molto sottili (<10μm), garantendo una buona resa di copertura. Per dare un'idea, con 1g di oro si può coprire un'area di 10x10cm con uno spessore di 5μm. Inoltre quello che si pone sul metallo è un'amalgama semi liquida che può essere posta selettivamente sul substrato per formare disegni dorati anche molto complessi. Per fare ciò ci sono essenzialmente due approcci: si può stendere l'amalgama con una sorta di pennellino seguendo un disegno oppure si può prima ricoprire in negativo la superficie che non va dorata e poi stendere l'amalgama sulle zone non coperte. Diversi trattati medievali propongono ricette per queste "paste stoppanti" fatte con gli ingredienti più disparati: polvere di pavimento, cenere di ossa di pecora, gesso e colla, bianco d'uovo… [18]

La doratura ad amalgama, grazie alla sua versatilità, divenne la principale tecnica di doratura di armi e armature a partire dal XV secolo. Benché in quest'epoca la tecnica fosse consolidata per la

doratura di argento e rame, non fu immediato riuscire ad utilizzarla per dorare l'acciaio. Se argento e rame hanno una certa affinità con l'oro, lo stesso non vale per il ferro. Questo si traduce in una scarsa aderenza tra la doratura e il substrato che tende a far esfoliare lo strato d'oro. I decoratori dell'epoca trovarono a questo problema due soluzioni che spesso furono usate insieme.

La prima consiste nel far aderire meccanicamente l'oro al ferro sfruttando rugosità e sottosquadri del substrato. La doratura viene messa su aree incise, punzonate o sbalzate e si evitano le zone lisce. Tipicamente sulle armature l'oro è posto in incisioni eseguite ad acquaforte che lasciano il fondo molto rugoso. Poiché la resistenza della doratura è affidata alla resistenza meccanica dell'oro, lo strato di questo non può essere troppo sottile. In un certo senso questo metodo di doratura è un ritorno alla lamina d'oro, con la differenza che la "lamina" in questione è prodotta sul pezzo a partire dall'amalgama di mercurio.

La seconda soluzione al problema dell'aderenza dell'oro al ferro, invece, consiste nell'interporre tra di essi un sottile strato di rame. Il rame ha una buona adesione sia sul ferro che sull'oro e consente un vero e proprio legame chimico tra doratura e substrato. Questa tecnica è stata osservata sull'armatura appartenuta a Sir John Smythe in Augsburg (1580) [19]. Alcuni accenni a questa tecnica si trovano già nella *Mappae Clavicula*, un manoscritto anonimo del XII secolo, che propone una ramatura attraverso un bagno in una soluzione di aceto bollita per alcune ore in una pentola di rame. A partire dal XV secolo si diffondono numerose ricette per delle "acque" con cui trattare il ferro da dorare. Quasi tutte sono soluzioni di sali in acqua o aceto. I sali utilizzati sono i più disparati: allume di rocca, sale da cucina, tartaro delle botti, e soprattutto verderame. Il solfato di rame infatti arricchisce la soluzione di ioni Cu^{2+} che si depositano spontaneamente sul ferro per semplice immersione, secondo la reazione:

$$CuSO_{4_{(aq.)}} + Fe_{(met.)} \rightarrow Cu_{(met.)} + FeSO_{4_{(aq.)}}$$

La ramatura può anche essere eseguita meccanicamente, sfregando il metallo con un'apposita spazzola di fili di rame o ottone detta "grattapugia" [20]. Queste operazioni oltre a ramare il substrato puliscono accuratamente la superficie e vanno effettuate immediatamente prima dell'applicazione dell'amalgama.

Con tutte le sue varianti, la doratura con mercurio fu una grande rivoluzione nel processo di decorazione e rimase in uso per quasi due millenni, dalla sua invenzione in età romana fino alla invenzione della doratura galvanica a metà 'Ottocento che ne sancì la scomparsa.

3.2.5. La tausia

Un esempio di questa particolare tecnica di decorazione diffusa nel XVI secolo e riportato nella figura 3.1. Essa consiste in una banda di metallo fittamente rigata su cui sono compresse delle decorazioni in filo oro. Per realizzare questa decorazione si procede a una fine rigatura di una porzione di superficie tramite bulino (una sorta di piccolo scalpello). La rigatura è poco profonda e serve a creare delle asperità su cui si "aggrappa" l'oro. Il disegno è composto con un sottile filo d'oro che viene compresso sulla rigatura. L'oro non ha tendenza ad ossidarsi, pertanto può essere saldato su se stesso per semplice compressione e questo permette di unire diversi fili per formare disegni molto complessi. L'adesione della doratura è puramente meccanica, e si realizza grazie alla compressione che fa penetrare l'oro nelle rugosità incise del ferro. Questa tecnica non va confusa con l'agemina, una tecnica che consiste nel comprimere un filo d'oro all'interno di un solco a coda di

rondine scavato nella superficie del metallo. Nella tausia l'oro nella rimane sopra la superficie, mentre nell'agemina è inserito in profondità, a filo con la superficie, come mostra la figura 3.2. [20]

Figura 3.1: dettaglio di una decorazione a tausia realizzata su uno zuccotto (particolare tipo di elmo) appartenente alla collezione Marzoli di Brescia. La decorazione è costituita da un filo d'oro brunito su una striscia di metallo fittamente rigata.

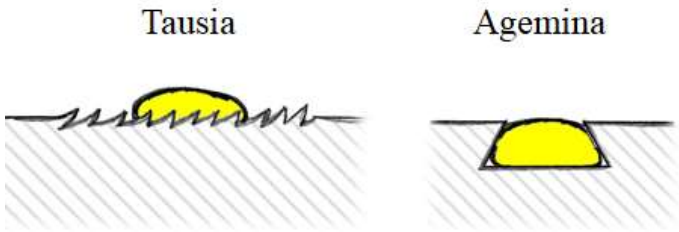


Figura 3.2: differenze tra la tausia e l'agemina, viste in sezione. La tausia si realizza comprimendo un filo d'oro su una banda di metallo resa rugosa da una fitta rigatura, l'agemina si realizza comprimendo un filo d'oro dentro un solco sagomato a coda di rondine.

3.2.6. La tecnica della doratura a mercurio e la compatibilità con la tempra

L'amalgama è una miscela di oro con 80-90% di Hg. Come si vede dal diagramma di fase riportato nella figura 3.3, con queste composizioni si forma immediatamente il composto intermetallico γ (Au_2Hg), sotto forma di piccole particelle grigie che possono essere ridotte di taglia lavorando l'amalgama in un mortaio. In alternativa la miscelazione dei due metalli può essere eseguita a caldo (T>300°C). L'amalgama deve poi essere raffreddata velocemente in acqua per favorire la precipitazione di fasi fini ed evitare evaporazione eccessiva di mercurio. L'amalgama è quindi una sospensione di particelle Au_2Hg nel mercurio liquido. Tramite la quantità di mercurio in eccesso è possibile regolare la viscosità della pasta. Il mercurio bagna bene il ferro e il rame e può essere facilmente steso in strati molto sottili con una spatola o un pennellino. La stesura può essere complicata in presenza di grassi ed ossidi superficiali, per questo prima della stesura è necessario pulire bene la superficie con abrasivi e lavaggi in apposite soluzioni.

Intorno ai 122°C, Au_2Hg decompone formando Hg liquido e la fase ζ (circa Au_3Hg). Questa fase solida è stabile fino a 388°C, e appare del colore dell'oro. Su strati sottili come quelli di doratura sono sufficienti pochi minuti a 200-300°C per avere la trasformazione peritettica e l'evaporazione del mercurio. L'amalgama passa dal color grigio al color oro opaco. L'opacità è dovuta alle porosità lasciate dal mercurio, come si vede nell'immagine 3.4. Se si procede con il riscaldamento, la fase ζ si impoverisce rapidamente di Hg e si può formare fase α ricca di mercurio. La sublimazione di Hg procede più lentamente nella fase α e sono necessari riscaldamenti superiori per poter rimuovere il mercurio residuo. Con un riscaldamento di un'ora a 605°C la quantità di Hg residuo è inferiore allo 0,1%. La sublimazione di Hg è un processo non all'equilibrio e non si ha formazione di fase α_1 [18].

La rimozione del Hg dalla doratura presenta due criticità: innanzitutto c'è il rischio di ossidare a caldo il substrato poiché lo strato poroso di doratura non fornice una buona protezione dall'ossigeno. Il riscaldamento non può essere eccessivo ed è difficile in questo modo rimuovere tutto il mercurio.

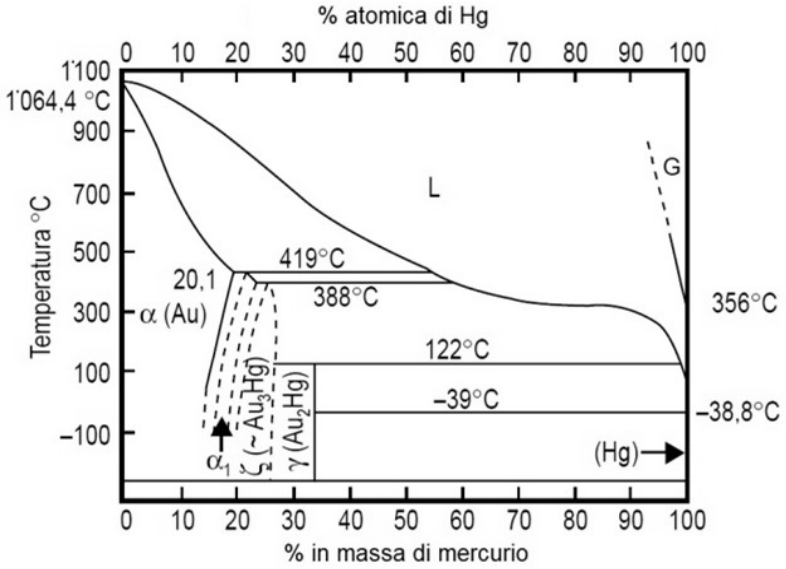


Figura 3.3: diagramma di fase oro mercurio. La composizione di un'amalgama (80%Hg) cade nella regione bifasica γ + Hg, pertanto essa è composta di particelle di Au2Hg finemente disperse nel mercurio liquido. Sopra i 122°C la fase γ si decompone in ζ e mercurio liquido che evapora [18].

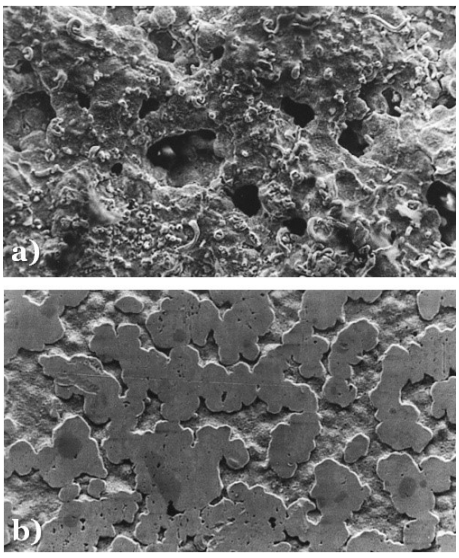


Figura 3.4: a) immagine SEM di una doratura dopo l'evaporazione del mercurio. Si osserva la struttura porosa. b) immagine SEM di una doratura brunita. [18]

Se la doratura viene eseguita su pezzi di acciaio temprato, il riscaldamento altera la microstruttura del substrato, portando il pezzo a rinvenimento e abbassando la durezza. Per avere acciaio dorato e bonificato si può procedere nel seguente modo: si esegue la tempra del pezzo, si applica l'amalgama di mercurio e si riscalda. In questo modo il rinvenimento e la rimozione del mercurio possono essere svolti simultaneamente e alla fine il pezzo dorato risulta bonificato. Se un pezzo temprato viene mantenuto a temperature comprese tra 250-400°C però si incorre nella fragilità da rinvenimento, a causa della precipitazione di carburi a bordo grano. Questo complica notevolmente il processo poiché la temperatura ideale per la rimozione del mercurio cade proprio in quell'intervallo. A temperature superiori si porterebbe ad ebollizione il mercurio con danneggiamento della doratura, mentre a temperature inferiori non si ottiene un buon ripristino della tenacità nel rinvenimento.

A partire dal XVI secolo si assiste all'abbandono della tempra per gran parte delle piastre di armatura prodotte in Italia [10]. Questo avvenimento coincide con l'adozione della doratura a fuoco. È ipotizzabile che gli armaioli italiani si fossero accorti che il processo decorativo rimuoveva gli effetti della tempra e pertanto divenne inutile eseguirla. Da quel momento la resistenza di una piastra venne affidata solamente al suo spessore e tenore di carbonio. L'esistenza di alcune armature tedesche dorate e temprate suggerisce invece che in Germania, grazie alla stretta collaborazione tra armaioli e decoratori, si riuscì a conciliare i due processi.

3.3. L'argentatura

I metodi per ricoprire d'argento un oggetto riprendono in gran parte quelli già visti per l'oro. L'argento può essere applicato come lamina o foglia, benché la sua minor duttilità rispetto all'oro renda più difficile il raggiungimento di spessori sub-micrometrici. L'argento spesso è in lega con rame ed oro e questo può ridurre ulteriormente la sua duttilità.

In linea di principio l'argento può essere amalgamato con il mercurio come l'oro per essere fissato in maniera analoga. Tuttavia in questo campo mancano studi specifici e non ci sono prove che questa tecnica fosse realmente impiegata in passato.

3.4. La bronzatura

La superficie di molti pezzi antichi è ricoperta di uno strato di colore bronzeo, da cui deriva il termine bronzatura (*browned* o *russeting*). Nel linguaggio comune la patina che ricopre i metalli è detta brunitura (*burnishing*), tuttavia questo termine si utilizza anche per indicare la lucidatura dell'oro col brunitoio e questa omonimia rischia di creare confusione. In questo testo si è preferito evitare l'uso di "brunitura" per riferirsi a patine colorate, riservando il termine al suo significato etimologico di lucidatura. Analoga confusione si crea con la patinatura di ossidi dai riflessi bluastri, che andrebbe indicata con il termine azzurratura (*blueing*) e non come brunitura.

Le bronzature, così come le azzurrature, sono essenzialmente delle passivazioni dell'acciaio frutto di un'ossidazione controllata [20]. Il colore che si ottiene dipende dalla temperatura a cui si forma l'ossido e dal suo spessore. Indicativamente i riflessi blu si ottengono a temperature intorno ai 300°C, mentre quelli giallo-marroni tra i 220 e i 250°C. Sopra i 350°C si ottiene solamente magnetite grigio-nera, come si può vedere nell'immagine 3.5. Lo scopo della passivazione è aumentare la resistenza a corrosione e preservare la superficie lucida del metallo. Risultati migliori di quelli dati dal solo ossido di ferro si ottengono con l'aggiunta di elementi che reagiscano con la superficie. Tipicamente si ricorre a zolfo o fosforo applicati mediante bagni chimici. Si parla in questi casi di solforazione e fosforazione. Questi ultimi metodi si affermarono solamente con la rivoluzione industriale e sono stati largamente usati sulle canne di armi da fuoco. Non si può escludere, però, che essi siano stati impegnati anche in un passato più lontano da artigiani che, seppur non consciamente, trattavano l'acciaio con soluzioni contenenti questi elementi osservandone un miglioramento della resistenza alla corrosione.

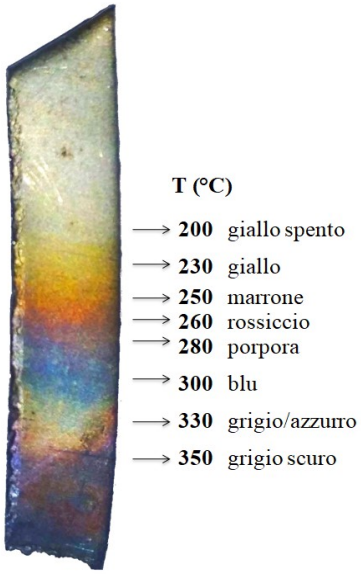


Figura 3.5: variazione del colore dell'ossido di ferro in funzione della temperatura di formazione. L'estremità inferiore del pezzo di acciaio è stata scaldata sulla fiamma di un *bunsen* per qualche minuto. La conduzione di calore ha scaldato la restante parte del pezzo a temperature decrescenti, producendo strati di ossido di colore diversi.

3.5. La sbalzatura

La sbalzatura è una decorazione formata da figure in rilievo ottenute da una lastra di metallo. La sbalzatura si ottiene lavorando dall'interno le figure con un martello o un cesello dalla punta tonda. La rifinitura delle figure si esegue invece dall'esterno con un cesello. Durante una sbalzatura ha un ruolo chiave il supporto del pezzo. Benché sia possibile eseguire alcune fasi appoggiando il pezzo su stampi cavi o incudini, questo non permette di raggiungere un livello di dettaglio sufficiente. Tradizionalmente la sbalzatura di lamine di rame viene eseguita con l'ausilio di un "cuscino" di pece. La lamiera viene scaldata e fatta aderire ad un blocco di pece rammollita. Con l'azione del martello e cesello la lamiera si deforma e con essa la pece sottostante. Una volta lavorato l'interno, riscaldando il tutto si può staccare la lamiera dal blocco di pece per poi riposizionarla capovolta. In questo modo si può rifinire quello che sarà la faccia in vista dello sbalzo. Il supporto di pece sottostante evita il collasso delle forme sbalzate durante la rifinitura dall'esterno e può essere facilmente rimosso in seguito. La lucidatura finale permette di rimuovere eventuali residui di pece dalla superficie.

È probabile che, in passato anche per la sbalzatura, dell'acciaio si usasse un procedimento simile. Tuttavia, a differenza del rame, l'acciaio non è deformabile con facilità. Per di più le piastre di armature hanno spessori da 1,5 fino a 4mm che richiedono grandi forze per essere deformate. La pece è un sostegno troppo morbido per sostenere una lavorazione del genere. Pertanto è più probabile che fosse impiegata qualche lega di piombo. [20]

4. Analisi di una spada del XV secolo

4.1. Introduzione

Le spade sono collocabili in un contesto storico e culturale con grande precisione, sulla base delle loro caratteristiche stilistiche e morfologiche, pertanto esse sono una perfetta testimonianza della tecnologia disponibile nell'epoca e nella regione nella quale sono stati prodotti. Anche un piccolo oggetto danneggiato può quindi essere un prezioso indizio per capire quale fosse l'economia, la cultura e la società di un tempo.

Molte lavorazioni all'epoca erano gelosamente tenute segrete e tramandate solo ai figli, e molte sono tali ancora oggi. Lo studio degli oggetti antichi può far luce su queste tecnologie, come la forgiatura e i trattamenti termici, così come sul commercio di materie prime e il sistema produttivo che stava dietro queste produzioni. Questo capitolo contiene i risultati delle analisi svolte su una spada fornita dal Museo delle Armi antiche "L. Marzoli" prodotta a Belluno nel 1490.

Sono state fatte le tradizionali osservazioni metallografiche per valutare il tipo di microstrutture presenti nelle sezioni. Dalla microstruttura è possibile stimare il tenore di carbonio, direzioni di forgiatura e trattamento termico del componente. Si è posta attenzione alla presenza di linee di saldatura e alle eterogeneità delle sezioni. È stato fatto uno studio delle inclusioni non metalliche presenti nelle sezioni. La composizione delle scorie dipende dal processo produttivo nonché del minerale di partenza, pertanto si può indagare con quale processo sia stato ridotto il minerale (diretto/indiretto) e quale tipo di minerale sia stato usato.

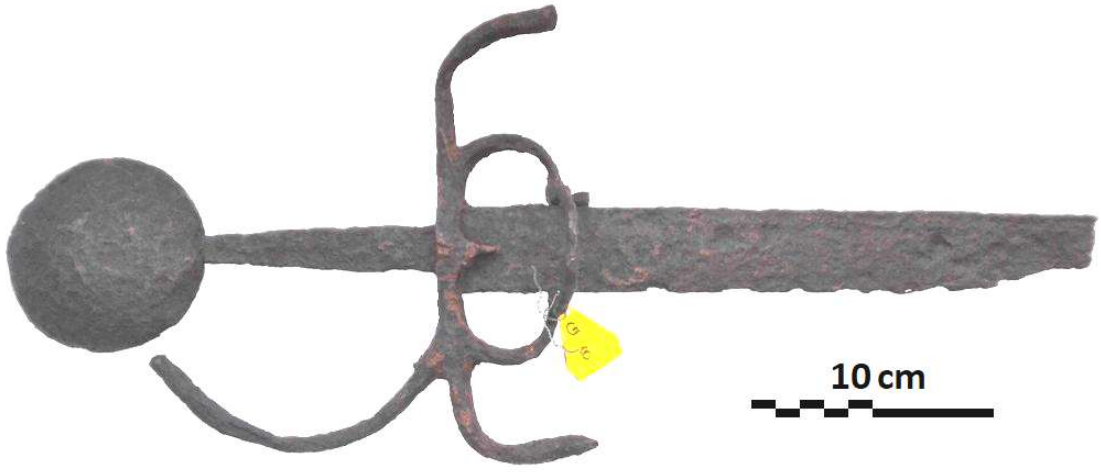


Figura 4.1: la spada del Museo L. Marzoli di Brescia esaminata in questo capitolo, catalogata con il numero di inventario G6

4.2. Campionamento

4.2.1. La spada in esame

La figura 3.1 mostra la spada in esame prima del campionamento. La spada proviene dalla collezione Marzoli dell'omonimo museo di Brescia, in cui è catalogata con il numero di inventario G6. La scheda fornita dal museo, riportata nell'appendice A, la classifica come mezza spada[3] prodotta a Belluno negli ultimi decenni del XV secolo. Gran parte della lunghezza della lama è andata perduta e l'intera superficie è pesantemente corrosa. Il pessimo stato di conservazione della spada ha fatto sì che fosse rilasciato il permesso di prelevare campioni dal reperto per poterlo studiare.

La spada è molto interessante per la tipologia di fornimento che monta, con archetti e guardia (si faccia riferimento alla figura 4.2 per la nomenclatura delle parti della spada). Questo tipo di fornimento si sviluppa a cavallo del XV e XVI secolo in Spagna e Italia. La tipologia iberica in genere manca della guardia che invece è presente nella tipologia italiana. Questo tipo di spada è talvolta detto "alla veneziana" poiché proprio nei territori della Serenissima si diffuse maggiormente, tanto che gran parte delle spade simili sono oggi conservate all'armeria di Palazzo Ducale a Venezia. Il fornimento con archetti e guardia è una via di mezzo tra il fornimento medievale, che possiede solamente i bracci, e il complesso fornimento della spada da lato rinascimentale. Questa tipologia pertanto segna un punto chiave nell'evoluzione delle spade tra il Medioevo e il Rinascimento. [21] [22]

La spada monta una lama a un solo filo, detta a filo e costola, con uno sguscio su ogni lato[4]. Tale tipologia era utilizzata prevalentemente dalla cavalleria, a differenza delle lame a due fili che venivano utilizzate soprattutto dalle fanterie. Entrambi i tipi dia lama potevano possedere questo modello di fornimento.

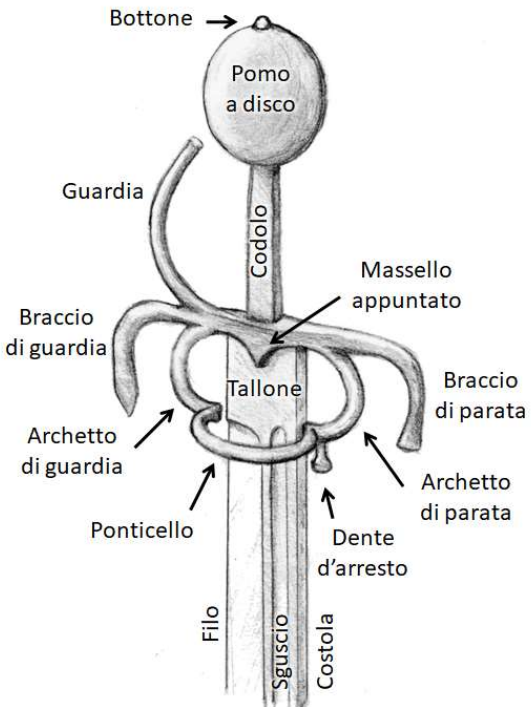


Figura 4.2: nomenclatura delle parti della spada.

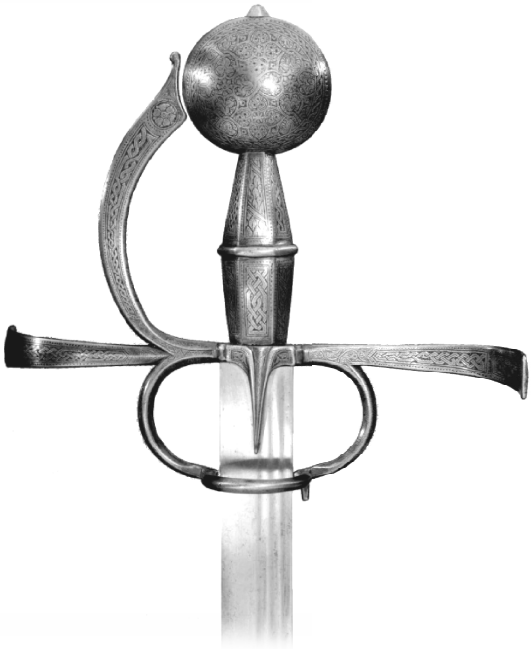


Figura 4.3: spada conservata al Metropolitan Museum of Arts di New York [23]. Questa arma di lusso mostra una tipologia di fornimento simile alla spada G6 della collezione Marzoli.

[3] Il termine "mezza spada", già presente negli inventari dell'epoca, è utilizzato da Boccia [21] per indicare le spade a un solo filo completo. La stessa tipologia di arma si può chiamare anche "spada da cavallo" o "costoliere".

[4] Gli sguschi non sono più chiaramente visibile a causa della pesante ossidazione della lama, tuttavia la loro presenza è stata dedotta dalle osservazioni metallografiche (vedi sezione 4.4.1.).

Bisogna ricordare che in questo periodo cominciò a delinearsi una differenza tra le armi militari e civili. Quest'ultime erano lo *status symbol* di ricchezza e potere e potevano perciò essere riccamente decorate. Un esempio di spada di questo tipo, conservata al *Metropolitan Museum of arts* di New York, è mostrata nella figura 4.3. La tipologia è la stessa della spada G6, con l'unica differenza che i bracci sono curvati fuori dal piano della lama e non parallelamente a questa.

4.2.2. Prelievo campioni

Il campionamento della spada è stato eseguito durante il lavoro di tesi di G. Luparia [24], che ha provveduto alla preparazione dei campioni. I campioni sono stati successivamente ripreparati in questo lavoro di tesi per consentire analisi più accurate, compreso lo studio delle inclusioni non metalliche al SEM.

La spada G6 è stata tagliata secondo lo schema riportato nella figura 4.4. Il prelievo dei campioni è avvenuto al museo Marzoli mediante una troncatrice portatile. I tagli sono stati effettuati in più riprese, per evitare il surriscaldamento eccessivo dei pezzi. Al termine di ogni ripresa di taglio con una termocoppia è stata misurata la temperatura, la quale non ha mai superato i 250°C. I campioni prelevati sono stati successivamente tagliati con una troncatrice da laboratorio dotata di raffreddamento ad acqua e olio, che ha permesso di ottenere i campioni più piccoli da inglobare in resina. Le restanti parti dei campioni G6-1 (lama), G6-2 (lama) e G6-4 (codolo) sono stati utilizzati per le analisi composizionali al quantometro.

Durante il taglio in tre parti del campione G6-3 si è verificato una decoesione dell'estremità della guardia, che è risultata prodotta dalla giunzione incompleta di due barrette di acciaio. Il distacco è

Figura 4.4: campioni ricavati dalla spada G6. I campioni G6-1, G6-2 e G6-4 sono divisi in due parti, una usata per le analisi metallografiche e le altre per le analisi chimiche al quantometro. Il campione G6-3 è stato sezionato in tre parti: la prima per le osservazioni in sezione trasversale (G6-3.1) la seconda per le osservazioni della sezione longitudinale (G6-3.2). L'ultima parte si è dissaldata durante le operazioni di taglio. Si noti inoltre la cavità del pomo rivelata dal prelievo del campione G6-5.

da imputare alla corrosione che ha attaccato preferenzialmente la giunzione oppure ad un difetto di fabbricazione. L'estremità della guardia non è stata analizzata al quantometro a causa delle dimensioni eccessivamente ridotte. Il taglio del pomo ha rivelato una cavità all'interno di esso, sulla superficie interna della quale si è potuto osservare una scoria nera vetrosa, in parte polverizzata durante le operazioni di taglio.

Dalla spada G6 sono stati ricavati sei campioni inglobati, tre dalla lama e tre dal fornimento. Due derivano dalla porzione di lama sopravvissuta (G6-1, G6-2) e uno dal codolo (G6-4). Dalla guardia sono stati ottenuti un campione in sezione trasversale (G6-3.1) e uno in sezione longitudinale (G6-3.2), infine è stato ricavato un campione dal pomo (G6-5).

4.2.3. Preparazione campioni e strumentazione

Campioni metallografici

I campioni sono stati spazzolati e lavati prima di essere inglobati in resina [24]. Le misure di durezza sono state fatte sui campioni inglobati, dopo una prima lucidatura di questi. Sono state fatte misure ogni 150μm di distanza lungo delle linee che vanno da una parte all'altra del campione sul lato corto [25] [26]. Terminate le misure i campioni sono stati lucidati rimuovendo il segno delle misure e preparati per la microscopia. La preparazione ha seguito le tradizionali tecniche metallografiche: lucidatura con carte lubrificate con acqua (da 60 a 4000 con) e poi con sospensione diamantata sui panni con lubrificante specifico (3μm, 1μm e allumina colloidale 0,05μm). Infine i pezzi sono stati lavati in alcol e accuratamente asciugati. L'attacco metallografico è stato fatto per immersione in nital al 3,5%vol. Sono stati necessari tempi molto diversi per ogni campione, da 5 secondi a 1 minuto, in alcuni casi si è dovuto cambiare la soluzione per poter avere l'attacco.

I campioni sono stati osservati al microscopio ottico e con un microscopio elettronico *NeoScope JCM-6000PLUS* (prodotto da JEOL) dotato di un sistema EDS *JED-2300 Analysis Station Plus*. I campioni non sono stati metallizzati, il contatto elettrico è stato realizzato con un apposito nastro conduttivo.

Campioni per analisi chimiche elementari

I campioni per il quantometro sono stati spianati su una faccia con la carta a grana 60. Per evitare eccessive contaminazioni dall'abrasivo (SiC), i campioni sono stati puliti con carte a grana 120 applicando una pressione minore e lubrificando abbondantemente con acqua.

La piccola dimensione dei pezzi non consente di fare più di 3-4 analisi per campione, per ottenere un maggior numero di misure; i campioni sono stati ripreparati due volte dopo le analisi, rimuovendo lo strato alterato dalla scarica elettrica dello strumento. In questo modo sono state fatte tre serie di misure per ogni campione della spada.

Lo strumento utilizzato per le misure è il quantometro a emissione ottica *S7 – Metal Lab Plus* prodotto da *GNR,* tarato per diverse leghe ferrose.

4.3. Analisi metallografiche

4.3.1. La lama e il codolo

Lama: estremità

L'immagine 4.5. riporta la sezione attaccata dell'estremità rimanente della lama spezzata. La sezione è formata da bande allungate nella direzione di forgiatura e sono visibili diverse linee di scorie che seguono il medesimo orientamento. Le bande che appaiono più scure sono caratterizzate da tenori di carbonio più alti mentre quelle più chiare ne contengono meno (fig 4.6a). La pesante corrosione su questa porzione di lama rende impossibile capire dove fosse la superficie originale rispetto al campione, e se la distribuzione del carbonio segua un criterio logico. La direzione delle principali linee di scorie (fig. 4.6b) rivela che la lama aveva uno sguscio su ciascun lato, ottenuto per deformazione a caldo durante la forgiatura.

Nelle zone più ricche di carbonio si osserva una struttura aciculare piuttosto omogenea riconducibile a martensite (fig. 4.6c), dove la quantità di carbonio è inferiore, invece, si osservano isole della stessa struttura aciculare delimitate da ferrite allotriomorfa (fig. 4.6d). La struttura aciculare si ori-

Figura 4.5: macrografia del campione G6-1 (estremità) lucidato ed attaccato. È parzialmente visibile un linea di scorie che attraversa la sezione sul lato lungo (linea tratteggiata). Sono visibili le zone a basso tenore di carbonio (chiare) e zone più ricche di carbonio (scure). L'area indicata dalla freccia mostra composizione ipereutettoidica. La corrosione ha consumato oltre metà della sezione originale, soprattutto dal lato del filo.

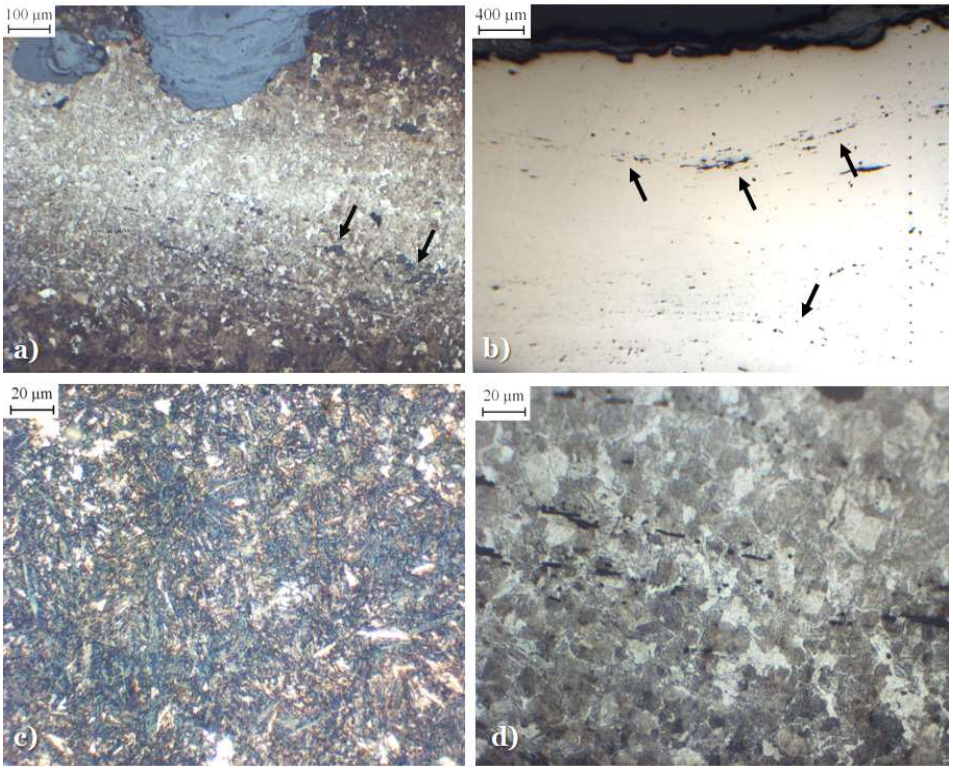


Figura 4.6: a) immagine a basso ingrandimento delle bande a diverso tenore di carbonio. Sono visibili la principale linea di scorie (indicate dalle frecce) e una porzione dello strato di corrosione superficiale. b) immagine a basso ingrandimento prima dell'attacco chimico, sono visibili le linee di scorie deformate durante la fabbricazione degli sgusci. c) struttura aciculare riconducibile a martensite parzialmente rinvenuta osservabile nelle bande a più alto tenore di carbonio. d) struttura a isole di martensite (zone scure) contornate da ferrite allotriomorfa osservabile nelle bande a più basso tenore di carbonio, anche qui sono presenti alcune scorie.

gina con raffreddamenti rapidi dell'acciaio austenitizzato. La ferrite, invece, è una fase nucleata in forma lamellare ai bordi del grano austenitico prima della tempra, poiché per tenori di carbonio bassi la temperatura di austenitizzazione completa (A_3) è più alta.

Si può ipotizzare che la lama sia stata austenizizzata completamente (T>900°C) e lasciata raffreddare leggermente in aria prima di essere temprata. La tempra sarebbe avvenuta a una temperatura superiore ad A_1 (723°C), ma inferiore ad A_3 (circa 850°C per bassi tenori di carbonio), in questo intervallo di temperature le zone ad alto carbonio sono ancora completamente austenitizzate mentre le zone a basso tenore di carbonio sono formate da austenite e ferrite nucleata a bordo grano. Si tratterebbe dunque di una tempra ritardata, fatta forse con l'intenzione di non avere fragilità eccessiva. Vista la bassa temprabilità degli acciai antichi, però, non si esclude che la struttura si sia formata per un ritardo accidentale di pochi secondi.

Le durezze molto varie (195-645HV) riflettono il disomogeneo tenore di carbonio presente nella sezione. La durezza è maggiore in prossimità della superficie (500 – 645) mentre è più bassa in centro, come ci si aspetta da un trattamento di tempra che raffredda più velocemente la superficie che il centro delle sezione.

Lama: il forte

L'immagine 4.7 riporta la sezione della lama vicino all'impugnatura prima dell'attacco metallografico. In essa si possono vedere le scorie presenti nel metallo e la loro distribuzione. Le scorie occupano prevalentemente le zone a più basso tenore di carbonio e probabilmente derivino dalla lavorazione del blumo di acciaio piuttosto che da lavorazioni sulla lama. Le porosità presenti in un blumo vengono schiacciate e chiuse durante la forgiatura e al loro interno possono rimanere delle scorie che si disperdono nella direzione delle successive lavorazioni di formatura.

La sezione attaccata della lama è visibile nell'immagine 4.8 dopo l'attacco metallografico. Le microstrutture osservabili sono simili a quelle viste sul campione G6-1, con durezze analoghe. Nelle figure 4.8a,b sono visibili due ingrandimenti della zona centrale in cui si può apprezzare la disomogeneità del contenuto di carbonio e la struttura a bande.

Nella zona centrale della sezione si osserva una banda chiara piuttosto ricca di carbonio che mostra una microstruttura a due componenti (fig. 4.9a). Quello maggioritario è composto da martensite rinvenuta a temperatura relativamente alta, in cui si vedono piccoli precipitati di carburo di ferro dalla forma sferica finemente dispersi. Il secondo componente (che si presenta come delle macchie scure dalla forma irregolare) è riconducibile a perlite non risolta. Questa si è formata a causa del raffreddamento rapido, dell'alto tenore di carbonio e forse per la presenza di Mn e Si: tutti fattori che hanno impedito la formazione di ferrite.

La maggior parte della sezione è costituita da una miscela di ferrite e martensite rinvenuta in proporzioni variabili (fig 4.9b,c). La martensite ha subito un auto rinvenimento per conduzione dal codolo (che non è stato immerso nel mezzo temprante) in maniera maggiore che l'estremità della lama. Tuttavia le misure di micro durezza non evidenziano questa differenza, perché le variazioni di durezza causate dal rinvenimento a bassa temperatura sono inferiori a quelle che si osservano per il diverso tenore di carbonio.

Alcune zone della sezione, come l'angolo in basso a destra (fig. 4.8c), sono estremamente ricche di carbonio e mostrano composizione ipereutettoidica. In esse (fig 4.9d) è visibile un reticolo di cementite secondaria che circonda zone di martensite irrisolta. La cementite si è sviluppata prima della tempra dove, ad alte temperature, si trovava il bordo grano austenitico.

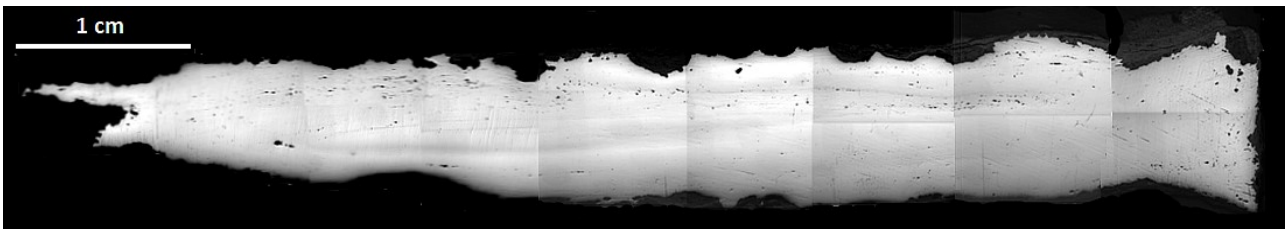


Figura 4.7: sezione non attaccata del campione G6-2 (forte). L'immagine è ottenuta dall'unione di 17 micrografie a basso ingrandimento. Si osserva la presenza di scorie soprattutto nella metà superiore della sezione, ovvero quella a più basso tenore di carbonio. Le frecce indicano una linea di scorie piuttosto continua che si estende per buona parte della sezione.

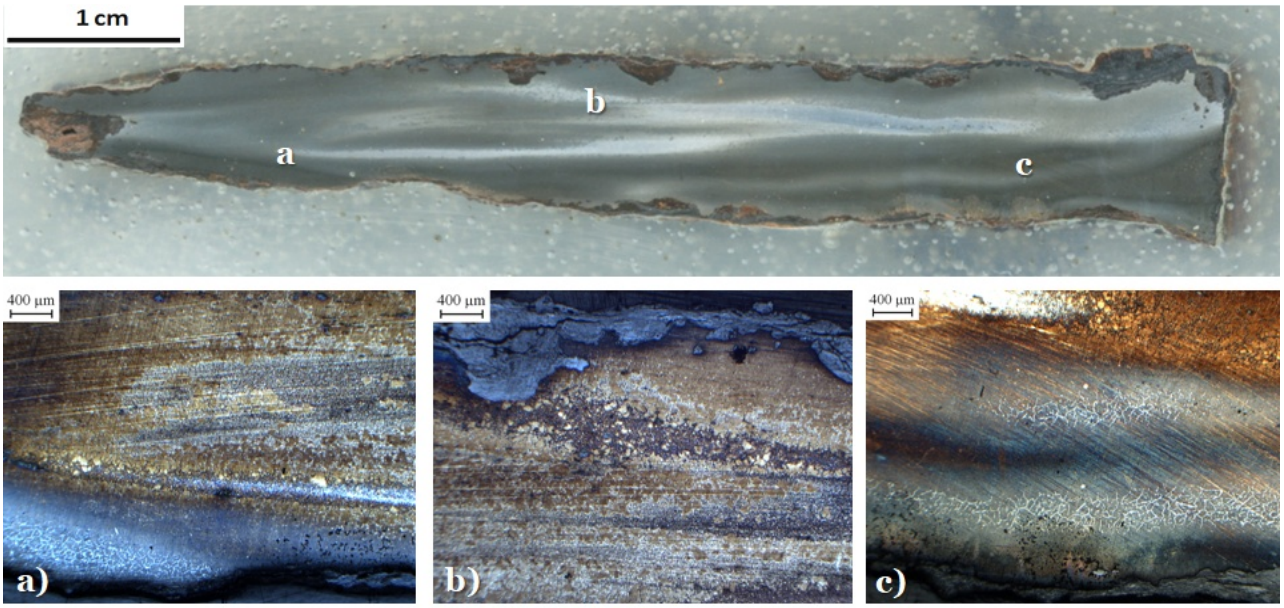


Figura 4.8: macrografia del campione G6-2 (forte) lucidato ed attaccato. Si osserva una struttura simile a quella del campione G6-1 a) banda di composizione ipereutettoidica in prossimità della superficie. b) struttura a bande di diversa composizione. c) due bande a composizione ipereutettoidica con cementite secondaria attorno alle isole di martensite.

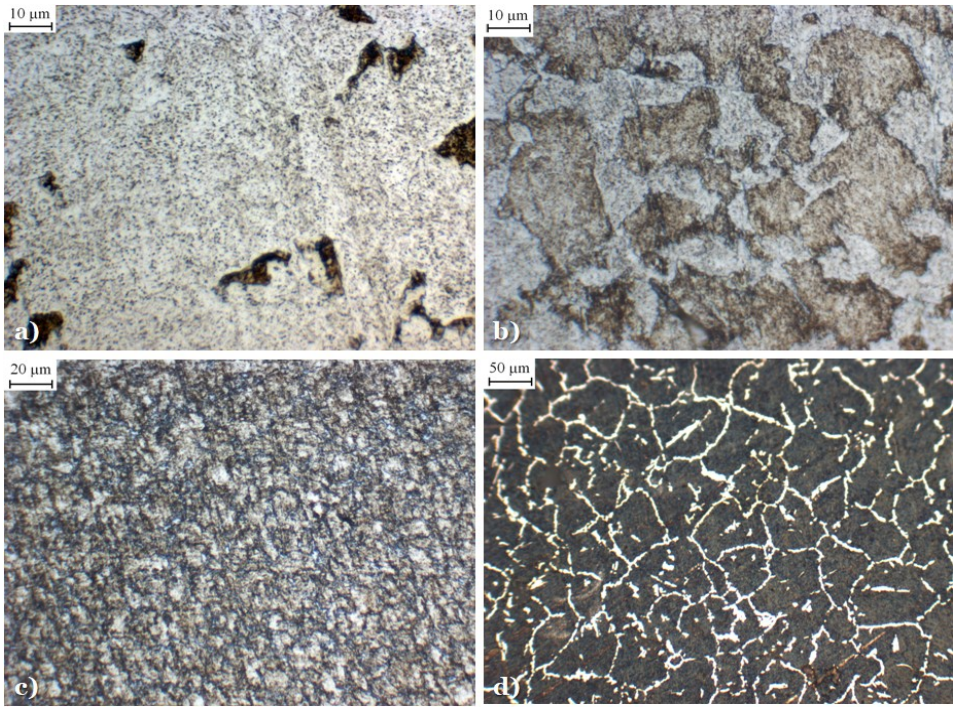


Figura 4.9: a) banda centrale relativamente ricca di carbonio costituita prevalentemente da martensite rinvenuta ad alta temperatura con piccoli precipitati di carburi. In mezzo alla martensite si vedono piccole macchie scure, probabilmente perlite non risolta. b, c) due ingrandimenti diversi della struttura di ferrite e martensite parzialmente rinvenuta nelle bande ricche di carbonio. Si osservano precipitati di carburi. d) ingrandimento delle bande a composizione ipereutettoidica: sono visibili delle isole di martensite contornate da cementite secondaria (che appare bianca in quanto non attaccata dal nital)

Codolo

La macrografia della sezione attaccata del codolo è visibile nell'immagine 4.10. Sono visibili scorie allungate e bande di acciaio con tenori di carbonio e microstrutture radicalmente diverse: l'angolo in basso a sinistra Fig. 4.11a e alcune bande della sezione sono estremamente povere di carbonio sono costituiti da grani ferritici così accresciuti da essere visibili ad occhio nudo. Le osservazioni ad alto ingrandimento su queste zone (fig 4.12a) mostrano dei precipitati di cementite terziaria dalla forma allungata all'interno dei grani ferritici.

Buona parte della sezione è costituita da ferrite e perlite (figura 4.12b); la quantità di perlite dipende dal tenore di carbonio locale e si possono osservare zone costituite unicamente da perlite dove questo raggiunge lo 0,8% in massa (fig. 4.12c). La perlite mostra una struttura sferoidale in tutta la sezione.

Alcune zone del codolo, come quella in alto a destra visibile nell'immagine 4.11b mostrano una composizione ipereutettoidica. La struttura è costituita da grani di perlite sferoidizzata con un reticolo di cementite secondaria a bordo grano (fig 4.12d).

In nessuna zona si osservano grani allungati, segno che è avvenuta una ricristallizzazione. Queste microstrutture sono tipiche di acciai mantenuti a lungo a temperatura alta, ma inferiore ad A_1 (723°C), e sottoposti a raffreddamenti estremamente lenti. Il mantenimento ad alta temperatura rende instabile la perlite, che rompe le sue lamelle per formare globuli di cementite. Ad alta temperatura il grano cresce, specialmente se non ci sono carburi a ostacolare il movimento dei bordi di grano. La precipitazione di cementite terziaria avviene a causa della diminuzione di solubilità del carbonio nella fase α al diminuire della temperatura. Questo processo può avvenire solo con raffreddamenti lenti, che permettano di raggiungere l'equilibrio termodinamico.

Le durezze piuttosto basse e variabili, 95-215HV, sono in accordo con l'assenza di trattamento termico e il tenore di carbonio diverso nelle varie zone.

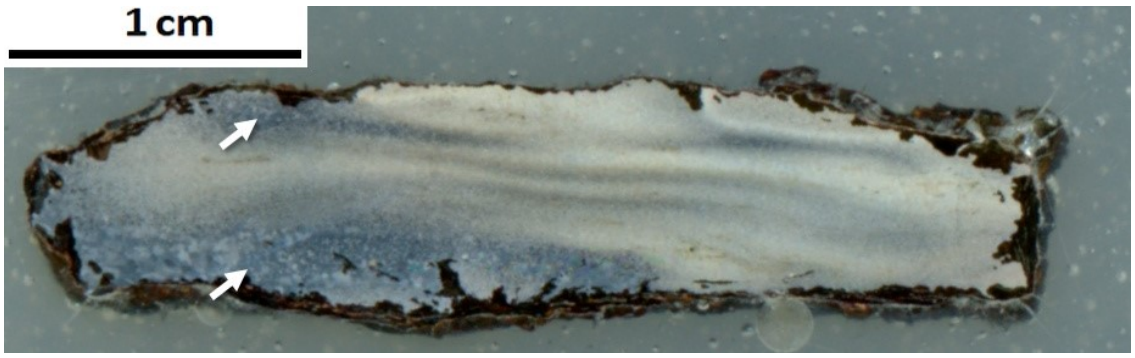


Figura 4.10: macrografia lucidata ed attaccata del campione G6-4 (codolo). A sinistra sono visibili due zone più scure (indicate dalle frecce) costituite da grani ferritici estremamente accresciuti. Il resto della sezione contiene bande a tenore di carbonio differente, così come osservato nelle altre sezioni della lama.

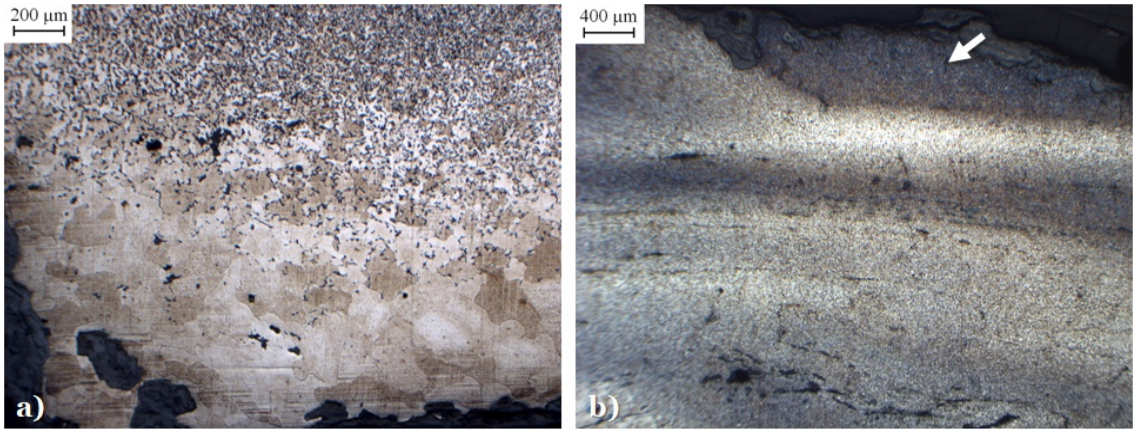


Figura 4.11: a) particolare dell'angolo in basso a sinistra: sono visibili i grani di ferrite che, senza l'ostacolo dei carburi, è cresciuto fino a dimensioni visibili ad occhio nudo. b) particolare della bande a diverso tenore di carbonio. La zona indicata dalla freccia mostra composizione ipereutettoidica. In questa immagine si osservano numerose linee di scorie.

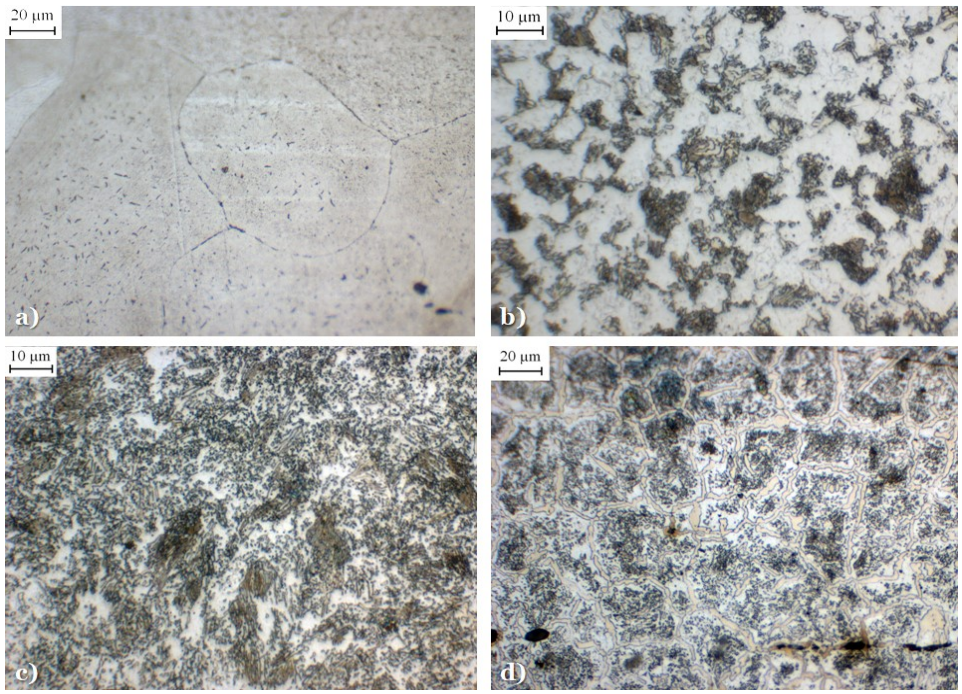


Figura 4.12: a) zona dei grani di ferrite molto accresciuti (20-200µm) con pochi carburi a bordo grano: all'interno del grani sono visibili dei precipitati di cementite terziaria dalla forma allungata. b) zona costituita da ferrite e perlite sferoidale. c) zona interamente costituita da perlite sferoidale. d) isole di perlite sferoidale contornati da un reticolo di cementite secondaria che appare chiara perché non attaccata.

4.3.2. La guardia

La sezione trasversale della guardia è mostrata nella figura 4.13. Essa è formata da due barre di acciaio parzialmente giuntate insieme, tanto è vero che l'estremità della guardia si è divisa durante il campionamento. In corrispondenza della giunzione si osserva una linea di scorie e dei vuoti, nonché tracce di corrosione che potrebbero essere all'origine della rottura della giunzione. È visibile una seconde linea di scorie, analoga alla prima, che suggerisce che le barre giuntate assieme siano in realtà tre. Le tre barre sono ben distinguibili anche per la microstruttura. Quella superiore (zona III fig. 4.13a) ha una struttura abbastanza omogenea di perlite con poca ferrite a bordo grano, esattamente come quella inferiore (zona I). La zona centrale (zona II fig. 4.13b) invece è formata da ferrite e perlite in proporzioni riconducibili allo 0,4% di carbonio. Il tenore di carbonio ha una variazione brusca tra le prime due barre (III-II) mentre mostra un gradiente di concentrazione sulla seconda linea di scorie (II-I). Questo suggerisce che quest'ultima giunzione sia stata realizzata per prima e il carbonio abbia potuto diffondere nella barra centrale durante la lavorazione ad alta temperatura. L'altra giunzione (III-II) invece sarebbe stata realizzata per ultima, immediatamente prima del raffreddamento, senza lasciare tempo sufficiente alla diffusione del carbonio.

Le durezze sul campione vanno da 160 – 295HV, in accordo con il variabile contenuto di carbonio osservato e il raffreddamento lento.

Le scorie presenti sulla linea di giunzione sono composte principalmente da scorie vetrose: alle misure EDS risultano composte dal 70%SiO_2 15%Al_2O_3 + ossidi di Ca, Mg e K (vedi sezione 4.5.2). In alcuni casi all'interno di queste si possono osservare delle fasi più chiare riconducibili alla fayalite ($2FeO \cdot SiO_2$), come si vede nella figura 4.15.

Le osservazioni sulla sezione longitudinale (fig. 4.14) non si sono rivelate particolarmente utili perché la sezione non ha intercettato la linea di giunzione. La microstruttura che si osserva è composta interamente da perlite, analogamente a quanto si osserva nella parte superiore ed inferiore della sezione trasversale. L'assenza di orientamento preferenziale dei grani perlitici suggerisce che la guardia sia rimasta ad alta temperatura dopo la forgiatura, causando una ricottura e poi sia stata raffreddata lentamente in aria.

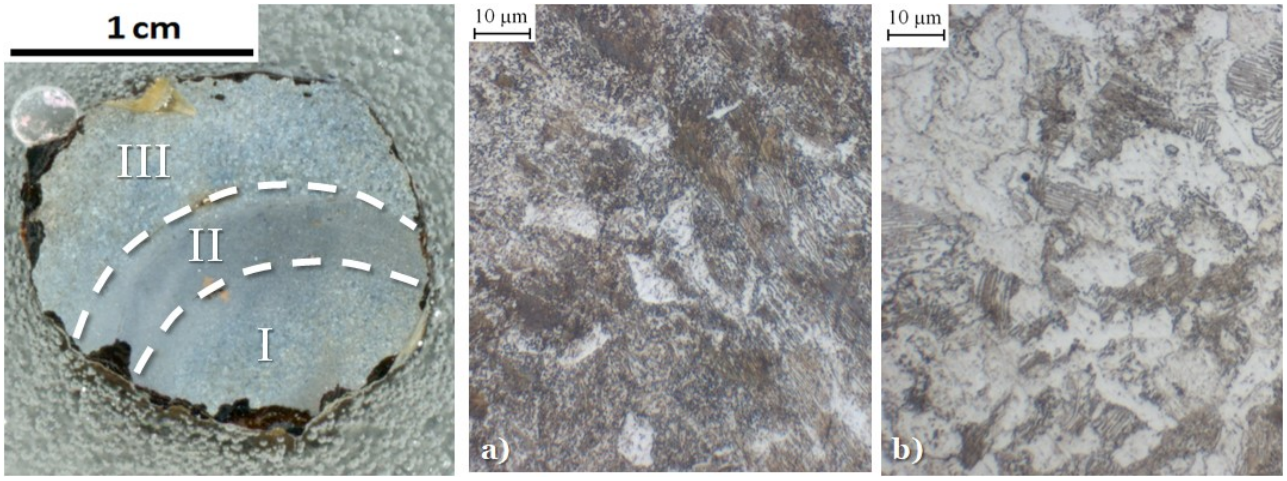


Figura 4.13: a sinistra: macrografia del campione G6-3.1 (guardia). La guardia è formata da tre barre di ferro saldate insieme tra cui si notano due linee di scorie evidenziate dal tratteggio. a) microstruttura della zona III: essa è composta da un struttura abbastanza omogenea di perlite con poca ferrite. b) microstruttura della zona II: essa è costituita da ferrite e perlite. La zona I ha una microstruttura costituita da perlite analoga alla zona III.

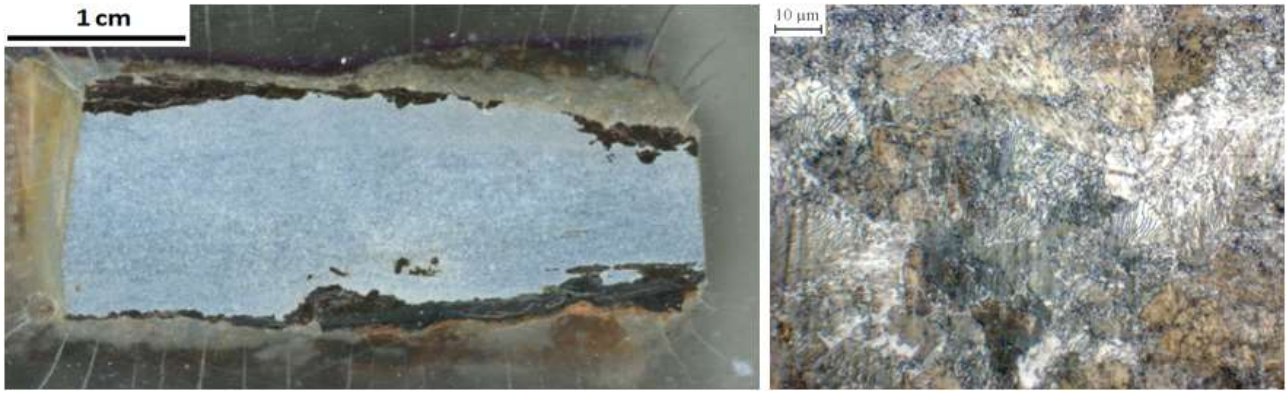


Figura 4.14: a sinistra: macrografia del campione G6-3.2 (guardia). Si può osservare una struttura molto omogenea di perlite. Nella parte in basso della sezione sono visibili delle ampie zone di corrosione dovute a delle porosità del metallo che hanno fatto penetrare la corrosione anche all'interno della sezione. A destra: microstruttura costituita prevalentemente da perlite.

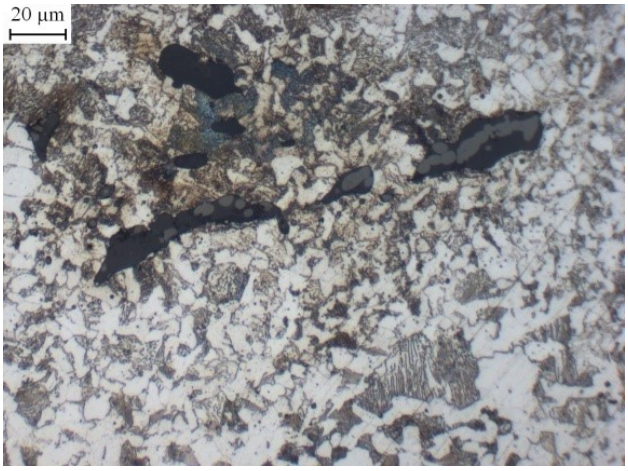


Figura 4.15: linea di scoria all'interno della guardia (giunzione II-III). La scoria è formata da globuli di fayalite (che appaiono chiari) immersi in una scoria vetrosa (che appare più scura). Queste inclusioni derivano dal processo di bollitura durante il quale, per rimuovere l'ossido dalle superfici da giuntare, è stato aggiunto un additivo siliceo.
Si può osservare la differenza nel tenore di carbonio tra le due parti giuntate. La parte superiore (zona III) appare più scura grazie alla maggiore quantità di perlite rispetto alla parte inferiore (zona II).

4.3.3. Il pomo

Materiali presenti

Il pomo è risultato essere la parte più interessante per il suo modo di fabbricazione. Come si vede nella figura 4.16, esso è formato da due dischi concavi di acciaio uniti mediante uno strato di rame. All'interno di esso si trova una sostanza nera vetrosa con molte porosità e diverse criccatura causate probabilmente dalla preparazione del campione.

Acciaio: l'acciaio che compone i due dischi risulta essere molto ricco in carbonio ed è composto quasi interamente da perlite. In alcuni zone (fig 4.17c) si osserva una parziale sferoidizzazione della perlite, segno di un riscaldamento prolungato a temperature di poco inferiori ad A_1 (723°C). Nell'acciaio si osservano linee di scorie molto evidenti assimilabili a linee di saldatura, vista la loro continuità su tutta la sezione. In prossimità del rame l'acciaio mostra un'evidente decarburazione e la formazione di strutture di Widmanstätten della ferrite (fig 4.17a,b). Questi tipi di strutture si formano con raffreddamenti piuttosto lenti, mentre la decarburazione è dovuta alla permanenza ad alta temperatura in atmosfera ossidante.

Rame: dall'analisi EDS fatta al SEM il rame risulta essere privo di alliganti. All'interno del rame si osservano delle inclusioni vetrose della stessa composizione della adiacente scoria nera.

Il rame forma con il ferro una buona interfaccia, priva di vuoti o distacchi e senza formazione di fasi intermedie, come si vede nella figura 4.17d. Dalle analisi EDS si osserva una leggera interdiffusione tra i due metalli: a 5µm dall'interfaccia il rame contiene il 6% in massa di ferro, alla stessa distanza dall'interfaccia il ferro contiene il 3,8% di rame. Sono state rivelate delle tracce di rame all'interno di cricche e porosità del ferro, ciò fa pensare che il rame sia stato fuso ($T_{fus\ Cu}$=1083°C), almeno in parte, durante la produzione del pomo.

Vetro nero: il risultato dell'analisi EDS sulla sostanza vetrosa è riportata nella tabella 4.1. La composizione è quella di vetro sodico-calcico, esattamente come il comune vetro da finestra, con la presenza di ossido di ferro che dà il colore nero. Nell'area di misura è stato rilevato del cloro, presente nei prodotti di corrosione che interessano l'intera spada. Questo tipo di vetro è lavorabile plasticamente a partire dai 700°C e "scorre" sopra ai 1400°C. Dalle analisi all'ottico e al SEM non sono state rilevate fasi cristalline, si tratterebbe quindi di un vetro completamente amorfo.

La brasatura del pomo

Dalle osservazioni fatte sui tre materiali del pomo è possibile ipotizzare come sia avvenuta la sua fabbricazione. I dischi vengono prodotti in acciaio ad alto tenore di carbonio. La presenza di linee di scoria suggerisce che siano stati uniti diversi pezzi di acciaio per formare ogni disco, almeno 3 per uno e 4 per l'altro. Questo sembra essere un modo per recuperare i pezzi di acciaio troppo piccoli per essere utilizzati altrove. I dischi vengono preparati per l'assemblaggio, spianando i bordi e intagliando le sedi per il codolo.

I due dischi di acciaio vengono scaldati in aria, questo provoca ossidazione e decarburazione della superficie. Si cospargono i dischi di polvere di vetro che, rammollendo, ingloba al suo interno gli ossidi di ferro e protegge la superficie da ulteriore ossidazione. Sul bordo di un disco si pone un anello di rame (o si cola del rame fuso) e si sovrappone il secondo disco. Il riscaldamento deve essere sufficiente a fondere almeno in parte il rame. Applicando una pressione si allontana il vetro dalla giunzione e si fa aderire il rame al ferro. Il rame ha un bagnabilità molto migliore del vetro sul ferro e questo consente di ottenere spontaneamente una buona interfaccia. Si ipotizza che il pomo sia sta-

to raffreddato lentamente, in modo da evitare distacchi per la differente dilatazione termica dei tre materiali ed evitare tensioni residue eccessive nel vetro.

Il vetro svolge una funzione importantissima nel processo perché permette di rimuovere gli ossidi superficiali (effetto flussante) e proteggere i due metalli dall'ossidazione. Il vetro non ha quindi una funzione specifica nel funzionamento dell'oggetto finale, ma è da considerare a tutti gli effetti un additivo di processo.

Tabella 4.1: composizione media del vetro nero (% in massa)

SiO_2	Na_2O	CaO	FeO	MgO	K_2O	Al_2O_3	Cl
68%	15%	6%	5%	3%	2%	1%	0,5%

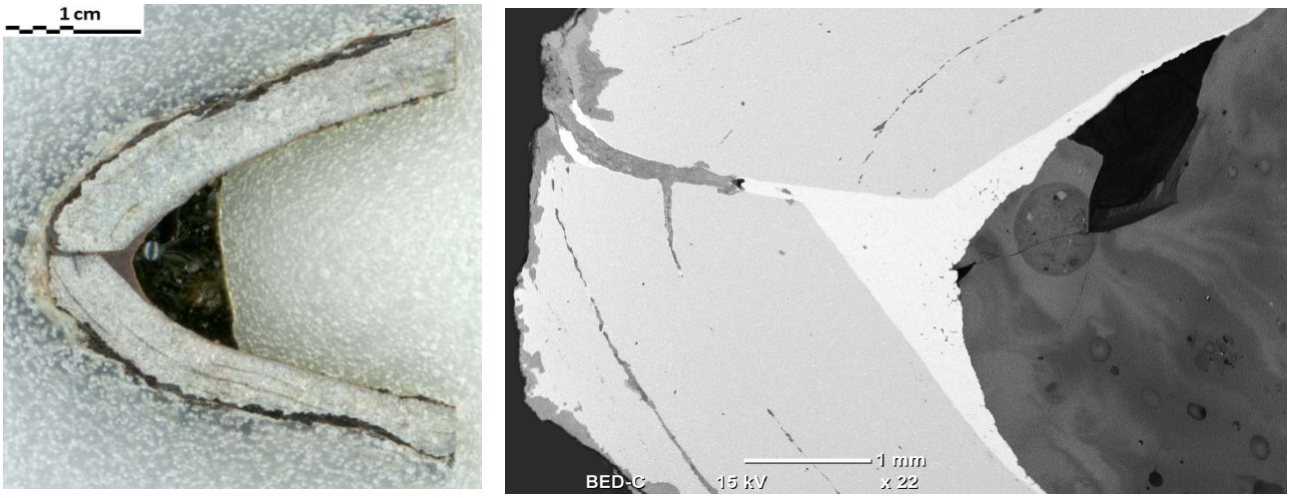


Figura 4.16: a sinistra, macrografia del campione G6-5. Il pomo è costituito da due dischi di acciaio brasati con rame e una scoria vetrosa nera. I dischi di acciaio contengono diverse linee di scoria riconducibili a linee di giunzione. A destra, immagine SEM in modalità back-scattered, il rame appare chiaro per via del numero atomico maggiore. La scoria vetrosa presenta al suo interno delle regioni più chiare, dovute alla maggior concentrazione di FeO. Il vetro è stato aggiunto probabilmente con l'intento di rimuovere e inglobare l'ossido di ferro prima della brasatura.

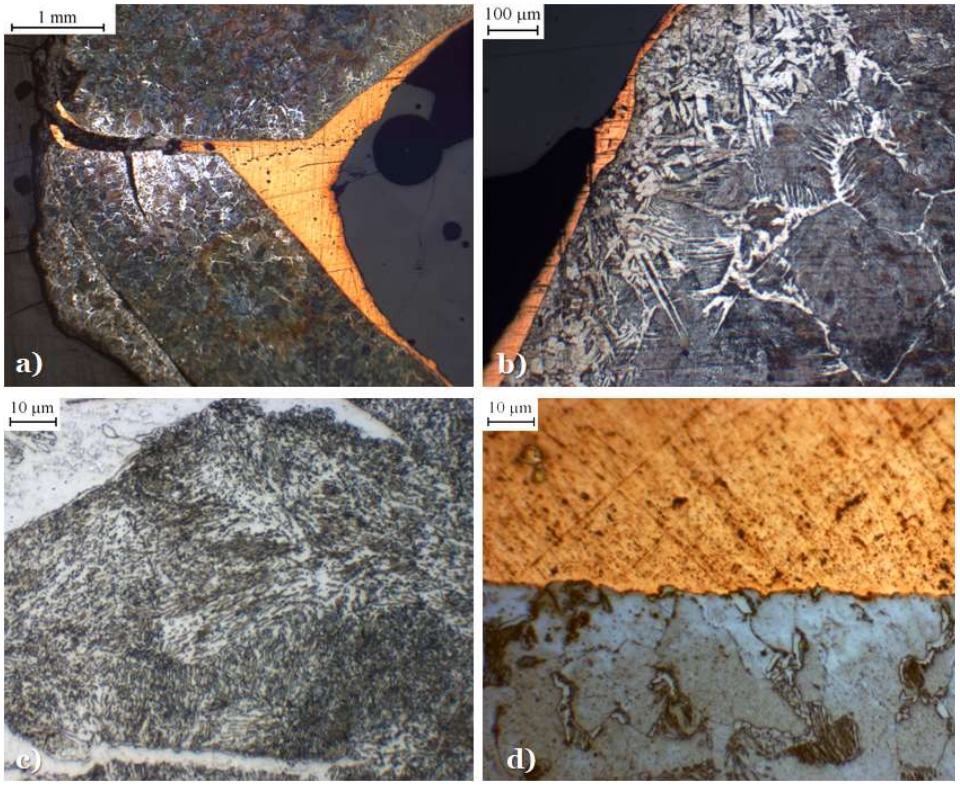


Figura 4.17: a) immagine a basso ingrandimento della brasatura in rame: è visibile una certa quantità di scorie nere all'interno del rame. Le due parti di acciaio sono composte quasi interamente di perlite, ma si osserva un impoverimento di carbonio in prossimità della giunzione dovuto a decarburazione superficiale. b) strutture di Widmanstätten della ferrite nelle zone di acciaio decarburato. Queste strutture si formano in seguito a raffreddamenti piuttosto lenti. c) parziale sferoidizzazione della perlite dei due dischi di acciaio. d) interfaccia rame-acciaio, non sono visibili seconde fasi o distacchi. In prossimità della giunzione l'acciaio è formato prevalentemente da ferrite con poca perlite a bordo grano.

4.4. Analisi chimica elementare delle scorie

4.4.1. Metodo di misura ed elaborazione

Le analisi EDS eseguite al microscopio elettronico permettono di fare analisi composizionali semi-quantitative delle inclusioni non metalliche presenti nell'acciaio. Le misure sono piuttosto incerte sugli elementi leggeri come carbonio e ossigeno, ma hanno precisione migliore per gli elementi più pesanti. Le composizioni delle scorie sono state trasformate in ossidi mediante calcoli stechiometrici. Si assume che tutto il ferro presente nelle scorie abbia numero di ossidazione II, formando unicamente wüstite (FeO). Anche zolfo e fosforo sono stati considerati legati con l'ossigeno, nonostante questi formino più probabilmente solfuri e fosfuri.

Sono state esaminate più di 60 inclusioni dai campioni della spada G6. La scelta delle scorie da analizzare è stata casuale, ma si è cercato di esaminare ogni parte dei campioni ed evitare misure su scorie di dimensioni inferiori a 1μm, preferendo quelle più estese.

La composizione assoluta di una scoria non è particolarmente significativa, poiché si possono avere contenuti di FeO estremamente variabili. Questo porta a una *diluizione* di tutti gli altri elementi all'aumentare del contenuto di FeO. Per trovare una costanza nelle composizioni si possono usare due approcci: utilizzare rapporti tra due specie oppure utilizzare composizioni parziali escludendo il ferro. Entrambi i metodi sono stati utilizzati e verranno spiegati in seguito.

Per una maggiore leggibilità dei dati, le composizioni assolute delle scorie vengono rappresentate in un istogramma in cui ogni barra rappresenta una misura. Ogni barra è divisa in tante parti quante sono le specie presenti in quella misura e l'altezza di ogni parte è proporzionale all'abbondanza di quella specie. Le misure sono state ordinate per quantità crescente di FeO, che è riportata sotto ogni barra, come etichetta. Si veda ad esempio la figura 4.19. Si può osservare che all'aumentare del contenuto di FeO diminuiscono tutte le altre specie a causa della *diluizione* che la wüstite opera sulle altre specie. Per eliminare questo effetto si possono ricalcolare le composizioni escludendo il FeO e ottenere così delle composizioni parziali non affette da *diluizione*. Su queste composizioni parziali vengono calcolate le composizioni medie delle scorie e la loro deviazione standard riportate poi nelle tabelle.

In alternativa i risultati possono essere rappresentati su un piano cartesiano mettendo su ogni asse la quantità assoluta di un ossido. Se una specie è confrontata con il FeO, come nella figura 4.21a, si vede che la sua abbondanza diminuisce al crescere del contento di FeO a causa della *diluizione*. La dispersione è lineare e l'intercetta a valori di FeO nulli corrisponde alla composizione % parziale media di quell'ossido nelle scorie. Se invece si riferisce una specie ad un'altra, si vede che le due abbondanze crescono insieme più o meno linearmente (vedi fig. 4.21b). Questo avviene perché entrambe le specie di una stessa misura sono *diluite* allo stesso modo dal FeO presente in quella misura. La pendenza della retta di interpolazione delle misure corrisponde al rapporto tra le abbondanze delle due specie, non importa se si considerano abbondanze assolute o relative.

Questi modi di rappresentazione grafica sono molto adatti allo studio delle scorie perché permettono di confrontare facilmente grandi quantità di dati e di distinguerli visivamente in base alla loro composizione.

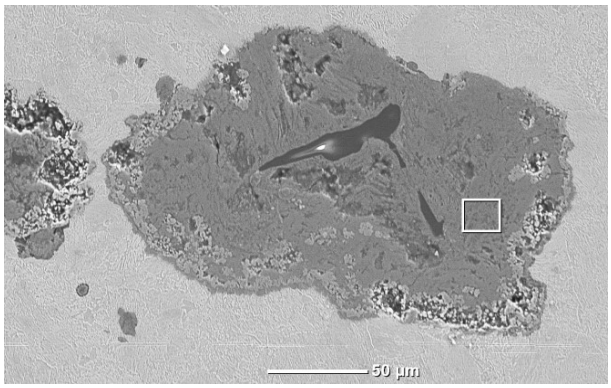
4.4.2. Risultati

Prodotti di corrosione

La superficie esterna della spada è composta da uno strato di prodotti di corrosione ad umido spesso centinaia di micron, composto prevalentemente da ferro, ossigeno e carbonio. L'idrogeno non è rilevabile dall'EDS e non si può escludere la sua presenza nell'area di misura. In questo strato è presente cloro in quantità intorno al 2% in massa, ma localmente si raggiunge il 6,5%. La presenza di cloro è tipica della corrosione terrestre e marina. In ambienti anaerobi, come il suolo e il mare sotto una certa profondità, si possono formare miscele di composti del Fe(II): principalmente idrossicloruro β-$Fe_2(OH)_3Cl$, chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$ e siderite $FeCO_3$ [27]. In ambienti maggiormente ossigenati si formano composti del Fe(III) come goethite α-FeOOH e akaganèite: una miscela di β-FeOOH e β-FeOCl [28]. I risultati delle analisi EDS sono compatibili con tutte le strutture appena elencate, pertanto non permettono di identificarne solo alcune.

Il cloro è stato rilevato anche in parecchie inclusioni interne al metallo e non solo sulla superficie (fig. 4.18). Ciò può essere dovuto alle porosità della matrice metallica che ha fatto penetrare l'acqua salata anche all'interno della spada o al fatto che l'interfaccia tra metallo e prodotti di corrosione non è piana, pertanto può intersecare la sezione metallografica in più punti non contigui. Le inclusioni contenenti cloro non sono state considerate nella successiva trattazione poiché causate da corrosione successiva alla fabbricazione.

Sono state rilevate alcune scorie composte esclusivamente di ferro e ossigeno. Questo tipo di scorie potrebbero essere prodotti di corrosione a caldo inglobati durante la forgiatura della lama. In questo caso si tratterebbe di magnentite (Fe_3O_4), l'ossido che si forma a caldo sul ferro. Anche queste sono state escluse dalle successive analisi poiché da attribuirsi a metallo ossidato e non a residui di scorie delle fornaci di riduzione derivanti dal minerale.



Misura EDS (% in massa)

Fe	O	C	Al	Cl
60,9	28,2	4,1	0,3	6,5

Figura 4.18: immagine SEM di una scoria interna del campione G6-3.1 (guardia), la presenza di cloro in essa è da attribuire all'acqua salmastra penetrata nelle porosità del ferro. La composizione è stata calcolata con un'EDS sull'area evidenziata dal rettangolo bianco, i risultati sono riportati nella tabella sottostante.

Inclusioni di scoria nella lama e nel codolo

Gli istogrammi visibili nella figura 4.19 riportano le composizioni assolute e parziali (cioè della parte non composta da FeO) delle scorie analizzate nella zone ad alto tenore di carbonio del campione G6-1 (estremità della lama). Si osserva un contenuto di ferro estremamente variabile. Gran parte delle inclusioni sono composte da silicati e contengono quantità di FeO inferiori al 40%. È interessante notare la presenza di MnO in parte delle scorie, alcune ne contengono più del 12%. Una sola inclusione esaminata contiene BaO ed è anche particolarmente ricca di Al_2O_3. Non sono stati trovati né S né P nelle scorie di queste zone. Le zone ad alto contenuto di carbonio sono quelle rimaste in condizioni più riducenti, pertanto le scorie presenti in esse contengono basse quantità di Fe, S e P (che tendono a rimanere allo stato ridotto) e sono composte principalmente di elementi che non possono essere ridotti: Si, Al, Mg, Ca e K [1]. La composizione parziale è piuttosto costante per quasi tutte le scorie analizzate. Alcune però si discostano sensibilmente e non sono state incluse nella media. Ad esempio sono state trovate delle seconde fasi formate esclusivamente da Fe e Mg, riconducibili a precipitati di olivina ricca di Mg [2].

Le inclusioni nelle zone povere di carbonio contengono quantità molto più alte di FeO. Nel campione G6-4 (codolo) sono state trovate scorie contenenti S e P e con tenori di Si molto più bassi che altrove, come mostra il grafico in figura 4.20. Questo tipo di scorie è tipico della decarburazione della ghisa. Durante la produzione del metallo liquido si possono ridurre piccole quantità di Mn, Si, P e S. Con la successiva decarburazione questi elementi si ossidano, riformando una scoria che risulterà priva di tutti gli altri elementi. Gli ossidi di elementi non riducibili (Al, Mg, Ca e K) rimangono solidi e vengono eliminati dalla ghisa liquida. Gli ossidi di Ca, K, S e P si trovano anche nella cenere del combustibile del forno di decarburazione e possono arricchire le scorie formatesi durante l'ossidazione della ghisa.

Le composizioni medie delle scorie analizzate nella lama e nel codolo sono riportate nelle tabelle 4.2 e 4.3; i dati sono in accordo con i valori ricavati dai grafici di dispersione delle scorie.

Tabella 4.2: composizione media parziale delle scorie nella bande ad alto tenore di C (% in massa)

SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**BaO**	**MnO**	***FeO****
66,2 ± 6	8,5 ± 5	13 ± 5	3,1 ± 2	3,6 ± 1	tracce	5,3 ± 8	*41,5 ± 32*

**composizione media assoluta*

Tabella 4.3: composizione media parziale delle scorie nelle bande a basso tenore di C (% in massa)

SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**SO_3**	**P_2O_5**	**MnO**	***FeO****
22 ± 14	2,4 ± 5	2,3 ± 3	0,7 ± 1	26,4 ± 22	34,9 ± 11	11,3 ± 11	*93,9 ± 2*

**composizione media assoluta*

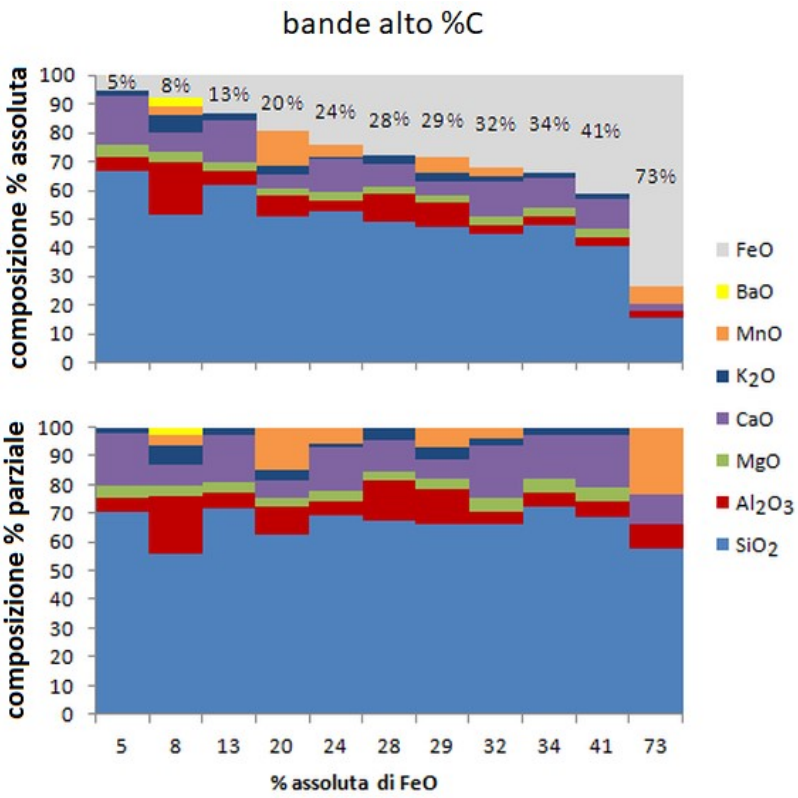


Figura 4.19: composizione delle scorie situate nelle bande ad alto tenore di carbonio, ordinate per quantità crescente di FeO (riportata nelle etichette). In alto sono riportate le composizioni assolute (% in massa), comprensive della quantità di FeO. In basso sono riportate le composizioni parziali delle scorie a cui è stata rimossa la quantità di FeO. Sono riportate le scorie presenti nel campione G6-1 (estremità della lama).

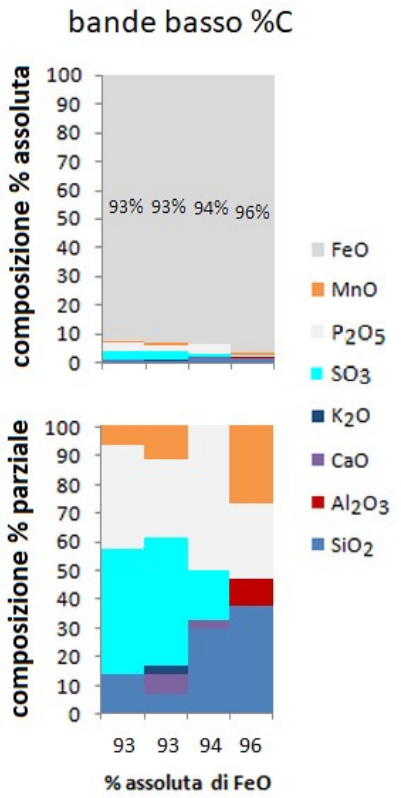


Figura 4.20: composizione parziale delle scorie situate nelle zone a basso tenore di carbonio. Dall'etichette in basso si nota che queste scorie sono composte prevalentemente di FeO (la percentuale assoluta è riportata sotto ogni barra), pur contenendo grandi quantità di zolfo e fosforo. Le scorie analizzate si trovano nel campione G6-4 (codolo).

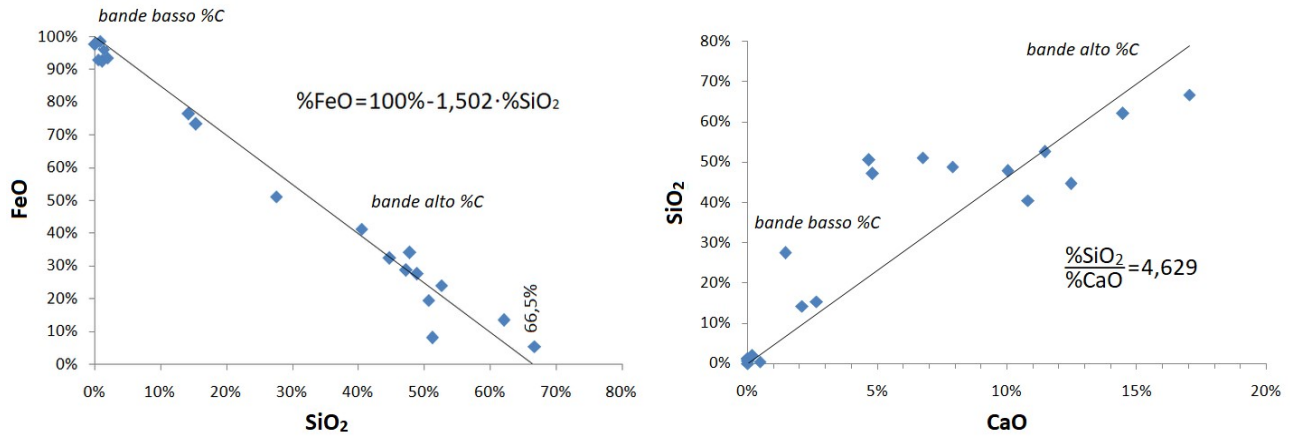


Figura 4.21: a sinistra, grafico di correlazione FeO - SiO_2 (scorie nella lama e codolo, campione G6-1 e G6-4). Si può vedere che la quantità di ogni specie diminuisce all'aumentare della quantità di FeO per effetto della diluizione. A destre, grafico di correlazione SiO_2 – CaO (G6-1), si vede che le due specie mantengono all'incirca un rapporto costante perché entrambe vengono diluite dal FeO nello stesso modo. Le dispersioni in entrambi i grafici seguono all'incirca un andamento lineare. Le scorie situate nelle bande a basso tenore di carbonio sono mediamente più ricche di FeO, che invece si trova in quantità minore nelle bande ad alto tenore di carbonio.

Inclusioni di scoria nella guardia

La guardia è formata da tre barre di acciaio saldate tra loro, come si vede dalla sezione riportata nell'immagine 4.22. Sono state esaminate le scorie presenti nelle tre zone e quelle presenti nelle due

linee di giunzione. Emergono delle differenze tra quelle delle diverse barre. Le scorie nella prima zona contengono molto più Mn che le altre due mentre quelle nella seconda zona hanno quantità di silice minori. Queste differenze avvalorano l'ipotesi che la guardia sia stata realizzata con diverse barre di ferro forgiate assieme. Queste potrebbero anche derivare da frammenti dello stesso blumo di acciaio che, staccatisi e lavorati separatamente, sono poi stati attaccati insieme. In questo caso le differente composizione delle scorie deriverebbero dalla disomogeneità iniziale del blumo o dall'utilizzo di additivi durante la lavorazione.

La linea di giunzione tra le zone I e II contiene bassissime quantità di FeO ed ha una composizione molto costante. La seconda linea di giunzione invece è caratterizzata da quantità più alte di FeO accompagnate in certi casi da zolfo. Queste differenze rispecchiano le qualità della giunzione: la prima è molto ben eseguita e meno visibile, la seconda invece contiene molte più porosità e per questo è stata maggiormente attaccata dalla corrosione.

La composizione delle scorie sulla giunzione è simile a quella delle inclusioni nell'acciaio. Questo suggerisce che durante la saldatura delle tre barre non siano stati aggiunti particolari additivi disossidanti o che la bollitura sia stata fatta con la scoria originale del blumo.

La tabella 4.4 riporta i valori medi parziali di scorie nelle tre zone della guardia e sulle due linee di giunzione. È interessante notare la presenza di TiO_2 e NaO, che non sono stati rilevati in nessun altro punto della spada. Questo fatto suggerisce che per la guardia non sia stato usato lo stesso acciaio usato per la lama. Tipicamente le lame venivano prodotte da botteghe specializzate e il fornimento veniva fabbricato da artigiani diversi che probabilmente si rifornivano di acciaio di provenienza diversa.

Inclusioni di scoria nel pomo

I due dischi che formano il pomo presentano delle linee di scorie molto evidenti. Queste contengono quantità di FeO piuttosto basse e sono ricche di MnO (fig. 4.23). La composizione non è dissimile da quella delle scorie degli altri campioni della spada e questo suggerisce che, così come per la guardia, non siano stati aggiunti particolari additivi disossidanti nella saldatura dei pezzi di acciaio del pomo. Addirittura si può ipotizzare che i dischi non derivino dall'impilamento di più pezzi di acciaio diversi, ma dal consolidamento di un unico blumo di acciaio estremamente poroso. Le composizioni medie delle scorie sono riportate in tabella 4.5.

La figura 4.24 riporta la composizione del vetro nero interno al pomo di cui si è già discusso nel paragrafo 4.3.3. A livello grafico, è molto evidente la differenza di composizione tra il vetro e la scoria dell'acciaio, che fa capire la diversa origine delle due tipologie di scorie.

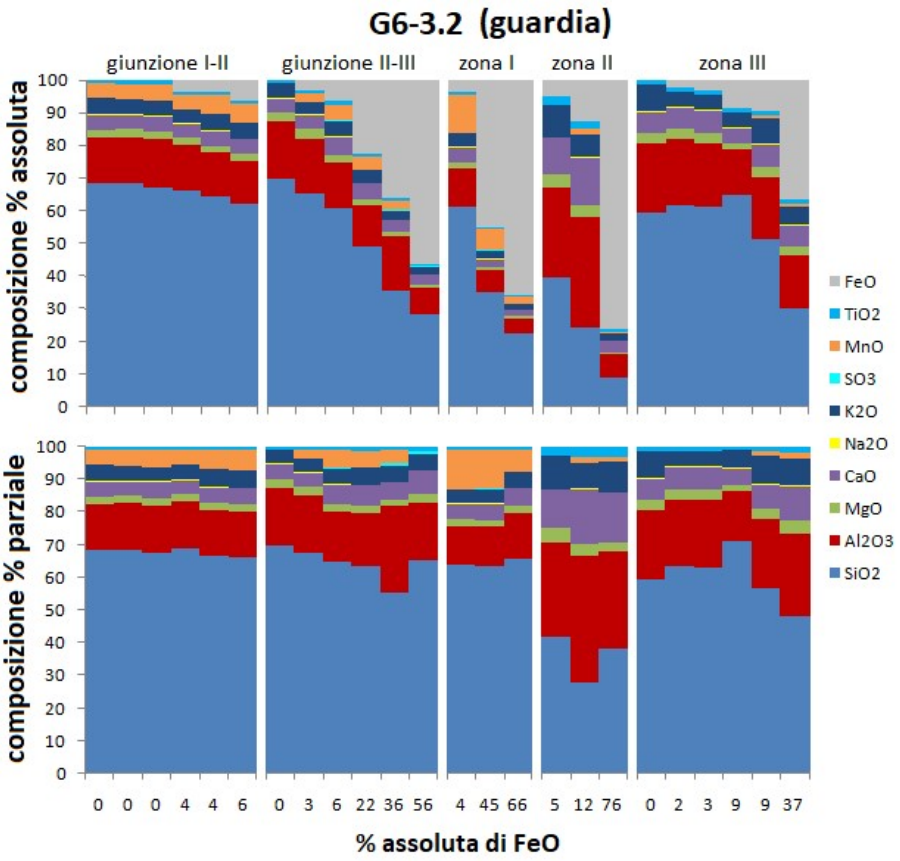


Figura 4.22: composizione delle scorie analizzate nel campione G6-3.1 (guardia), divise per zona in cui sono state rilevate. Si osservano delle differenze apprezzabili tra le composizioni nelle tre zone, che fanno pensare a tre barre diverse forgiate assieme. A destra: macrografia della sezione attaccata con evidenziate le tre zone a cui ci si riferisce negli istogrammi e nella tabella.

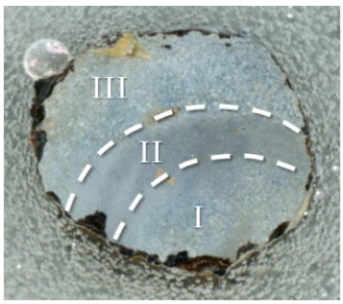


Tabella 4.4: composizione media parziale delle scorie nella guardia, campione G6-3.1 (% in massa)

zona	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	MnO	TiO_2	*FeO**
I-II	67,7 ± 1	14,2±0,2	2,2±0,1	4,8±0,3	0,2±0,1	4,7±0,3	-	5,2 ± 1	1,1±0,1	*2,2 ± 3*
II-III	64,4 ± 5	18,4 ± 4	2,4±0,5	5,6 ± 1	0,1±0,1	4,8±0,5	0,3±0,4	2,9 ± 2	1,1±0,2	*20,7±22*
I	64,2 ± 1	12,8 ± 1	2,0±0,5	5,0±0,5	0,2±0,2	4,3±0,5	0,2±0,3	10,2±3	1 ± 0,2	*38,2±32*
II	36,1 ± 7	32,3 ± 5	3,7 ± 1	14,6±2	0,1±0,2	9,1 ± 1	-	1,2 ± 1	3 ± 0,3	*31,3±39*
III	60,3 ± 8	20,6 ± 3	3,2±0,5	7,1 ± 2	0,3±0,1	6,6 ± 2	-	0,4 ± 1	1,4±0,3	*10,0±13*

**composizione media assoluta*

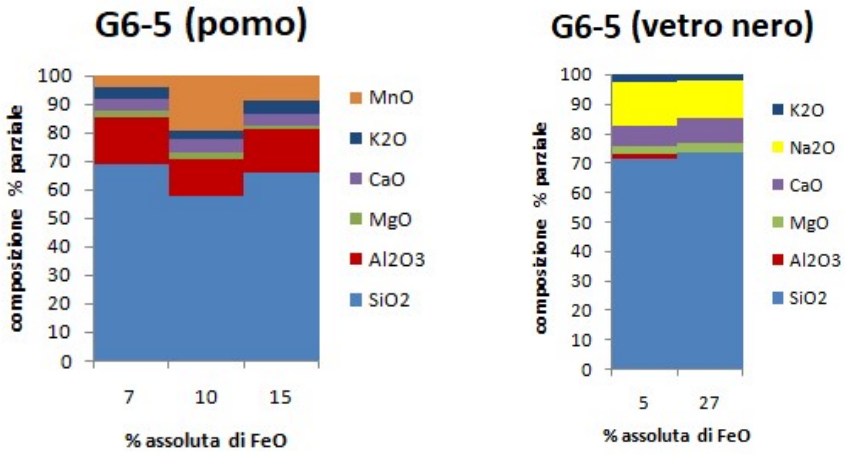


Figura 4.23: qui a fianco, composizione delle linee di scorie nell'acciaio del campione G6-5 (pomo).

Figura 4.24: a destra, composizione del vetro nero contenuto all'interno del campione G6-5 (pomo). È evidente la differenza di composizione rispetto alle scorie dell'acciaio.

Tabella 4.5: composizione media parziale delle linee di scorie nel pomo, G6-5 (% in massa)

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	MnO	*FeO**
64,2 ± 6	14,7 ± 2	2,1 ± 0,5	4,3 ± 0,4	4,0 ± 1	10,7 ± 8	*10,7 ± 4*

**composizione media assoluta*

4.5. Analisi chimica elementare della lama

4.5.1. Metodo di misura ed elaborazione

Le analisi sono state fatte su tre campioni ricavati dalla lama. Non è stato possibile analizzare la guardia ed il pomo a causa della ridotta dimensione dei campioni ricavati da essi. Come è visibile nella figura 4.25, solamente sul campione G6-4 è stato possibile eseguire più di 2 misure. Per avere una quantità significativa di dati, dopo ogni serie di misure è stato rimosso lo spessore interessato dalle misure assottigliando i campioni ed esponendo una nuova superficie. Il processo è stato ripetuto 3 volte eseguendo un totale di 24 misure.

Gli acciai antichi hanno una grande quantità di scorie che possono disturbare l'arco elettrico del quantometro, aumentando la resistenza del campione e producendo dei segnali disturbati. Le misure alterate sono riconoscibili per il segnale del ferro eccessivamente basso, tale per cui il totale degli elementi misurati dal software non raggiunge il 100%. Per questa ragione sono state escluse 6 delle misure effettuate.

Figura 4.25: campioni G6-1 (estremità della lama), G6-2 (forte) e G6-4 (codolo) spianati e analizzati al quantometro. Sono visibili i segni lasciati dall'arco elettrico durante le misure.

4.5.2. Risultati

La tabella 4.6 riporta la media delle misure effettuate sui tre campioni della spada G6. Nell'ultima colonna è riportata la meda di tutte le misure dei campioni. Come si può osservare l'acciaio è essenzialmente privo di alliganti, come è normale aspettarsi da un metallo dell'epoca. La quantità di carbonio misurata è in accordo con quanto osservato al microscopio ottico con variazioni dallo 0,2 al 1,1% a seconda della zona.

Tabella 4.6: composizione dell'acciaio della spada G6 misurate al quantometro (% in massa)

Elemento	G6-1 (estremità)	G6-2 (forte)	G6-4 (codolo)	Media totale
C	0,4 ±0,2	1,0 ±0,1	0,5 ±0,3	0,5 ±0,3
Si	0,023 ±0,01	0,095 ±0,047	0,038 ±0,014	0,040 ±0,027
Mn	0,060 ±0,017	0,075 ±0,011	0,045 ±0,011	0,054 ±0,018
P	0,027 ±0,009	0,011 ±0,004	0,017 ±0,004	0,020 ±0,007
S	0,007 ±0,002	0,005 ±0	0,005 ±0,001	0,005 ±0,002
Cr	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	0,005 ±0	0,004 ±0,001	0,008 ±0,006	0,007 ±0,005
Cu	0,003 ±0,001	0,003 ±0	0,004 ±0,002	0,004 ±0,002
Ti	0,003 ±0	0,003 ±0	0,003 ±0,0003	0,003 ±0,0002
Mo	0,002 ±0	0,002 ±0,001	0,003 ±0,001	0,002 ±0,0005
W	0,015 ±0,003	0,018 ±0,002	0,015 ±0,003	0,015 ±0,003

4.6. Discussione

Per poter meglio interpretare i risultati ottenuti dalle analisi è utile un confronto con altri manufatti simili. Sono stati selezionati i seguenti oggetti, di cui sono disponibili le analisi in letteratura:

Spada G8 [25] [26]: si tratta di una spada risalente, secondo l'analisi stilistica, al 1480 circa. Non si conosce il luogo esatto di ritrovamento, ma è probabile che sia stata prodotta nel Nord Italia. Questa spada, così come la spada G6, proviene dalla collezione Marzoli di Brescia.

Coltellaccio [29]: questo particolare tipo di spada fabbricata nel XVII secolo proviene da Caino (BS). Essa rappresenta un tipico esempio di arma rinascimentale.

Spada medievale [30]: questa spada risalente al XII secolo è stata rinvenuta nel fiume Adige nei pressi del comune di Legnago (VR). Questa spada, più antica delle altre, è stata presa come esempio di metallurgia medievale.

Frammento di piccone [31]: questo frammento di utensile da minatore (fig. 4.26) è stato ritrovato nel sito minerario di Ponte val Gabbia (BS) e risale presumibilmente al VI secolo. Nonostante appartenga ad una tipologia di oggetto diverso dalle spade, esso è stato selezionato per l'accurata analisi delle inclusioni non metalliche presenti al suo interno. Alcuni risultati permettono di ipotizzare che l'oggetto sia stato prodotto con il metodo indiretto, nonostante all'epoca della sua produzione tal metodo non fosse ancora affermato.

Figura 4.26: punta di piccone rinvenuta a Ponte Val Gabbia (BS). A destra: sezione lucidata ed attaccata [31]

Struttura della sezione

Sono in seguito riportate le descrizioni di tre spade, al fine di poterle confrontare con quella analizzata in questo capitolo.

La lama della spada G8 (fig 4.27b) è stata prodotta nello stesso periodo della spada G6. Essa è formata da un'anima di ferro (circa 0,1%C durezze 130HV) circondata da uno strato di acciaio a più alto tenore di carbonio (circa 0,6% durezze fino a 560HV). Una sottile banda centrale ad alto tenore di carbonio attorno ad una linea di scoria suggerisce che la lama sia statavottenuta per ripiegamento di una barra di acciaio e di ferro consolidate assieme. In questa ipotesi la banda centrale si sarebbe formata per carburazione prima del ripiegamento. La spada è stata temprata in qualche modo e forse ha subito un leggero auto rinvenimento. Di questa spada è stata analizzata anche la guardia che risulta prodotta in ferro a bassissimo tenore di carbonio. [25] [26]

Anche la lama del coltellaccio prodotto a Caino nel XVII secolo (fig 4.27c) risulta formata da due zone a diverso tenore di carbonio: la parte centrale della sezione che appare più scura è formata da ferro dolce (durezza 121-152HV), mentre la zona esterna è costituita da uno strato di acciaio a tenore di carbonio variabile tra lo 0,2 e lo 0,5% (durezze 321-610HV). La parte in acciaio è stata probabilmente ottenuta saldando e ripiegando diverse volte barre di acciaio differenti. Il pezzo così ottenuto è stato poi avvolto attorno alla barra di ferro dolce che va a costituire l'anima della lama; il tutto è stato consolidato utilizzando nuovamente la bollitura. La guardia di questa spada risulta composta interamente da ferro a bassissimo tenore di carbonio, in maniera analoga alla spada G8. [29]

La lama della spada medievale risalente al XII secolo (fig. 4.27d) presenta invece una struttura a bande tipica delle spade dell'epoca: la lama è costituita da 8 strati bolliti assieme, riconoscibili dalla differenza della composizione e dalle linee di scoria in corrispondenza delle saldature. La spada è realizzata con ferro a basso tenore di carbonio verosimilmente prodotto con il metodo diretto. Il maggior tenore di carbonio dello strato superficiale (più chiaro nell'immagine) deriva invece da un trattamento di carburazione effettuato sulla lama. Le basse durezze misurate sulla sezione (105-179HV) rivelano che il forte della lama non è stato temprato [30].

La sezione della spada G6 esaminata in questo capitolo (fig 4.27a) mostra alcuni aspetti in comune con le spade appena descritte. Anche in questa sezione è visibile una zona centrale meno ricca di carbonio circondata da alcune zone più dure, tuttavia la distribuzione del carbonio appare meno controllata e con variazioni più grandi. Ad esempio si possono notare due bande ricche di carbonio nella zona interna e altre due bande sul lato della lama che superano la composizione eutettoidica. La mancanza di controllo nel tenore di carbonio può essere imputata al metodo indiretto di produzione dell'acciaio, più difficile da controllare di un processo di carburazione. L'ossidazione della ghisa viene influenzata pesantemente dalle condizioni locali del forno, per questo è facile che si sviluppino disomogeneità marcate nel materiale. Si può ipotizzare che le variazioni nel contenuto di carbonio nella lama derivino dalle disomogeneità già presenti nel blumo di acciaio, piuttosto che dal ripiegamento di barre di acciaio diverse. Questa ipotesi è avvalorata dalla mancanza di interfacce nette tra le varie zone, che invece sono presenti nelle altre spade. La lama contiene alcune linee di scorie, ma la loro forma poco continua fa pensare più a delle ripiegature fatte durante la forgiatura del blumo, che a delle bolliture dell'acciaio della lama

La guardia e il pomo della spada G6 sono composte di acciaio ad alto tenore di carbonio (0,6-

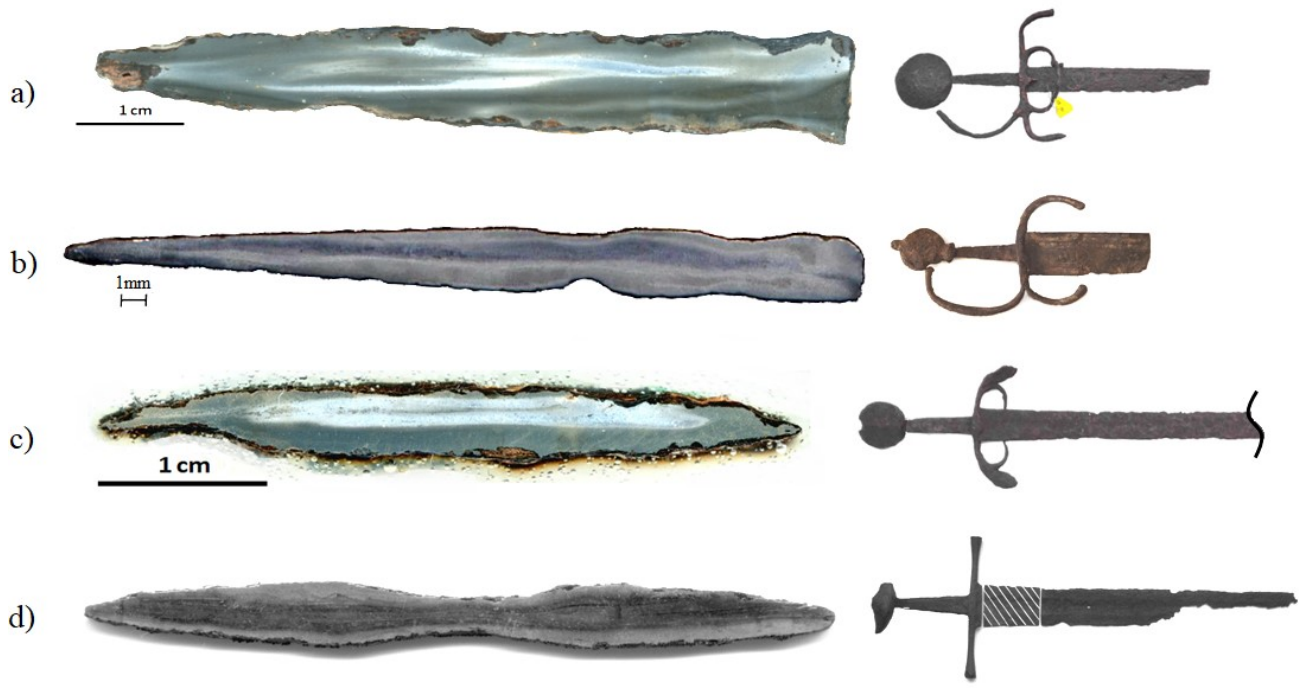


Figura 4.27: sezioni della lama a confronto. a) spada G6 (1490, Belluno); b) coltellaccio (XVII sec., Caino BS) [29]; c) spada G8 (1490, nord Italia) [25] [26]; d) spada medioevale (XII sec., Legnago VR) [30].

0,7%), diversamente da quelli delle spada G8 e da quella prodotta a Caino. È particolare osservare questi componenti della spada realizzati in acciai così duri, che all'epoca erano più costosi del ferro. La cosa fa pensare che per gli elementi dell'elsa si utilizzassero frammenti di acciaio troppo piccoli per essere impiegati altrove, che venivano consolidati assieme per bollitura. L'origine dell'acciaio di questi componenti è sicuramente indiretta.

Composizione chimica delle scorie

Le scorie analizzate nella lama e nella guardia della spada G6 sono state rappresentate sui grafici di dispersione per poterle confrontare con quelle del coltellaccio e della punta di piccone. Come si può osservare dai grafici in figura 4.28, le composizioni delle scorie sono più disperse che negli altri due manufatti. Questo in genere è causato dall'impiego di additivi nelle fornaci o durante la forgiatura, che influenzano casualmente la composizione di alcune scorie [2]. Si può osservare come la punta di piccone, essendo un manufatto che richiede meno lavorazioni di formatura, mantenga delle dispersioni più lineari. Il grafico FeO-SiO_2 mostra che la spada G6 è leggermente più ricca di silice degli altri due reperti lombardi; supponendo che i minerali di partenza dei tre oggetti siano simili, provenendo tutti da miniere alpine, si può ipotizzare che durante la lavorazione sia stato aggiunto materiale siliceo, come la sabbia.

Soprattutto dai grafici K_2O-CaO e Al_2O_3-SiO_2 si osserva che le scorie della lama e della guardia della spada G6 seguono due andamenti differenti. Si può notare che le scorie della lama contengono mediamente quantità maggiori di CaO e SiO_2. La differenza composizionale fa pensare che la lama e il fornimento siano stati prodotti con acciai o processi diversi e probabilmente anche da botteghe separate.

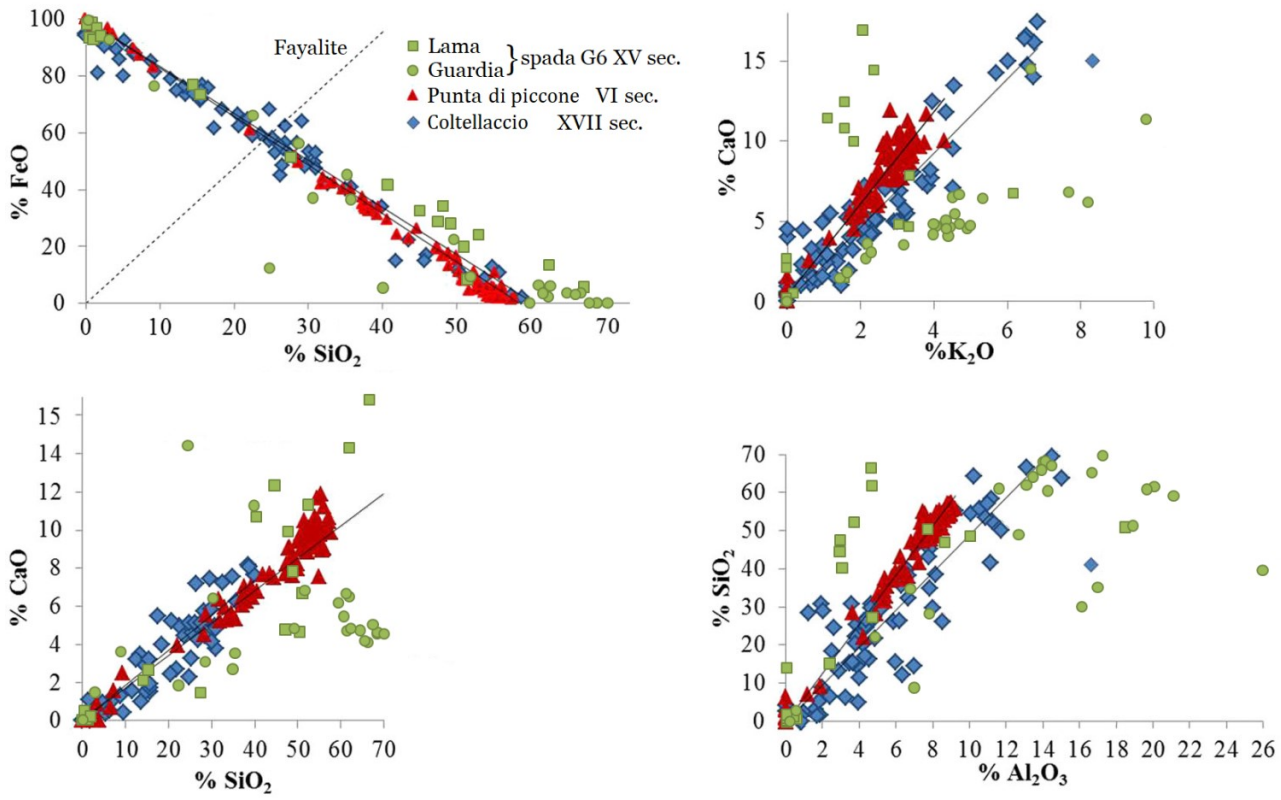


Figura 4.28: confronto tra le scorie della spada G6, del coltellaccio [29] e della punta di piccone [31].

Composizione chimica del metallo

La composizione del metallo della lama della spada G6 è stata confrontata con la spada G8 e con il coltellaccio del XVII secolo. È accertato che l'acciaio di quest'ultima è stato prodotto con il metodo indiretto. I risultati sono riportati nella tabella 4.7.

Si può osservare che la spada G8 contiene generalmente quantità maggiori di alliganti e questo potrebbe far pensare che l'ultimo stadio di produzione sia avvenuto in condizioni riducenti, ovvero in una fornace per produrre acciaio col metodo diretto. Nelle altre due spade la quantità bassa di alliganti fa pensare ad un'atmosfera ossidante, come quella in cui si ossida la ghisa. Bisogna comunque tenere presente che la composizione chimica dipende anche dal minerale utilizzato, oltre che dal processo produttivo. Queste valutazioni vanno fatte tenendo presente la possibilità di differenze nella materia prima.

Tabella 4.7: confronto delle composizioni ottenute al quantometro (% in massa)

	C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**Ti**	**Mo**	**W**
Spada G6	0,5	0,040	0,054	0,020	0,005	<0,001	0,007	0,004	0,003	0,002	0,015
Spada G8	0,4	0,081	0,047	0,063	0,018	0,012	0,027	0,016	0,004	<0,001	0,024
Spada [29]	0,5	0,05	0,05	0,055	0,005	-	-	0,013	0,002	-	-

4.7. Conclusioni

Le analisi descritte in questo capitolo hanno riguardato una spada prodotta a Belluno tra il 1480 e il 1490 appartenete alla collezione Marzoli di Brescia. Visto il pessimo stato di conservazione del reperto è stato possibile svolgere analisi distruttive attraverso le tipiche tecniche metallografiche sulla lama, il codolo, la guardia e il pomo della spada. Per ogni campione prelevato sono state realizzate osservazioni al microscopio ottico prima e dopo l'attacco chimico, prove di durezza e osservazioni al SEM. Sono state fatte analisi composizionali medie al quantometro sulla matrice metallica e analisi EDS sulle inclusioni non metalliche.

La lama mostra microstruttura a bande con tenore di carbonio estremamente variabile da ferrite quasi priva di carbonio a composizioni ipereutettoidiche (1,1%C) con un valore medio dello 0,5%. Le zone più povere di carbonio sono concentrate nel centro della sezione sopravvissuta alla corrosione, tuttavia la lama non segue la razionale distribuzione del carbonio osservabile su altre armi simili. Non si può escludere che la lama sia stata formata con l'unione di più barre a diverso tenore di carbonio per il cuore e per la superficie, tuttavia l'assenza di vistose linee di saldatura suggerisce che essa derivi da un unico pezzo di metallo estremamente disomogeneo.

Durante la forgiatura il codolo è rimasto per lungo tempo a temperature inferiori ad A_3 (723°C) subendo ingrossamento del grano e non è stato riscaldato oltre questa temperatura prima della tempra. La presenza di cementite terziaria suggerisce che il codolo sia stato raffreddato lentamente.

Le strutture osservate nella lama rivelano che essa ha subito un trattamento termico complesso riconducibile a tempra ritardata e autorinvenimento, che ha portato a durezze comprese tra 200 e 600HV. Il metallo si è raffreddato leggermente prima di subire la trasformazione martensitica, nucleando ferrite e cementite a seconda del locale contenuto di carbonio. La bassa temprabilità degli acciai poveri di alliganti fa sì che si possa avere tempra ritardata anche con ritardi accidentali di pochi secondi. Il codolo non è stato temprato e la lama è stata estratta dal bagno di tempra prima del raffreddamento completo, in modo che il calore residuo producesse un leggero rinvenimento sulla lama e un raffreddamento lento del codolo.

La guardia è stata prodotta con la giunzione di tre barre di acciaio diverse e sono molto evidenti le due linee di saldatura. Una delle due giunzioni risulta di qualità inferiore all'altra e si è osservata la rottura di questa in seguito alla corrosione. L'acciaio utilizzato ha tenore di carbonio mediamente molto alto (circa 0,7%C), fatto singolare, visto che generalmente le componenti del fornimento, che non sono così sollecitate come la lama, venivano realizzate in ferro dolce. Il metallo della guardia non ha subito trattamenti termici, ma è stato semplicemente raffreddato in aria.

Il pomo è stato realizzato tramite la brasatura con rame di due dischi concavi di acciaio. I dischi sono realizzati in acciaio ad alto tenore di carbonio (circa 0,7%C) che mostra una vistosa decarburazione superficiale. Nei due dischi sono visibili numerose linee di scorie derivanti dalla saldatura di diversi pezzi di acciaio o dal consolidamento di un unico blumo di acciaio estremamente poroso. Per la brasatura dei due dischi è stato utilizzato rame puro che ha formato una buona interfaccia con il metallo. All'interno del pomo è stata trovata un scoria vetrosa riconducibile a vetro sodico calcico contenente ferro che le dà il colore nero. Il vetro è stato utilizzato per solubilizzare l'ossido sulla superficie dei due dischi durante la brasatura.

In base all'analisi delle scorie e della matrice metallica si ritiene probabile che l'acciaio della lama provenga dal metodo indiretto. Lo scarso controllo che si può avere durante l'ossidazione della ghisa nei forni dell'epoca spiegherebbe la grande variabilità nel tenore di carbonio nella lama. Dal metodo indiretto deriverebbe anche l'acciaio utilizzato per la guardia e il pomo e questo giustifica il tenore di carbonio così alto. È probabile che i frammenti di acciaio troppo piccoli per essere impiegati altrove venissero saldati assieme per formare i componenti del fornimento e recuperare così del prezioso materiale.

Le scorie presenti nella guardia mostrano composizioni diverse da quelle della lama; questa differenza suggerisce che la lama e il fornimento non venissero fabbricate con lo stesso acciaio e probabilmente nemmeno dalle stesse fucine. La produzione avveniva in luoghi separati e si procedeva all'assemblaggio in un secondo momento.

La presenza di scorie molto ricche di manganese nel metallo della spada è compatibile con il minerale derivante dalle miniere alpine, in particolare con la siderite manganesifera che si estraeva anche nelle miniere del Fursil in Veneto [6]. Questo dato è compatibile con la provenienza Bellunese della spada.

L'intera spada è ricoperta da uno spesso strato di corrosione contenente cloruri che fanno pensare a lunga esposizione all'ambiente marino, questo potrebbe essere un indizio del luogo di ritrovamento della spada, che ad oggi è ancora ignoto.

5. Analisi chimica di decorazioni e finiture superficiali

5.1. Introduzione

In questo capitolo vengono riportati risultati di una campagna di misure XRF effettuate il 28 ottobre 2019 su alcuni reperti della collezione Marzoli. Lo studio ha riguardato la superficie di armi ed armature antiche risalenti al tardo Medioevo e Rinascimento, decorate con le tecniche e secondo il gusto dell'epoca. Con questo lavoro si vogliono fornire dati tecnici su un argomento studiato prevalentemente dal punto di vista storico e artistico, ma che riserva molte sorprese anche dal punto di vista tecnologico.

Il museo Marzoli di Brescia custodisce una vasta collezione di armi e armature antiche. Queste coprono tutto il periodo che va dal Medioevo fino all'inizio 'Ottocento e forniscono una moltitudine di esempi di metallo decorato. Sono stati scelti i pezzi più interessanti dal punto di vista della decorazione. Tra di essi ci sono due rotelle da pompa decorate con oro e argento, un elmo decorato a tausia, un elmo con la cresta dorata, un corsaletto inciso e dorato e tre spade con fornimento dorato. L'elenco completo dei punti analizzati è riportato nell'appendice B.

La tecnica XRF è particolarmente adatta allo studio di reperti museali perché analizza la composizione delle superfici in modo completamente non invasivo. La semplicità e rapidità della misura permette di utilizzare questa tecnica anche per studi su un grande numero di pezzi. Questo lavoro si presenta anche come una dimostrazione delle potenzialità dell'XRF per l'analisi delle decorazioni su reperti antichi e fornisce alcuni spunti per l'interpretazione dei dati.

5.2. Obiettivi

L'obiettivo delle analisi è identificare il materiale o la lega utilizzata per le decorazioni e risalire tramite la composizione alla tecnologia con cui esse furono realizzate. Le analisi sono volte a identificare differenze sia tra le decorazioni di oggetti diversi, sia nella decorazione di uno stesso oggetto. Per questo, in ogni oggetto in esame si è cercato di analizzare tutti i punti che visivamente apparivano diversi, sia per il colore che per la morfologia dello strato, in modo da riconoscere eventuali lavorazioni diverse su uno stesso pezzo. In seguito sono riportati gli aspetti più interessanti da indagare per ciascun tipo di decorazione.

Doratura: l'obiettivo è capire se per le dorature sia stato usato oro o una sua lega e se sia stata usata la foglia d'oro, l'amalgama di mercurio o qualche altra tecnica. Nelle dorature si è posto attenzione al contenuto di mercurio proprio per riconoscere questa tecnica. Nelle dorature a fuoco la

quantità di mercurio residuo può arrivare fino al 25% [18], benché riscaldamenti prolungati possano ridurre notevolmente questa quantità.

Il secondo aspetto importante delle dorature è il modo in cui esse sono fissate all'acciaio sottostante. In particolare si è cercato di capire se fosse presente uno strato intermedio di rame al di sotto delle dorature. È stimato che con questo caso l'oro vada a contenere quantità di Cu intorno al 2% [19].

Argentatura: l'obiettivo è capire se in antico si utilizzasse argento o sue leghe nelle decorazioni. Si è posta attenzione alla presenza di mercurio anche nelle argentature per capire se anche queste potessero essere realizzate tramite amalgama o se fossero applicate come foglia d'argento.

Bronzature: lo scopo delle analisi sulle bronzature è di capire se questi substrati siano stati ottenuti con l'aggiunta di qualche elemento chimico o se siano composti di soli ossi-idrossidi di ferro.

La XRF non è la tecnica più adatta a questo tipo di analisi poiché non è in grado di rilevare sostanze organiche né di distinguere le fasi presenti sulla superficie. Uno studio più accurato sulle bronzature richiederebbe sezioni osservate al SEM, tuttavia questo richiede il campionamento del pezzo e non è fattibile su reperti preziosi. Tra le analisi non distruttive le più adatte potrebbero essere la diffrazione di Bragg e la spettroscopia Raman, che consentono di individuare le fasi presenti e riconoscere gli ossidi di ferro sulla superficie.

5.3. Analisi XRF

5.3.1. Descrizione dell'analisi XRF

Principio fisico della misura

La fluorescenza a raggi X (*X-Ray Fluorescence*) è un'analisi non invasiva che permette di conoscere la composizione della superficie degli oggetti. La fluorescenza è il fenomeno fisico per il quale un materiale assorbe una radiazione con simultanea emissione di radiazioni a frequenza minore.

Durante la misura il campione viene investito da un fascio di raggi X che viene assorbito facendo eccitare gli elettroni degli atomi che lo compongono e facendo compiere loro delle transizioni di orbitale. Gli elettroni eccitati emettono fotoni di energia corrispondente alla differenza energetica tra gli orbitali coinvolti nella transizione e questi vengono captati dal rivelatore di fotoni dello strumento. Il risultato dell'analisi è uno spettro che indica quanti fotoni sono stati contati per ogni intervallo di energia. Lo spettro si compone di una serie di picchi emissivi che corrispondono alle transizioni elettroniche avvenute negli atomi investiti dai raggi X. Le transizioni avvengono tra orbitali con energie ben definite, queste energie sono diverse per ogni elemento e sono paragonabili ad una *impronta digitale* che ne consente il riconoscimento.

Questo tipo di analisi non è in grado di rilevare elementi leggeri poiché i fotoni X emessi da questi elementi hanno energie relativamente basse (<2KeV) e vengono completamente assorbiti da azoto e ossigeno atmosferici. Gli elementi più pesanti, invece, emettono ad energie che non vengono schermate dall'atmosfera.

L'intensità della radiazione X nei materiali decresce in maniera esponenziale con la profondità (secondo la legge di Lambert-Beer), pertanto i segnali degli elementi in profondità risultano più attenuato di quelli superficiali. La penetrazione dei raggi X nei metalli è di circa 10μm, pertanto viene analizzato solo questo spessore di materiale.

Identificazione dei picchi e deconvoluzione

Stabilire le concentrazioni degli elementi rilevati dall'XRF è un'operazione complessa, che lascia molta incertezza sul risultato finale. In seguito viene esposta brevemente la procedura di calcolo e le sue criticità.

Ottenuto lo spettro di fluorescenza, per prima cosa occorre correlare ogni picco all'emissione che lo ha generato. I software di elaborazione degli spettri sono in grado di riconoscere i picchi e collegarli automaticamente a una data emissione di un dato elemento. Talvolta elementi diversi possono avere picchi emissivi che cadono alla stessa energia, questa è una possibile fonte di errore da parte del programma e richiede l'intervento dell'operatore per essere corretta. È possibile ad esempio escludere dalla ricerca le emissioni di elementi che sicuramente non sono presenti nel campione, in modo da ridurre le possibilità di scelta del programma. Nonostante il supporto degli appositi programmi, l'attribuzione dei picchi dipende comunque da una serie di scelte dell'operatore che possono portare a grossolani errori di interpretazione. Le maggiori criticità di questa fase verranno descritte in seguito.

Identificati i picchi si procede alla deconvoluzione: questa procedura consiste nel sovrapporre allo spettro una curva che ne approssimi l'andamento seguendo i picchi. La deconvoluzione viene eseguita anche sul rumore di fondo, in modo da poter poi sottrarre la curva così ottenuta dalla curva di deconvoluzione dei picchi.

Durante il riconoscimento occorre fare attenzione ai picchi di *piling* ed *escaping*. Questi picchi si originano per fenomeni fisici che avvengono durante la misura e in alcuni casi possono cadere su energie che corrispondono a emissioni di certi elementi creando dei falsi segnali. Questi picchi artefatti non devono essere presi in considerazione durante la deconvoluzione, altrimenti si generano errori nella misura.

I picchi di *piling* si originano perché il rilevatore riceve contemporaneamente due fotoni di una certa energia e li interpreta come un solo fotone di energia corrispondente alla somma delle due energie. Il *piling* è un fenomeno statistico che si genera solo per emissioni molto intense di fotoni. Il risultato è la formazione di un picco artefatto ad un'energia pari al doppio dell'energia di un picco molto emissivo. Ad esempio l'emisione Ka del Fe (6,4KeV) può formare, in presenza di alte concentrazioni di Fe, un picco di *piling* a 12,8KeV, cioè due volte l'energia del fotone Ka del ferro. L'emissione Fe Kb (7KeV) invece può formare un picco di *piling* a 14KeV (=7+7) e uno a 13,4KeV causato da fotoni Ka e Kb che vengano rilevati insieme (vedi fig. 5.2). L'intensità dei picchi di piling e correlata ai picchi che li hanno generati: all'aumentare dei fotoni emessi aumenta anche la probabilità che due di essi vengano rilevati assieme. Sotto una certa emissione non si osserva *piling*, mentre ad alte emissioni il fenomeno si fa più intenso, senza tuttavia seguire una proporzionalità evidente. Questo rende difficile la modellazione del fenomeno e la sua correzione da parte del software.

I picchi di *escaping* si originano perché il rilevatore di fotoni è a sua volta in grado di emettere fotoni in fluorescenza. Può capitare che un fotone, colpendo il rilevatore, stimoli l'emissione di un secondo fotone di energia inferiore. Il secondo fotone può non essere riassorbito dal rilevatore e "scappare". In questo caso viene rilevata l'energia del primo fotone diminuita dell'energia del fotone uscente e si crea quindi un picco artefatto ad energie inferiori al picco principale. L'energia del secondo fotone dipende dal materiale di cui è fatto il rilevatore, nel caso del silicio quest'energia è circa 1,7KeV. Per esempio l'emissione La dell'oro (9,7KeV) può creare un picco di *escaping* a 8KeV (= 9,7-1,7) come si vede nella figura 5.3. Analogamente a quanto si è visto per il *piling*, an-

che l'*escaping* è un fenomeno statistico che si manifesta su picchi molto intensi ed è difficile da rappresentare con un modello matematico.

Quantificazione degli elementi e taratura

La quantità di un elemento viene ricavata dall'area sottesa ai suoi picchi di emissione: tanto più alti sono i suoi picchi, tanto più abbondante è quell'elemento nell'area di misura. In questo passaggio è necessaria una taratura per tenere conto della diversa emissività di ogni picco. Ogni emissione è legata alla probabilità che avvenga la corrispondente transizione elettronica, alcune transizioni sono più probabili di altre e generano picchi più emissivi. La taratura viene fatta misurando gli spettri di alcuni campioni di riferimento di composizione nota. Dal rapporto tra l'area dei picchi e la quantità del corrispondente elemento nel campione si ottiene una stima dell'emissività di quell'elemento. Bisogna tenere conto che l'emissività può variare in funzione della concentrazione. L'ideale è avere dei campioni di riferimento di composizione simile ai pezzi analizzati. In questo modo la taratura tiene conto di eventuali interazioni specifiche di quella composizione (ad esempio il riassorbimento di alcune emissioni da parte del campione).

Nonostante non sia stato usato questo approccio sulle dorature analizzate, i coefficienti di taratura per ogni elemento i si possono ottenere secondo la formula:

$$K_i = \frac{C_i^*}{A_i^*}$$

C_i^* è la concentrazione nota dell'elemento i normalizzata sulla concentrazione dell'oro nel campione di riferimento, la normalizzazione elimina l'influenza di eventuali elementi presenti nel campione di riferimento di cui non si intenda ottenere un K_i. A_i^* è l'area dei picchi dell'elemento i normalizzata sull'area dei picchi dell'oro, la normalizzazione delle aree sull'oro invece serve ad annullare l'influenza dell'emissività della singola misura. Qualora si disponga di più campioni di riferimento è possibile disporre le coppie A_i^*, C_i^* di ogni elemento come punti di un grafico cartesiano. La pendenza della migliore retta interpolante corrisponde al coefficiente taratura e permette di analizzare eventuali variazioni del K_i in funzione della concentrazione.

La produzione di campioni di riferimento è piuttosto complessa, soprattutto nel caso si vogliano tarare leghe contenenti mercurio. A causa della sua tossicità il mercurio è vietato in tutti i laboratori europei. Inoltre la sua volatilità rischia di alterare la composizione del campione di riferimento pri-

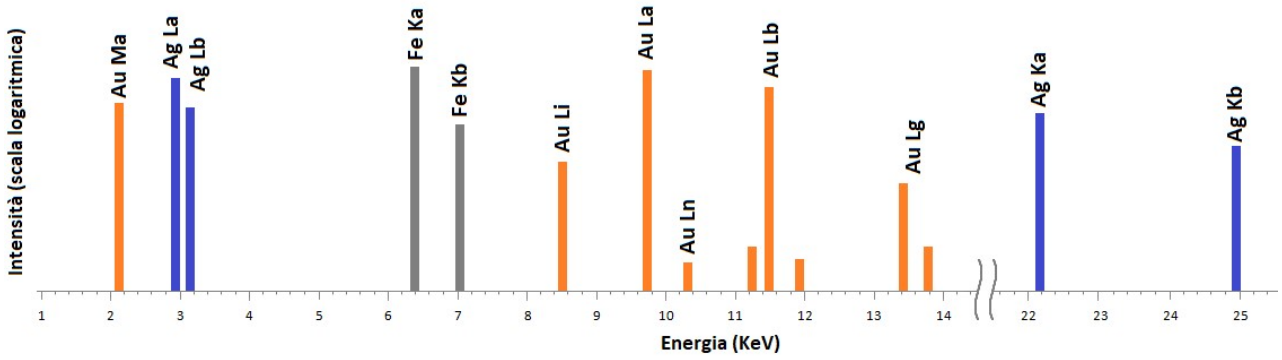


Figura 5.1: spettri di emissione XRF di argento, oro e ferro. L'intensità relativa dei diversi picchi di uno stesso elemento è circa costante, mentre le intensità dei picchi di elementi differenti dipendono dalla loro abbondanza relativa .

ma che esso venga misurato. Questa serie di complicazioni a reso impossibile l'utilizzo di campioni di taratura contenenti Hg.

È possibile eseguire la quantificazione senza campioni di riferimento con il cosiddetto metodo *standard-less*. Questo metodo sfrutta un modello di calcolo per stimare l'emissività di ogni picco in funzione della concentrazione dell'elemento.

Criticità nel rilevare gli elementi in tracce

L'XRF è una tecnica adatta allo studio delle dorature perché rileva facilmente elementi pesanti come Au, Ag, Hg e Cu. Nella misura di una doratura su acciaio viene generalmente rilevato anche il ferro sottostante. Per dorature sottili o danneggiate il segnale del ferro è molto intenso e può creare dei disturbi alla misura della doratura, anche solamente con una "diluizione" degli altri segnali. Il rilevamento di Au e Ag è molto facile e viene fatto in automatico dal software di deconvoluzione. Le emissioni più riconoscibili di Ag sono le L e le K che, come si vede nella figura 5.1, non si sovrappongono a quelle di Au. L'identificazione di Hg e Cu, invece, presenta delle criticità dovute ad alcune sovrapposizioni di picchi emissivi: questi elementi si trovano in piccole quantità negli strati di doratura, pertanto possono essere coperti dai segnali più forti di oro e ferro. Le maggiori problematiche nell'identificazione di rame e mercurio sono esposte in seguito.

Rilevare il mercurio: il mercurio, così come l'oro, è un elemento pesante con picchi di emissione facilmente rilevabili dallo strumento. Questi due metalli sono adiacenti sulla tavola periodica (Z_{Au}=79, Z_{Hg}=80), pertanto hanno livelli energetici e spettri simili. I picchi di emissione dell'oro coprono parte dei picchi del mercurio, rendendo difficile la stima quantitativa di quest'ultimo in una doratura. I principali picchi di emissione di oro e mercurio sono riportati nella immagine 5.2. L'emissioni Ma Li ed Lg sono completamente sovrapposte e non permettono di fare una buona quantificazione. In presenza di alte concentrazioni di ferro i picchi Lg vengono disturbati dalla formazione di picchi di *piling* delle emissioni K del Fe e non possono essere letti correttamente. I picchi Ln sono distinguibili, ma la loro emissività è troppo bassa e spesso il picco del mercurio è coperto dal rumore di fondo. C'è una sovrapposizione anche nei picchi di emissione Lb: un picco secondario del Au cade proprio sul picco di emissione principale del Hg. L'unica emissione che consente di identificare senza dubbio la presenza di mercurio nella doratura è La, che fortunatamente è anche la più emissiva. L'emissione La del Hg è facilmente distinguibile come picco o spalla a destra del picco dell'Au.

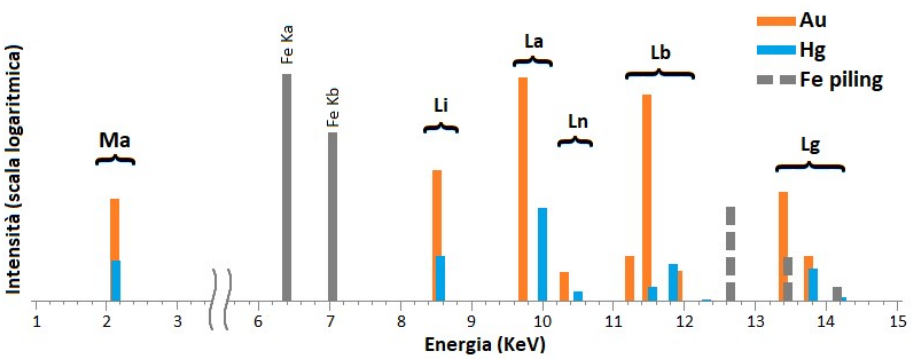


Figura 5.2: spettri di emissione XRF di oro, mercurio e ferro. Si osserva la formazione di tre picchi di piling delle emissioni Ka e Kb del ferro.

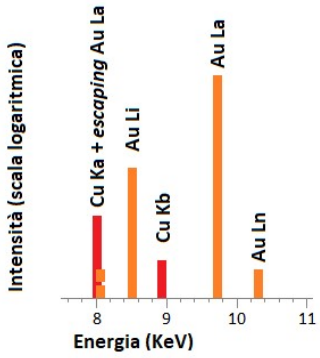


Figura 5.3: spettri di emissione di oro e rame. Si osserva la formazione di un picco di escaping dell'emissione La dell'oro.

Rilevare il rame: l'individuazione del rame è piuttosto semplice grazie alle sue emissioni Ka (8,04KeV) e Kb (8,8KeV), visibili anche a basse concentrazioni. Occorre tuttavia prestare attenzione, perché in presenza di forti concentrazioni di Au si può formare un picco di *escaping* dell'emissione La dell'oro. Questo picco artefatto cade esattamente sul picco Ka del rame portando a sovrastimare la quantità di Cu e rendendo incerta la quantificazione (Fig. 5.3)

5.3.2. Strumento e software utilizzati

Le misure sono state effettuate con lo spettrometro portatile a fluorescenza di raggi X Elio, prodotto dall'azienda milanese XGLab facente parte della multinazionale tedesca Brucker. Le caratteristiche dello strumento sono le seguenti:
Spettro di analisi 1 – 40KeV (rileva elementi da Na (Z=11) a U (Z=92))
Area di misura <1mm^2
Generatore di raggi X da 4W in Rh
Rivelatore da 25mm^2 in Si con risoluzione <135eV

Gli spettri acquisiti sono stati analizzati durante le misure con il software Elio *Quantitative SW* associato allo strumento. Le quantificazione degli elementi è stata ottenuta con un metodo *standardless* che utilizza un modello di emissività per ogni elemento e risale alla sua quantità a partire dalle aree dei picchi.

Per le successive elaborazioni dei dati (sezioni 5.3.4 e 5.3.5) sono state calcolate le aree dei picchi con il software Artax (prodotto da Brucker) e si sono ricalcolate le concentrazione con dei coefficienti moltiplicativi empirici.

5.3.3. Calcolo quantitativo con il software Elio

Gli spettri acquisiti sono stati analizzati durante le misure con il software Elio *Quantitative SW* associato allo strumento. Le quantificazione degli elementi è stata ottenuta con un metodo *standardless* che utilizza un modello di emissività per ogni elemento e risale alla sua quantità a partire dalle aree dei picchi. Questo modello parte dall'assunzione che l'area di misura sia formata da un unico materiale omogeneo in cui la composizione non cambia in funzione della profondità. Il risultato quantitativo è quindi la composizione di un ipotetico materiale omogeneo in grado di dare uno spettro simile a quello rilevato. Il software è in grado di stimare gli errori della misura sulla base delle differenze tra lo spettro che verrebbe prodotto dal materiale ipotetico e lo spettro misurato. La tabella 5.1 riporta, come esempio, l'analisi eseguita sul punto n°30. I risultati completi sono riportati nella tabella B.1 contenuta nell'appendice B.

Calcolo della composizione della doratura

Quando si calcola la composizione da uno spettro ottenuto su un materiale stratificato, come sono appunto le dorature, nella composizione vengono inclusi tutti gli elementi presenti nell'area di misura, anche se non appartengono allo strato d'oro. Pertanto vengono rilevati anche eventuali elementi che contaminano la superficie e parte del ferro sottostante allo strato d'oro.

Per calcolare la composizione della doratura è necessario decidere quali elementi si trovino realmente nello strato decorativo e quali invece si trovino sopra o sotto. Sulla base delle conoscenze delle dorature antiche si è scelto di considerare come possibili costituenti delle dorature Au, Ag, Hg, Cu e Pb. Tutti gli altri elementi vengono considerati parte del metallo sottostante (Fe, Mn) o contaminazioni superficiali (Ca, K, Cl, Zn, Ni…). La composizione della dorature si ottiene considerando solo gli elementi della doratura e riportando la loro somma a 100% tramite normalizzazione, cioè

dividendo la concentrazione di ogni componente della doratura per la somma dei soli elementi presenti in essa.

Ad esempio, consideriamo l'analisi eseguita nel punto n°30 del corsaletto da barriera. Come si vede dal risultato dell'analisi (tabella 5.1), la doratura è composta solamente da Au, Hg e Cu, benché nella misura siano stati rilevati anche Fe, Ca, K e Mn. Possiamo calcolare la quantità di oro presente nella doratura Au^*con la formula:

$$Au^* = \frac{Au}{Au + Hg + Cu} \cdot 100\%$$

Dal momento che Au^* è una funzione di Au, Hg e Cu, l'errore nella sua misura si calcola secondo la legge di propagazione dell'errore:

$$e_{Au^*} = \left| e_{Au} \cdot \frac{\partial Au^*}{\partial Au} \right| + \left| e_{Hg} \cdot \frac{\partial Au^*}{\partial Hg} \right| + \left| e_{Cu} \cdot \frac{\partial Au^*}{\partial Cu} \right|$$

poiché:

$$\frac{\partial Au^*}{\partial Au} = \frac{Hg + Cu}{(Au + Hg + Cu)^2}$$

$$\frac{\partial Au^*}{\partial Hg} = \frac{\partial Au^*}{\partial Cu} = -\frac{Au}{(Au + Hg + Cu)^2}$$

segue che:

$$e_{Au^*} = \frac{e_{Au}(Hg + Cu) + (e_{Hg} + e_{Cu})Au}{(Au + Hg + Cu)^2}$$

Tramite formule analoghe si ricavano anche la quantità di mercurio e rame nella doratura. Il risultato è riportato nella tabella 5.2. Va sottolineato che questo risultato non si riferisce alla reale composizione della doratura perché, come verrà discusso in questo capitolo, il rame si trova in uno strato sottostante l'oro e non in lega. È però indispensabile avere un dato numerico per la successiva trattazione, basti tenere costo che si tratta di una struttura stratificata.

Tabella 5.1: analisi XRF nel punto n°30

Elemento	%massa	errore
Fe	67,73%	±0,13%
Au	20,74%	±0,33%
Hg	3,43%	±0,88%
K	3,01%	±1,95%
Ca	2,87%	±1,63%
Cu	1,91%	±0,85%
Mn	0,31%	±2,05%

Tabella 5.2: doratura nel punto n°30

Elemento	%massa	errore
Au	79,52%	±1,27%
Hg	13,15%	±3,37%
Cu	7,32%	±3,26%

5.3.4. Confronto grafico degli spettri

Per poter verificare la correttezza dei risultati ottenuti, è utile poter confrontare visivamente gli spettri di fluorescenza. Questi posso essere esportati come una serie di valori che corrispondono all'intensità del segnale in ogni intervallo di energia. Gli spettri sono difficili da confrontare perché lo spessore diverso della doratura crea picchi di altezze differenti, che variano con un fattore di scala. Per valutare qualitativamente l'abbondanza di elementi nella doratura è molto utile normalizzare gli spettri sull'emissione dell'oro. Per fare questo è sufficiente dividere punto per punto le intensità dello spettro per il valore di un picco di emissione dell'oro (conviene usare il più intenso, cioè La). Gli spettri però possiedono un rumore di fondo che viene anch'esso normalizzato e in alcuni casi non rende facile il confronto grafico.

Per far fronte a ciò si può rimuovere parte del rumore sottraendo uno spettro del ferro privo di doratura che faccia da *bianco* alla misura. Per fare ciò occorre innanzitutto normalizzare gli spettri e il bianco su un picco del ferro (conviene usare Ka). A questo punto, sottraendo il bianco, si ottiene uno spettro nel quale sono stati rimossi i picchi del ferro e gran parte del rumore di fondo, in certi casi fortunati si riescono a rimuovere anche i picchi di *piling* del Fe. Effettuando ora la normalizzazione sull'oro sugli spettri ottenuti è possibile effettuare i confronti senza disturbi significativi. La visualizzazione migliore per gli spettri prevede l'altezza dei picchi espressa in scala logaritmica. La sottrazione del bianco può portare a dei valori negativi che non possono essere visualizzati in questo modo. Per correggere ciò è sufficiente arrotondare tutti i valori sotto una certa soglia al valore della soglia stessa. In questo modo si rimuove la parte di spettro che non potrebbe essere visualizzata.
Gli spettri così elaborati non sono stati utilizzati per calcoli quantitativi sulle composizioni, ma si rivelano molto utili per confrontare le abbondanze relative degli elementi nelle varie misure.

5.3.5. Calcolo quantitativo con il software Artax

La concentrazione di elementi nella doratura è stata ottenuta con il seguente procedimento. Innanzitutto, dall'osservazione degli spettri, si sono divise le misure in gruppi a seconda degli elementi presenti. Gli elementi considerati assenti sono stati esclusi a priori dalla successiva deconvoluzione. Con il software Artax si sono calcolate le aree dei picchi di ogni emissione. Durante la deconvoluzione dei picchi viene automaticamente rimosso il rumore di fondo. Si è controllato che su ogni spettro venissero esclusi i picchi di *piling* ed *escaping*. La sovrapposizione tra i picchi viene parzialmente corretta in automatico dal programma di deconvoluzione: esso è in grado di stimare la ripartizione delle aree dei picchi sovrapposti sulla base dei rapporti tra le emissività di ogni picco dell'elemento. Questa operazione si basa su assunzioni a priori (considerare un picco prodotto dalla somma di due emissioni diverse o come unico picco) che possono portare ad errori grossolani. I risultati ottenuti sono quindi stati giudicati con criticità e confrontati con gli spettri originali al fine di individuare e correggere eventuali errori.

Per Au, Ag, Hg, Cu e Pb sono state calcolate le aree totali di emissione come somma delle aree di tutti i loro picchi. Non sono stati considerati il ferro e tutti gli altri elementi che non fanno parte della doratura, pur trovandosi nell'area di misura. Le aree degli elementi sono state normalizzate sull'area dei picchi dell'oro per poter effettuare un confronto qualitativo con i grafici. Il passaggio da area a concentrazione si effettua con un coefficiente di taratura empirici.

L'immagine 5.4 mostra una porzione degli spettri di emissione delle dorature analizzate. Per rendere possibile il confronto si è rimosso il rumore di fondo dagli spettri e si sono normalizzate le intensità di ogni picco sull'emissione Au La. In questo modo si può effettuare una comparazione a pa-

rità di contenuto d'oro. La tabella 5.3 riporta le aree sottese ai picchi di emissione di ogni elemento della doratura normalizzate sull'emissione totale dell'oro. Le aree sono state calcolate dagli spettri originali con il software Artax. Non sono state prese in considerazione gli elementi che non si trovano nella doratura, pur trovandosi nel campione (come Fe e Mn), e nemmeno gli elementi ritenuti assenti in base alle osservazioni visive degli spettri.

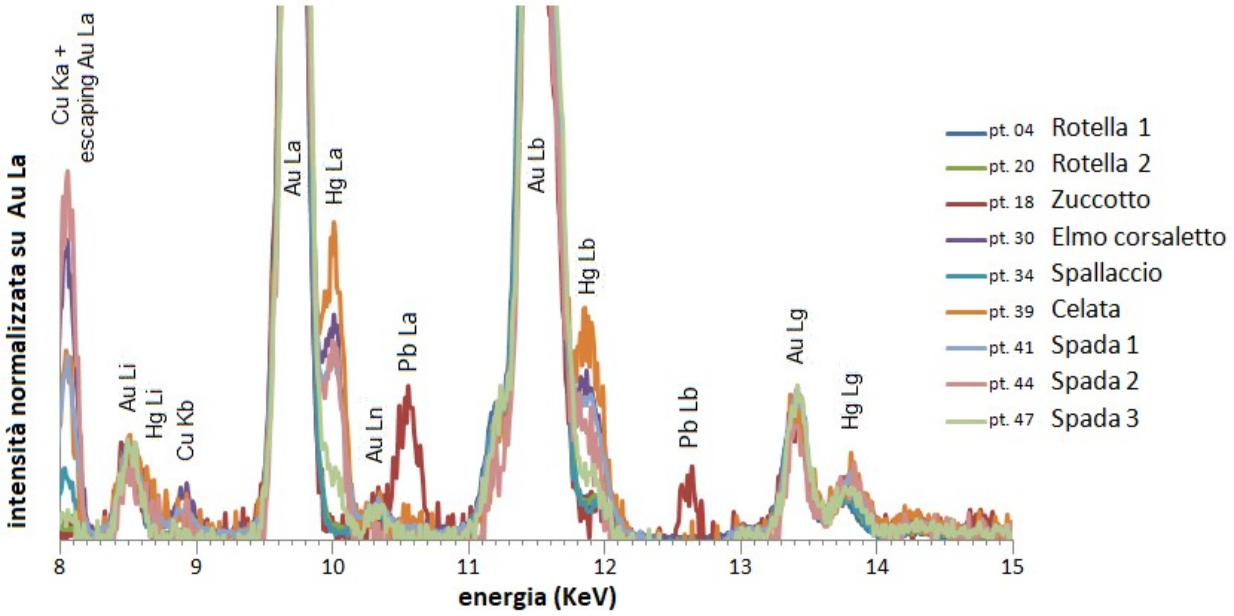


Figura 5.4: confronto tra gli spettri XRF delle dorature dei reperti analizzati. Grazie al confronto grafico è possibile notare che il mercurio è presente negli spettri 39, 30, 41, 44 e in piccole quantità anche sello spettro 47. Non è presente mercurio negli spettri 04, 20, 18 e 34. I picchi di emissione del Ag non sono visibili nella porzione di grafico visualizzata.

Tabella 5.3: area dei picchi riferita all'oro calcolata con Artax

Reperto (n° misura)		Au (L+M)	Ag (K+L)	Hg (L+M)	Cu (K)	Pb (L+M)
Rotella 1	(04)	100	0,761			
Rotella 2	(20)	100	0,442			
Zuccotto con tausia	(18)	100				8,639
Elmo corsaletto	(30)	100		11,732	14,305	
Spallaccio corsaletto	(34)	100			4,208	
Celata	(39)	100		16,760	9,692	
Spada 1	(41)	100		10,040	7,924	
Spada 2	(44)	100		12,390	20,668	
Spada 3	(47)	100		4,223	1,390	

Tabella 5.4: composizione della doratura (% in massa) calcolata a partire dalle aree

Reperto (n° misura)		Au	Ag	Hg	Cu	Pb
Rotella 1	(04)	98,1 %	1,9 %			
Rotella 2	(20)	98,8 %	1,2 %			
Zuccotto con tausia	(18)	76,6 %				23,4 %
Elmo corsaletto	(30)	82,2 %		10,6 %	7,2 %	
Spallaccio corsaletto	(34)	97,5 %			2,5 %	
Celata	(39)	80,3 %		14,9 %	4,8 %	
Spada 1	(41)	86,2 %		9,6 %	4,2 %	
Spada 2	(44)	79,2 %		10,8 %	10,0 %	
Spada 3	(47)	94,8 %		4,4 %	0,8 %	

La concentrazione C_i degli elementi nella doratura è stata poi ricavata (al di fuori del software Artax) moltiplicando l'area A_i dei picchi di ogni elemento per un coefficiente di taratura empirico e il risultato è stato normalizzato come segue (si noti che il risultato non cambia utilizzando l'area normalizzata o meno):

$$C_i = \frac{A_i \cdot K_i}{\sum_i (A_i \cdot K_i)} \cdot 100\%$$

Il coefficiente K_i tiene conto dell'emissività di ogni elemento: elementi molto emissivi avranno coefficienti più bassi perché, a parità di concentrazione, producono picchi con aree più grandi. I coefficienti utilizzati sono riportati in seguito:

K_{Au}= 1 K_{Ag}= 2,617 K_{Hg}= 1,104 K_{Cu}= 0,609 K_{Pb}= 3,552

La composizione delle dorature è riportata nella tabella 5.4. C'è il dubbio sulla reale presenza di rame sulla spada 3, poiché la quantità misurata è vicina al limite di rilevabilità di quell'elemento.

5.4. Risultati e discussione

5.4.1. Composizione delle dorature

Nelle tabelle 5.5, 5.6 e 5.7 sono riportate le composizioni delle dorature e argentature analizzate. Per conoscere l'esatta posizione dei punti di misura e la loro composizione totale (cioè inclusiva degli elementi che non appartengono alla doratura), si faccia riferimento all'appendice B. Sono riportati i dati ottenuti con i software Elio *Quantitative SW* e Artax a confronto.

Come si osserva dal confronto tra le due serie di risultati, i due procedimenti di calcolo ottenuti con due diversi software sono in sostanziale accordo. Si osservano delle discrepanze notevoli nella misura 21, in cui in un caso non è stato rilevato l'argento, e nella misura 18, in cui non è stato rilevato il piombo. Questi errori derivano dal non riconoscimento dei picchi di Ag e Pb durante la deconvoluzione. Vi sono anche degli evidenti errori sulla quantificazione di mercurio nelle misure 28, 39, 44 e 47. Nella misura 39 il software Elio non è riuscito a suddividere correttamente l'area dei picchi sovrapposti di Au e Hg, pertanto ha interpretato parte dell'area dell'oro come se fosse mercurio. Nelle altre misure, invece, si è avuto il problema opposto: i picchi sovrapposti di oro e mercurio sono stati interpretati come la sola emissione Au. Le misure calcolate con Artax si basano su una osservazione preliminare degli spettri, pertanto si è prestata più attenzione alla deconvoluzione, come non era possibile fare con Elio durante le misure.

Tabella 5.5: composizione delle dorature e argentature delle rotelle (% in massa)

		Elio			Artax		
	n°	**Au**	**Ag**	**Cu**	**Au**	**Ag**	**Cu**
Rotella 1	**1**	98,6 ±0,2	1,4 ±2,8		98,1	1,9	
(dorature)	**3**	97,6 ±0,5	2,4 ±6,0		98,0	2,0	
	4	97,3 ±0,3	2,7 ±3,8		98,1	1,9	
	5	97,8 ±1,4	2,2 ±12,9		96,3	3,7	
(argento)	**6**		98,9 ±1,3	1,1 ±10,3	0,2	99,3	0,5
	12	1,0 ±6,8	99,0 ±0,8		0,6	99,3	0,1
(cornice)	**9**	46,7 ±0,3	53,1 ±0,4	0,2 ±3,7	47,0	52,8	0,2
	10	46,7 ±0,2	53,2 ±0,3	0,1 ±3,1	46,7	53,2	0,1
	11	50,6 ±2,5	49,4 ±2,5		50,6	49,4	
Rotella 2	**20**	98,6 ±0,8	1,3 ±15,4	0,1 ±17,5	98,8	1,2	
(dorature)	**21**	100			95,0	5,0	
(Ag chiaro)	**22**	38,6 ±0,5	61,2 ±0,6	0,2 ±6,3	36,1	63,7	0,2
(Ag scuro)	**24**	2,2 ±2,0	97,6 ±0,4	0,2 ±6,1	2,1	97,8	0,1

Tabella 5.6: composizione della doratura dello zuccotto (% in massa)

		Elio		Artax	
	n°	**Au**	**Pb**	**Au**	**Pb**
Zuccotto	**17**	76,6 ±2,6	23,4 ±5,7	76,6	23,4
	18	100		76,5	23,5

Tabella 5.7: composizione della doratura su spade ed armature (% in massa)

		Elio			Artax		
	n°	**Au**	**Hg**	**Cu**	**Au**	**Hg**	**Cu**
Corsaletto	**27**	85,3 ±0,6	8,2 ±2,1	6,5 ±1,8	84,8	8,6	6,6
(elmo)	**28**	89,1 ±1,4		10,9 ±3,1	84,7	5,4	9,9
	30	79,5 ±1,3	13,2 ±3,4	7,3 ±3,3	82,2	10,6	7,2
	31	76,6 ±7,4	7,4 ±17,0	16,0 ±12,9	74,3	10,6	15,1
	32	75,8 ±4,5	8,6 ±10,5	15,6 ±7,9	74,3	10,9	14,4
(spallaccio)	**34**	97,4 ±1,6		2,6 ±7,6	97,5		2,5
(petto)	**38**	90,5 ±11,7		9,5 ±31,7	91,1		8,9
Celata	**39**	56,7 ±10,3	38,4 ±21,8	4,9 ±33,7	80,3	14,9	4,8
Spada 1	**41**	83,7 ±0,7	12,2 ±1,9	4,1 ±2,3	86,2	9,6	4,2
Spada 2	**44**	87,8 ±6,9		12,2 ±14,7	79,2	10,8	10,0
Spada 3	**47**	99,9 ±0,8		0,1 ±7,7	94,8	4,4	0,8

5.4.2. Oro e argento sulle due rotelle

I reperti artisticamente più interessanti sono le due rotelle da pompa, sbalzate e riccamente decorate con oro e argento. La composizione degli strati decorativi, riportata nella tabella 5.5, rivela che tutte le dorature sulla rotella 1 hanno composizione simili: esse contengono oro con circa il 2% d'argento. La stessa composizione è stata osservata sia sulle dorature fini che su quelle estese, segno che sono state realizzate con tecniche simili. Le zone argentate invece si distinguono in due tipologie facilmente identificabili: una riconducibile ad argento puro e l'altra ad una lega oro-argento. Le zone di argento contengono Au in quantità inferiori al 1% e analoghe quantità di Cu. Le zone di

lega oro-argento, invece, contengono quantitativi variabili di oro (dal 45 al 65%) e piccole tracce di rame. L'argento è stato usato nella decorazione centrale, come il mare sullo sfondo e sull'albero a sinistra della scena. La lega oro-argento, invece, è usato per lo sfondo della cornice esterna, come si può vedere nella figura 5.5.

La seconda rotella presenta dorature con caratteristiche analoghe alla prima. Anche su questa rotella sono presenti zone argentate, sia sulla cornice quadrata che delimita la scena, sia nella scena stessa. L'argento sulla veste della figura femminile visibile nella figura 5.6 è stato analizzato. Anche qui si distinguono le due tipologie di lega d'argento: argento puro con quantità d'oro inferiore al 4% e lega oro-argento con contenuto d'oro intorno al 40-50%, entrambe con tracce di rame <1%. In questo caso l'argento ha subito un annerimento che lo rende facilmente distinguibile dalla lega oro-argento, rimasta lucida. Non si può escludere che questo contrasto fosse già presente in antico e che la scelta di due leghe diverse sia stata fatta con la deliberata intenzione di avere una bicromia. Questo tipo di decorazione è particolarmente interessante se si considera l'assenza di giunzioni visibili tra argento e lega oro-argento, che rende difficile immaginare la sua realizzazione. È probabile che argento e lega oro-argento siano stati bruniti assieme con cura, portando ad una perfetta giunzione dei due materiali.

la totale assenza di rame e mercurio e la presenza di argento suggeriscono che si tratti di una tecnica diversa dalle precedenti. È particolarmente interessante notare che la bronzatura dello sfondo si estende anche al di sotto delle dorature (è facilmente visibile dove l'oro ha subito distacchi).

Una prima ipotesi è che l'oro sia stato applicato come foglia o filo e poi compresso sulla superficie, facendolo aderire alla rugosità dell'acciaio. L'adesione di questi strati d'oro è dunque puramente meccanica e si può ipotizzare che queste dorature fossero consolidate da qualche legante organico, non rilevabile dalle analisi XRF. Rimangono comunque dei dubbi sulla tenuta di questo tipo di fissaggio e soprattutto non è chiaro come sia possibile realizzare decorazioni così complesse partendo da fogli e fili d'oro.

Figura 5.5: distribuzione dell'argento e della lega oro argento sulla rotella 1 (rotella di Bacco). L'argento è stato utilizzato per la scena centrale, mentre la lega oro-argento ricopre lo sfondo della cornice esterna.

Figura 5.6: particolare della seconda rotella. La veste della figura femminile è ricoperta di una lega oro-argento (che appare più chiara) e argento (che appare più scuro). Si osserva che, in diversi punti, i due metalli "sbordano" oltre le linee incise del disegno di base.

Una seconda ipotesi è che si tratti di una doratura a fuoco dal quale sia stato rimosso completamente il mercurio, così come si è ipotizzato per il corsaletto da barriera. In questo caso anche dell'argento sarebbe stato amalgamato insieme all'oro per ottenere la composizione finale. Il prolungato riscaldamento potrebbe essere stato fatto con la cosciente intenzione di rimuovere tutto il mercurio, per evitare lo sbiancamento dell'oro. Questa ipotesi giustifica anche l'assenza di rame nell'oro: con riscaldamenti così importanti il rame diffonderebbe nell'oro eliminando lo strato di adesione e rischiando di rendere rossiccia la doratura. Se il riscaldamento permetterebbe di migliorare l'aspetto estetico finale, ciò avviene a scapito della resistenza meccanica del substrato, che subisce sovra rinvenimento (per pezzi temprati) e ingrossamento del grano. L'utilizzo di un'amalgama semi liquida, però, permette di spiegare facilmente come siano stati realizzati disegni in oro complessi come quelli presenti sulle rotelle. Sarebbe sufficiente stendere l'amalgama come una vernice, ottenendo facilmente forme di qualsiasi tipo e finezza.

5.4.3. La doratura dello zuccotto

Come si vede dalla tabella 5.6, la doratura dello zuccotto è composta da oro con grandi quantità di piombo, in essa non è stato rilevato mercurio. Il piombo non è solubile nel mercurio (vedi diagramma di fase fig. 5.7), ma può essere amalgamato in esso ed essere steso in maniera simile a quanto a quanto si fa con l'oro. Tuttavia questa ipotesi sembra improbabile poiché un tale processo avrebbe lasciato qualche traccia di Hg. Piuttosto si può pensare a una lega oro-piombo appositamente preparata.

Come si vede nel diagramma di fase (fig. 5.8) il piombo ha solubilità quasi nulla nella fase α e tende a formare composti intermetallici duri e fragili. Pertanto la presenza di piombo diminuisce la duttilità dell'oro. Nonostante ciò, si ipotizza che il piombo sia stato aggiunto per ridurre il costo della lega e migliorare leggermente la resistenza meccanica. Per ridurre l'effetto infragilente del piombo è probabile che la lega sia stata fusa e raffreddata velocemente per avere dispersione fine delle fasi intermetalliche.

In base all'aspetto della doratura, costituita da un filo d'oro compresso su una banda di ferro fittamente rigata, si può concludere che si tratti d una doratura a tausia. Questo tipo di decorazione richiede grandi quantità di metallo prezioso, pertanto è ragionevole che sia stata impiegata una lega con il 23% di piombo anziché oro puro.

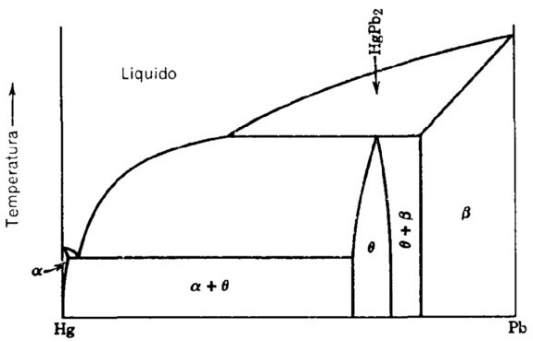


Figura 5.7: diagramma di fase mercurio piombo.

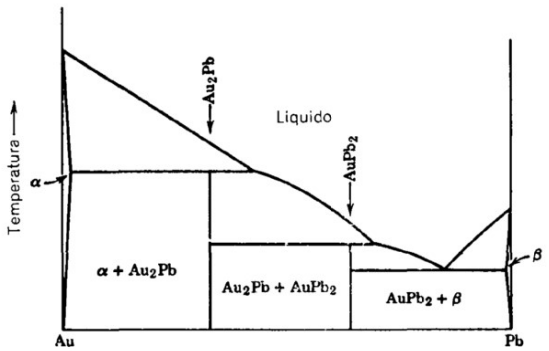


Figura 5.8: diagramma di fase oro piombo.

5.4.4. La altre dorature

Si osserva che la presenza di mercurio è sempre associata alla presenza di rame, mentre dove non è presente il mercurio si trova anche argento o piombo.

Grazie ai risultati di queste analisi è possibile dire con certezza che le tre spade e i due elmi sono stati dorati con il mercurio. In questi pezzi la quantità di mercurio è sufficientemente bassa da rientrare nella solubilità della fase α dell'oro. La completa eliminazione della fase ζ si può avere riscaldando per qualche decina di minuti a 200-300°C. A questa temperatura la sublimazione di Hg dalla fase α è molto lenta, pertanto rimangono residui di Hg del 10-15% anche attendendo tempi maggiori. La sola composizione permette di capire come l'amalgama sia stata riscaldata, ma non il modo in cui essa sia stata preparata e posta. Probabilmente si tratta di amalgama preparata e poi spalmata sul metallo, tuttavia non si può escludere che l'amalgama fosse creata sul pezzo ponendo una foglia d'oro sul metallo cosparso di mercurio, anche se questo secondo metodo è più laborioso.

La presenza di rame in queste dorature è fondamentale per avere un'adesione chimica della dorature. L'XRF non permette di conoscere la stratificazione, ma è probabile che il rame si trovi sotto la doratura, a formare uno strato di interfaccia con l'acciaio, piuttosto che in lega con l'oro e il mercurio. Uno studio sulla stratificazione della doratura è esposto nel paragrafo successivo 5.4.4. Solo sulla terza spada analizzata le tracce di rame sono così scarse da non sembrare deliberatamente aggiunte. Su tutte le altre dorature a fuoco la quantità di rame è troppo alta per essere una semplice contaminazione.

5.4.5. Distribuzione del rame nelle dorature a fuoco

Per comprendere se il rame rilevato nelle dorature ad amalgama sia in lega con l'oro o si trovi in uno strato sottostante, sono state svolte misure su punti più o meno consumati delle medesime dorature. Lo spessore residuo delle dorature può essere qualitativamente valutato tramite il segnale del ferro. Dove il segnale del ferro è molto basso significa che la radiazione X viene assorbita quasi interamente dallo strato d'oro, pertanto la doratura ha uno spessore paragonabile alla penetrazione dei raggi X (circa 10μm). Segnali del ferro più alti invece indicano spessori minori.

Sono stati analizzati diversi punti della doratura sull'elmo del corsaletto da barriera. Nel grafico 5.9 è riportata la quantità di rame[5] presente nelle dorature in funzione della quantità di ferro misurata dallo strumento. La quantità di rame è maggiore laddove il segnale del ferro è più forte, cioè dove la doratura è più sottile. Questo sembra confermare l'ipotesi che il rame sia stato depositato prima della doratura. Se il rame fosse stato in lega con l'oro ci si aspetterebbe un quantitativo uniforme per tutte le dorature. Si può ipotizzare che il riscaldamento necessario all'evaporazione del mercurio provochi interdiffusione tra oro e rame garantendo l'adesione chimica tra i due metalli.

Per confronto si è fatta la stessa trattazione sulle dorature della rotella di Bacco. Poiché esse non contengono rame si è valutato il contenuto di argen[6]to nelle dorature in funzione del ferro nell'area di misura, come mostra il grafico 5.10. In questo caso si vede chiaramente che il quantitativo di argento è circa costante per qualsiasi spessore della doratura. Si può notare inoltre che lo spessore medio dell'oro sulla rotella di Bacco è superiore a quello sull'elmo, poiché il segnale del ferro è sensibilmente inferiore.

---

[5] La quantità di rame presente nelle dorature ed il rispettivo errore della misura sono stati calcolati come descritto nel paragrafo 5.3.3 a partire dalle composizioni calcolate con il *software* Elio.

[6] Il calcolo della quantità di argento nella doratura è stato svolto in maniera analoga al calcolo del rame.

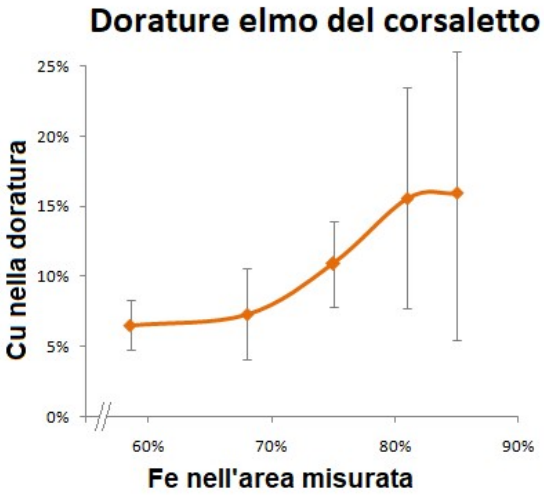


Figura 5.9: quantità di rame in funzione della sottigliezza della doratura. Le misure su dorature sottili rivelano maggiori quantità del ferro sottostante. È visibile una maggiore abbondanza relativa di rame nelle dorature più consumate. Ciò dimostra che il rame si trova al di sotto della doratura. Il grafico include le misure n° 27, 30, 28, 32 e 31.

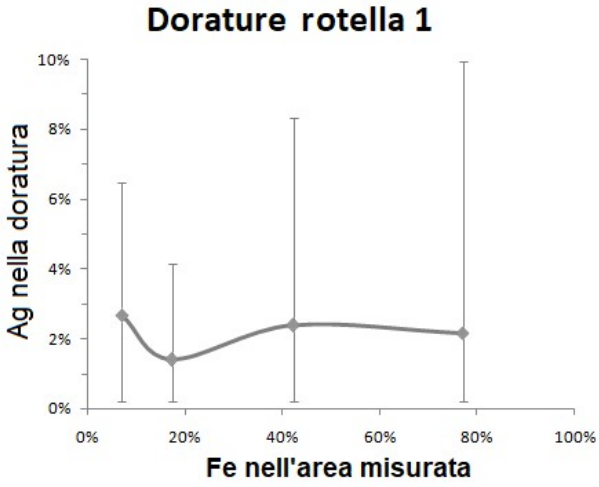


Figura 5.10: quantità di argento in funzione della sottigliezza delle dorature. La concentrazione di argento nell'oro è indipendente dallo spessore della doratura. Il grafico contiene le misure n° 4, 1, 3 e 5.

5.4.6. Le bronzature

Sono state analizzate le bronzature della rotella 1 (misure n° 2, 13, 14, 16), della rotella 2 (n° 25, 26) e dell'elmo del corsaletto (n° 29): i risultati sono riportati nella tabella B.1 dell'appendice B.

Le analisi svolte sulle bronzature delle due rotelle non hanno riportato altri elementi al di fuori del ferro e manganese che compongono l'acciaio base. L'assenza di altri elementi sulla bronzatura fa pensare che essa sia formata da ossi-idrossidi di ferro con l'aggiunta eventuale di sostanze organiche come oli. È interessante notare che la bronzatura della rotella 1 ricopre anche i rivetti dell'imbracciatura posti all'interno. I rivetti erano fissati subito dopo la sbalzatura dall'interno, in modo che fosse poi possibile lavorare l'esterno e nascondere la testa dei rivetti.

Su alcuni punti del metallo sbalzato delle due rotelle (misure n°12, 14, 25), sono state trovate tracce di Pb. Il piombo è stato rilevato principalmente sulla faccia interna e negli incavi, ovvero nei punti meno lucidati perché non in vista o meno raggiungibili. Per questa ragione si pensa che siano un residuo del piombo utilizzato nella sbalzatura e non rimosso dalla successiva lucidatura e bronzatura.

La bronzatura dell'elmo del corsaletto da barriera (misura n°29) ha una composizione diversa: 13,3% di fosforo, 4,7% di zolfo. L'errore totale dello strumento e del software di analisi Elio per questa misura è stimato ±3,7%. Nonostante la grande incertezza nella quantificazione dei due elementi appare chiaro che questa bronzatura sia ottenuta con la deliberata aggiunta di S e P sulla superficie, probabilmente tramite un bagno chimico. L'utilizzo della solfo-fosfatazione è insolito sui reperti antichi e si può pensare che il reperto sia stato bronzato in tempi successivi alla sua realizzazione, con tecniche più moderne.

5.4.7. Il metallo

Le analisi sul metallo antico hanno rivelato tracce di manganese in quasi tutti i reperti, solo sul fornimento della spada 2 non è stato rilevato questo alligante. Il manganese ha un ruolo importante negli acciai poiché tende a legarsi con lo zolfo formando solfuri stabili dalla forma arrotondata. Que-

sto riduce notevolmente la fragilità degli acciai dovuta allo zolfo e pertanto ne migliora la qualità. Il manganese è più difficile da ridurre del ferro e può essere ridotto solo in parte nei forni dell'epoca. Si può quindi supporre che per produrre questi acciai siano stati usati minerali ricchi di manganese di cui sono ricche le valli lombarde. Per esempio la limonite della Val Trompia contiene fino al 9% in massa di Mn [29]. Le analisi XRF non sono in grado di rilevare né il carbonio, né alliganti in tracce, pertanto non è possibile fare ulteriori considerazioni sul tipo di acciaio utilizzato.

5.4.8. Elementi in tracce

In quasi tutte le misure effettuate (fare riferimento alla tabella B.1 dell'appendice B) sono state rilevate tracce di calcio (<4%), talvolta accompagnate da potassio (<3%). La presenza di questi due elementi è piuttosto insolita sul metallo, ma potrebbe derivare da alcuni sali usati per preparare il ferro alla doratura. Ad esempio il potassio si trova nell'allume di rocca e in altri sali che venivano comunemente impiegati dai decoratori dell'epoca mentre è testimoniato l'uso di calce spenta come abrasivo di lucidatura. Non si è però studiata con attenzione la presenza di questi elementi e non si può escludere che essi derivino da una contaminazione successiva alla fabbricazione, come, banalmente, la polvere che si deposita sulla superficie.

Un'altro elemento inaspettatamente presente in molte zone non decorate è il rame, in certi casi associato alla presenza di zinco. Questi si trovano, per esempio, sulla lama delle spada 2 (misura n° 46) e su alcune piastre non decorate del corsaletto (n° 35 e 36). In questi casi i due elementi possono essere considerati una contaminazione successiva alla fabbricazione. In passato era comune l'uso di spazzole di ottone per la pulitura dei reperti museali. Questo processo può trasferire sulla superficie piccoli residui di ottone che sono rilevabili dall'XRF. Alcuni autori sloveni hanno confermato questa teoria facendo diversi test di spazzolatura su acciaio dolce [32]. Le misure XRF su di essi hanno rivelato quantità di Cu paragonabili a quelle trovate sui reperti bresciani. Questa contaminazione rende ancora più incerta la quantificazione del rame presente sui reperti, tuttavia si può assumere che la spazzolatura non sia stata eseguita sulle dorature, perché le avrebbe potute danneggiare irreparabilmente. In questo caso la quantificazione di rame nelle dorature non sarebbe stata alterata.

Su una doratura (n° 18) sono state rilevate tracce di cloro, la cui presenza può essere giustificata come corrosione localizzata o residuo di qualche prodotto per la pulizia dell'oro. Tradizionalmente le dorature vengono rifinite con paste contenenti cloruri, nitruri o solfati per migliorare la lucentezza e il colore [18].

Il cromo è stato trovato in tracce su due reperti: il corsaletto da barriera e la spada 2. Sul corsaletto sono state misurate tracce su punto n° 33 dell'elmo (0,07 ±1,62%$_m$), n° 35 dello spallaccio (0,26 ±1,57%$_m$) e n° 38 del petto (0,07 ±3,13%$_m$). Sulla spada è stato rilevato cromo nel punto n° 44 del fornimento (0,19 ±2,91%$_m$). La presenza di cromo è alquanto insolita negli acciai antichi. Tali tracce, però, non sono state rilevate su tutti i punti analizzati. La grande incertezza della misura e il suo basso valore, vicino al limite di rilevabilità dello strumento, fanno pensare a una qualche contaminazione superficiale o ad un errore di misura piuttosto che a un elemento in lega col ferro.

5.5. Conclusioni

In questo capitolo sono state studiate in maniera non invasiva le superfici e gli strati decorativi di otto importanti reperti risalenti al tardo Medioevo e Rinascimento italiano appartenenti alla collezione Marzoli di Brescia. Sono state eseguite 55 analisi XRF durante una campagna di misure al museo Marzoli mediante lo strumento portatile Elio. Gli spettri ottenuti sono stati esaminati con due

differenti software di deconvoluzione e sono stati realizzati confronti grafici tra gli spettri, permettendo di risalire alla composizione elementare. Le analisi XRF hanno permesso di studiare le tecniche di fabbricazione e decorazione di armi e armature rinascimentali italiane. È stato possibile risalire sia ai materiali utilizzati sia ad alcune tecniche di lavorazione.

Tipi di dorature rilevati

Le analisi hanno rivelato differenti tipi di doratura: quelle sulle tre spade e sui due elmi sono contraddistinte dalla presenza di mercurio e rame. Su tutto il corsaletto da barriera, ad eccezione dell'elmo, le dorature sono molto rovinate e sui residui di doratura si sono trovate tracce di rame, ma non di mercurio. Le dorature sulle due rotelle mostrano caratteristiche simili, con tracce consistenti di argento e assenza di rame e mercurio. La tausia realizzata sullo zuccotto è composta da una lega oro-piombo.

Dorature contenenti mercurio e rame: in questo tipo di dorature sono state rilevate quantità di mercurio comprese tra il 4 e il 14%, che rientrano nei limiti di solubilità della fase α dell'oro. La presenza di mercurio è riconducibile alla tecnica di doratura a fuoco. È stato osservato che in tutte le dorature contenenti mercurio ci sono anche tracce di rame in quantità variabile. Nonostante la quantificazione del rame sia difficoltosa in queste misure, si sono osservate quantità maggiori di rame in dorature consumate. Questo suggerisce che il rame non si trovi in lega con l'oro ma in uno strato sottostante che garantisce aderenza chimica della doratura sul ferro. L'interdiffusione tra oro e rame può essere avvenuta successivamente, durante la rimozione del mercurio. Questo risultato è in sostanziale accordo con altri studi presenti in letteratura [19] e ci conferma che la doratura a fuoco fosse preceduta da un trattamento di ramatura del substrato.

Doratura con tracce di rame: la doratura sul corsaletto da barriera è la più danneggiata. Quasi tutta la decorazione è andata perduta e si trovano solo dei piccoli residui nelle incisioni più profonde. Le misure sull'oro mostrano tracce di rame, ma non è stato rilevato mercurio. Questo risultato è piuttosto sorprendente poiché sembra escludere che l'oro sia stato applicato con amalgama. Si può però ipotizzare che questa sia una doratura a fuoco dal quale sia stato rimosso tutto il mercurio. Si stima che per rimuovere completamente il mercurio servano riscaldamenti di 600°C per un'ora o riscaldamenti a temperature inferiori, ma per tempi drasticamente più lunghi [18]. Tali riscaldamenti potrebbero essere stati fatti per evitare lo sbiancamento che il mercurio dà all'oro, ma potrebbero aver causato ossidazione a caldo del substrato sottostante e portato lo strato di rame in lega con l'oro. Questi due fenomeni sarebbero la causa del distacco della doratura.

Dorature sulle rotelle: le dorature sulle due rotelle da pompa presentano caratteristiche simili, ma restano dei dubbi su come esse siano state realizzate:

Sulle dorature delle due rotelle non è stato rilevato mercurio. La totale assenza di questo elemento farebbe pensare che su questi pezzi non sia stata impiegata amalgama, ma piuttosto una foglia d'oro fissata per brunitura. Per rimuovere tutto il mercurio dalla doratura sarebbero necessari riscaldamenti elevati per tempi lunghi. Mancano tuttavia degli studi approfonditi su tempi e temperature necessari alla completa rimozione del mercurio dalle amalgame d'oro e non si può escludere che gli artigiani antichi abbiano messo a punto riscaldamenti in grado di raggiungere questo risultato.

Doratura a tausia: la tausia analizzata risulta essere composta di una lega di 3 parti d'oro e una di piombo. La grande quantità di piombo sembra aggiunta con lo scopo di ridurre il costo della lega mantenendo però una discreta duttilità. In questo caso l'adesione è puramente meccanica e si realizza grazie alla fitta rigatura sullo sfondo della piastra. La tausia è realizzata martellando il filo di lega

oro-piombo sulla superficie, tramite la compressione è possibile saldare a freddo più fili in modo da formare la complessa decorazione floreale.

Argentature

Sulle due rotelle sono state rilevate due tipologie di argento: argento puro e lega oro-argento. Queste sembrano utilizzate con la deliberata ricerca di un contrasto cromatico, l'argento mostra un leggero annerimento, mentre la lega oro-argento rimane lucida.

Bronzature

Le bronzature analizzate non contengono nessun elemento rilevabile dall'XRF al di fuori del ferro e pertanto si assume che queste siano composte di soli ossidi, ed eventualmente idrossidi, di ferro. La realizzazione di queste consisterebbe in un semplice riscaldamento in aria o in una soluzione. Non si può escludere la presenza di sostanze organiche come oli sulle bronzature.

L'unica eccezione e stata trovata sull'elmo del corsaletto da barriera. In questo caso la bronzatura è ottenuta con una solfo-fosfatazione dell'acciaio, prodotta probabilmente con un bagno chimico. Questo processo è alquanto insolito su un pezzo di fine XVI secolo. L'ipotesi è che quest'elmo sia stato rilavorato in un periodo successivo alla sua fabbricazione: questo spiegherebbe la migliore conservazione rispetto al resto dell'armatura e l'utilizzo di tecniche decorative differenti.

Utilizzo di piombo durante la sbalzatura

Le misure svolte sulle rotelle sbalzate, che in un caso hanno riguardato anche l'interno, hanno rilevato tracce di piombo. Queste sembrano essere dei residui della lega utilizzata per sostenere le piastre di acciaio durante la sbalzatura, che non sono stati rimossi dalla successiva lucidatura e bronzatura.

6. Ricostruzione del processo produttivo di una spada decorata

In questo capitolo si propone la ricostruzione dell'intero processo produttivo di una spada veneta del 1500 con fornimento dorato. Le lavorazioni ipotizzate sull'acciaio fanno riferimento alle osservazioni relative alla spada esaminata nel capitolo 4 e sulle fonti discusse nel capitolo 2. Non è possibile sapere se la spada in questione in origine fosse dorata, dal momento che l'intera superficie è andata distrutta a causa della corrosione. Tuttavia essa appartiene ad una tipologia utilizzata soprattutto dai cavalieri, pertanto è verosimile che duesta tipologia di arma venisse decorata. La ricostruzione del processo di doratura si basa sulle analisi XRF su reperti museali coevi, discusse nel capitolo 5, e sulle fonti trattate nel capitolo 3.

Questa ricostruzione non ha la pretesa di descrivere tutte le svariate tecniche con le quali si realizzavano le spade rinascimentali, ma vuole dare una idea, tramite un esempio particolare, della complessità che raggiungevano le produzioni dell'epoca. Le osservazioni svolte in questo lavoro di tesi in alcuni casi sono compatibili con più lavorazioni diverse che però portano allo stesso risultato; in questi casi si è scelto di descrivere una sola delle lavorazioni possibili.

Produzione metallo

L'acciaio per la produzione di spade deriva dal metodo indiretto. Questo processo si articola di due passaggi distinti (Fig. 6.1).

Il primo passaggio consiste nella riduzione del minerale. Essa si realizza in un **altoforno** che funziona in continuo: dall'alto vengono caricati il minerale ferroso, il combustibile e gli additivi. Questi ultimi hanno il compito di formare la scoria che proteggerà il metallo ridotto dall'ossidazione. Per questo scopo possono essere usati sabbia silicea e calce. L'alta temperatura e l'atmosfera di monossido di carbonio riducono il ferro e lo arricchiscono di carbonio fino a trasformarlo in ghisa liquida. Questa solidifica in un blumo che viene estratto dalla base del forno assieme alle scorie.

Il secondo passaggio consiste nella decarburazione della ghisa per ottenere acciaio forgiabile. La ghisa viene scaldata all'interno di un grosso fuoco di una **fornace**, il calore porta a fusione il materiale e ossida l'eccesso di carbonio contenuto in esso. Al termine di questo processo si ottiene un blumo di acciaio molto eterogeneo contenente una grande quantità di ossidi. Si procede allora alla forgiatura al **maglio**. L'azione meccanica permette di espellere gran parte delle scorie e chiudere le porosità del materiale. Per ottenere una migliore omogeneità, il blumo viene ripiegato e forgiato per diverse volte. Per permettere una buona saldatura del pezzo e ridurre la quantità di materiale ossidato si utilizzano additivi, come sabbia silicea, che forma una scoria disossidante e protettiva. Il processo porta alla produzione di una barra di acciaio con struttura a bande, contenente scorie allungate nella direzione di forgiatura. Infine il pezzo di acciaio può essere diviso in barre più piccole da avviare alle successive lavorazioni.

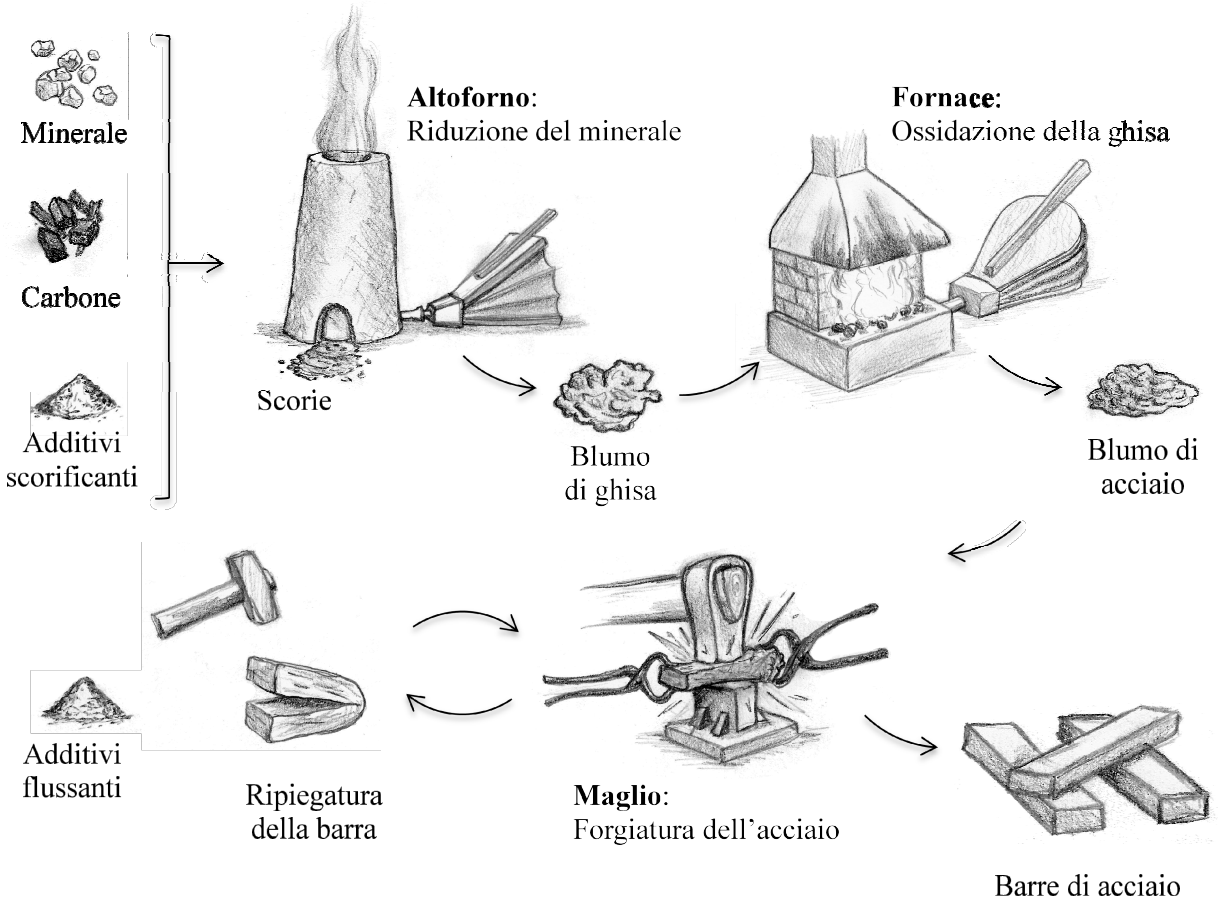


Figura 6.1: il metodo indiretto di produzione dell'acciaio

Produzione della lama

La produzione della lama si realizza per deformazione a caldo di una barra di acciaio (figura 6.2). La disponibilità di grandi barre di acciaio prodotte con il metodo indiretto permette di costruire la lama in un unico pezzo, senza giunzioni interne. La lama mantiene comunque una struttura interna formata da a bande disomogenee, esse derivano dalle differenze nel tenore di C già presenti nella barra di acciaio iniziale.

Durante la lavorazione la lama viene ripetutamente scaldata nei carboni di una forgia. La forgiatura può essere eseguita a mano o con l'aiuto di magli meccanici. Anche gli sgusci vengono prodotti per forgiatura, in questo modo si deformando anche le linee di scorie interne alla sezione.

Ottenuta la forma finale si procede al trattamento termico che garantirà alla lama la necessaria durezza e tenacità. La lama viene riscaldata ancora una volta fino ad austenitizzazione completa (circa 900°C). Il codolo rimane fuori dal fuoco e non raggiunge temperature così alte, pur ricevendo calore per conduzione.

La lama viene estratta dal fuoco, ma si attende qualche istante prima di raffreddarla nel bagno di tempra: questo ritardo permette la formazione di piccole quantità di ferrite che renderanno la lama temprata meno fragile. Nelle zone a più alto tenore di carbonio, anziché la ferrite, si forma cementite. Durante la tempra, la lama viene tenuta dal codolo che non viene immerso e resterà ad alta temperatura. L'immersione nel bagno di tempra raffredda rapidamente la lama, trasformando tutta l'austenite in martensite. La lama viene estratta prima del raffreddamento completo in modo che il calore ancora presente nel cuore e nel codolo operi una parziale rinvenimento della martensite. Il codolo conduce il calore residuo alla lama, rinvenendola in maniera decrescente dal forte alla punta.

L'ultimo stadio della produzione della lama è la lucidatura, eseguita su delle ruote abrasive azionate da mulini. Questo passaggio permette di avere una superficie liscia e riflettente.

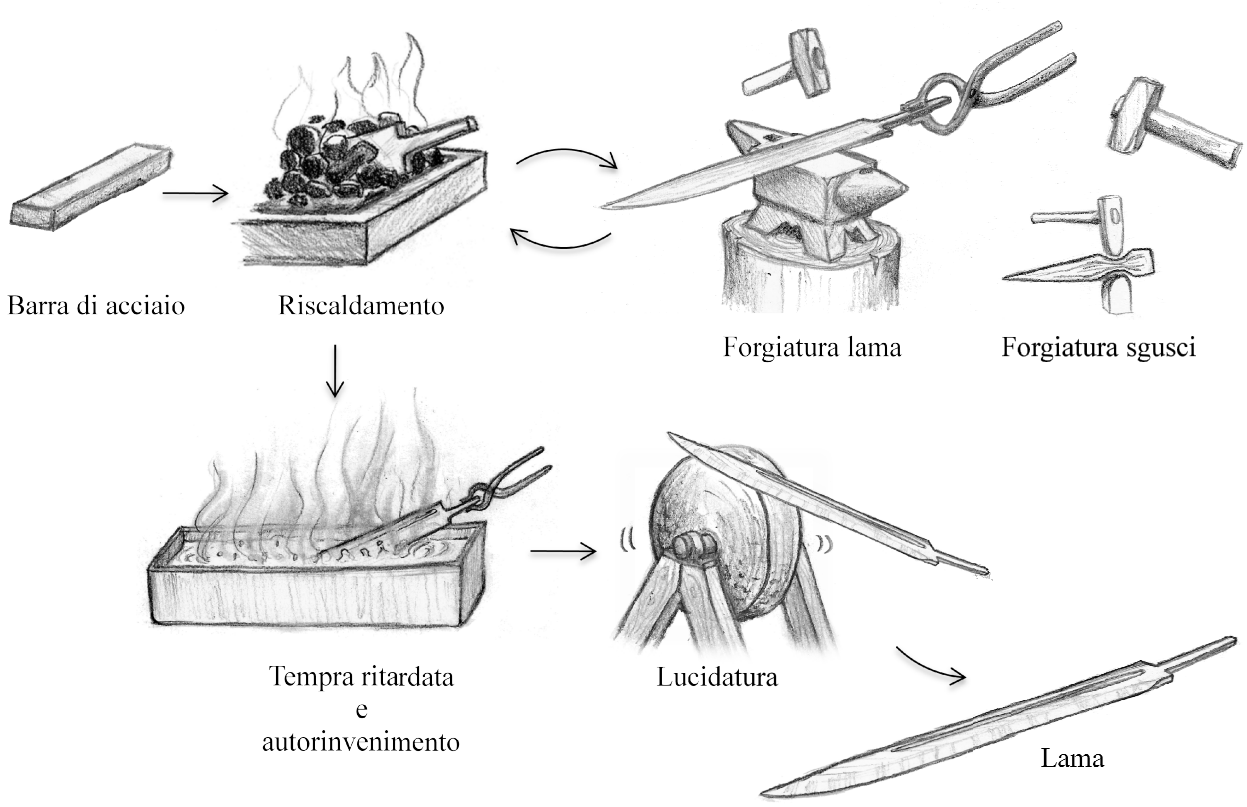


Figura 6.2: la produzione della lama

Produzione dell'elsa

L'elsa è prodotto a partire da piccole barre di acciaio ad alto tenore di carbonio, prodotte con il metodo indiretto (fig. 6.3). Per avere barre più grandi si uniscono insieme più pezzi piccoli tramite la bollitura. Le barre vengono scaldate ad alta temperatura e forgiate assieme facendole aderire tra loro. Per rimuovere l'ossido di ferro dalla giunzioni si utilizzano degli additivi che abbassano la temperatura di fusione dell'ossido, facendolo fluire via. Per questo scopo possono essere utilizzate delle sabbie silicee. La silice assieme all'ossido di ferro forma la fayalite che fonde a 1200°C.

Questo processo di giunzione permette di riciclare pezzi di acciaio troppo piccoli per essere utilizzati altrove. Le varie parti dell'elsa: bracci, guardia, archetti e ponticello possono derivare dalla bollitura di diversi pezzi di metallo. A scopo decorativo le sezioni di questi componenti possono avere varie forme, tonda, ottagonale, squadrata e via dicendo,

Il fornimento non è così sollecitato come la lama e non necessita di essere fabbricato in un unico pezzo di acciaio. La complessa forma dell'elsa può quindi essere realizzata attraverso la giunzione di più barre sagomate singolarmente. Durante la bollitura delle varie parti si utilizzano nuovamente additivi flussanti. Infine il pezzo è lasciato raffreddare lentamente in aria.

Ottenuta la forma finale è necessaria un lungo lavoro di lucidatura: la complessa geometria del pezzo richiede che l'intera lucidatura sia eseguita a mano. In questa fase l'elsa può essere ulteriormente decorata con punzonature e incisioni.

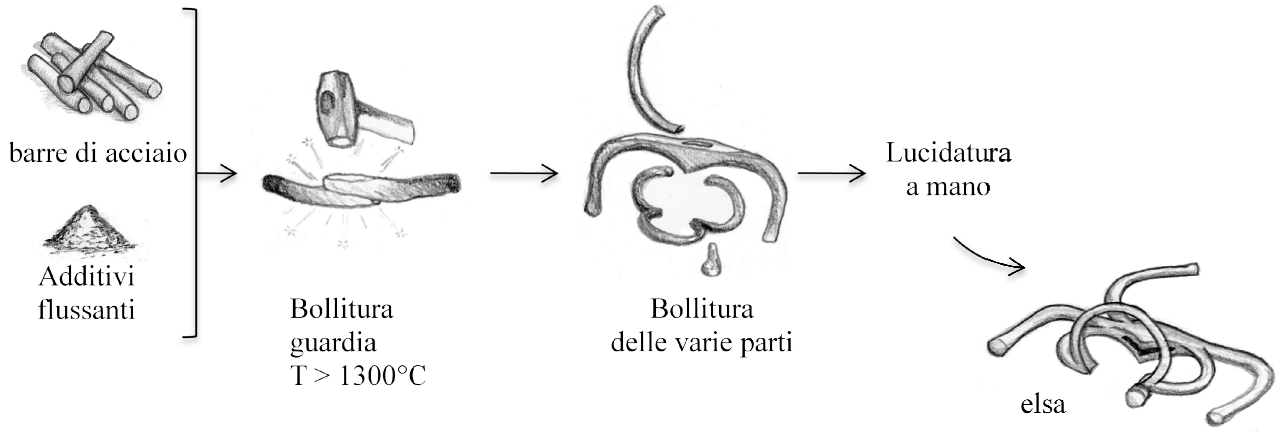


Figura 6.3: la produzione dell'elsa

Produzione del pomo

Questo modello di spada possiede un grosso pomo a disco lenticolare. Per esigenze di peso il pomo deve essere cavo, pertanto è realizzato dalla giunzione di due dischi convessi (fig.6.4).

I due dischi sono prodotti per consolidamento di più pezzi d'acciaio, o frammenti di blumo, troppo piccoli per essere utilizzati altrove. Analogamente a quanto visto per l'elsa, il consolidamento si esegue per bollitura ad alta temperatura con l'uso di scoria flussante. Anziché la sabbia si può utilizzare la scoria ancora presente sui frammenti di blumo.

I dischi vengono martellati su uno stampo concavo per dargli la curvatura necessaria. Infine vengono preparati per la giunzione: si spianano le estremità che andranno unite e si ritagliano gli alloggiamenti per il codolo.

La giunzione dei due dischi è fatta per brasatura. I dischi vengono scaldati ad alta temperatura e cosparsi di polvere di vetro che fondendo solubilizza l'ossido superficiale ed evita ulteriore ossidazione. Per la brasatura si utilizza un filo di rame puro. Questo viene posizionato tra i due dischi arroventati in modo da essere parzialmente fuso dal calore del ferro. I due dischi vengono premuti uno contro l'altro, la compressione permette di espellere il vetro fuso, che si trascina via l'ossido di ferro, e di deformare il rame fino a farlo aderire perfettamente al ferro. L'alta temperatura permette una leggera interdiffusione tra rame e ferro, con la creazione di un legame chimico tra i due metalli. Infine il pomo viene raffreddato molto lentamente.

Come ultimo passaggio il pomo viene lucidato su delle mole abrasive e si rifinisce il foro in cui verrà alloggiato il codolo, per liberarlo da eventuali ostruzioni.

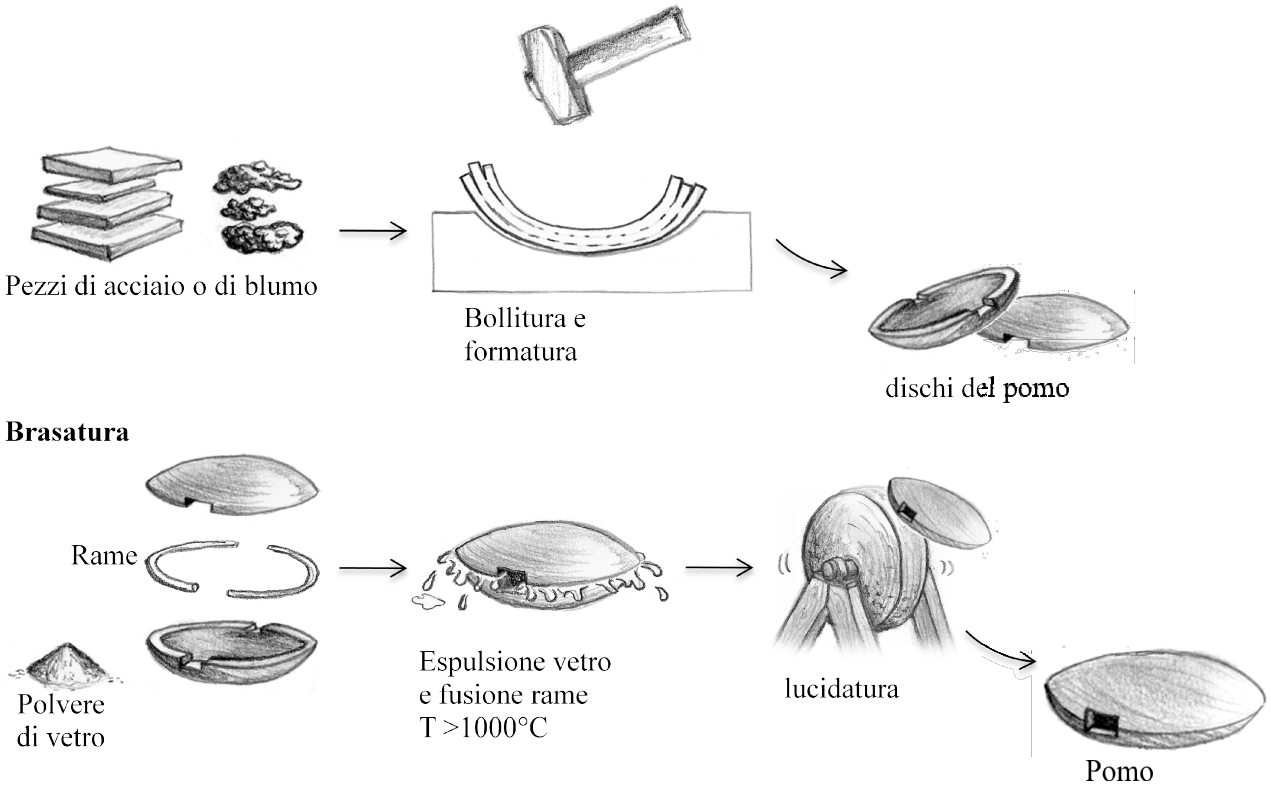


Figura 6.4: la produzione del pomo

Doratura del fornimento

La deposizione di uno strato d'oro sul fornimento, oltre a migliorare le proprietà estetiche, protegge il fornimento dalla corrosione e ne mantiene a lungo lo splendore. L'oro viene applicato in spessori sottili tramite un'amalgama di mercurio, in un processo detto "doratura a fuoco". L'utilizzo di un'amalgama semi liquida permette di dorare facilmente forme complesse, come l'elsa di una spada rinascimentale.

L'oro non ha una buona aderenza chimica con il ferro e non può essere applicato efficacemente su di esso. Per una buona tenuta della doratura è necessario interporre tra i due metalli uno strato di rame, in grado di legarsi chimicamente sia al ferro che all'oro. La ramatura dei pezzi si realizza con una apposita spazzola di fili di rame, detta "grattapugia" (fig. 6.5). Il vigoroso spazzolamento rimuove le contaminazioni superficiali e trasferisce piccole quantità di rame sulla superficie del ferro. In aggiunta o in alternativa, i pezzi vengono immersi in una "acqua" di preparazione. Si tratta di soluzioni di aceto e diversi sali, tra cui il solfato di rame. La soluzione ha il compito di pulire accuratamente la superficie da grassi e ossidi. Inoltre, il rame presente nella soluzione si deposita spontaneamente sul ferro; l'immersione prosegue fino all'ottenimento di una ramatura uniforme.

L'amalgama si prepara mescolando a caldo dei piccoli frammenti di oro con il mercurio liquido. Non appena l'oro è disciolto nel mercurio si raffredda rapidamente la lega in acqua, lavandola da qualsiasi contaminazione. Quello che si ottiene è una pasta semiliquida formata da una sospensione minuscole particelle di composto Au_2Hg nel mercurio liquido.

L'amalgama così preparata può essere stesa sul pomo e l'elsa con una spatola o un pennellino di rame, Nel caso si volessero realizzare disegni complessi sarebbe sufficiente applicare l'amalgama come una vernice secondo un motivo. L'amalgama ha una buona bagnabilità sul ferro ramato e può essere facilmente stesa in spessori micrometrici.

I pezzi cosparsi di amalgama vengono poi scaldati sul fuoco, in modo da promuovere l'evaporazione del mercurio. Il riscaldamento inoltre promuove l'interdiffusione del rame con ferro ed oro, creando un legame chimico. Occorre fare attenzione a non portare l'amalgama ad ebollizione, per non rovinare il risultato finale. Il riscaldamento prosegue fintanto che l'amalgama passa dal colore grigio al colore oro pallido. L'opacità è dovuta alle porosità che rimangono nell'oro a causa dell'evaporazione del mercurio. L'oro depositato con questa tecnica mantiene una certa quantità di mercurio al suo interno che può dare un certo sbiancamento. La rimozione di tutto il mercurio è difficoltosa perché riscaldamenti eccessivi possono ossidare il ferro sottostante e causare il distacco della doratura. Lo strato poroso di oro infati non fornisce una buona barriera contro l'ossigeno.

Per ottenere uno strato lucido e compatto si procede alla brunitura dei pezzi. Con un brunitoio dalla punta dura e liscia si sfrega e comprime lo strato d'oro, chiudendo le porosità e formando una superficie riflettente. In questo modo si ottengono dei pezzi perfettamente dorati pronti per essere montati sulla spada.

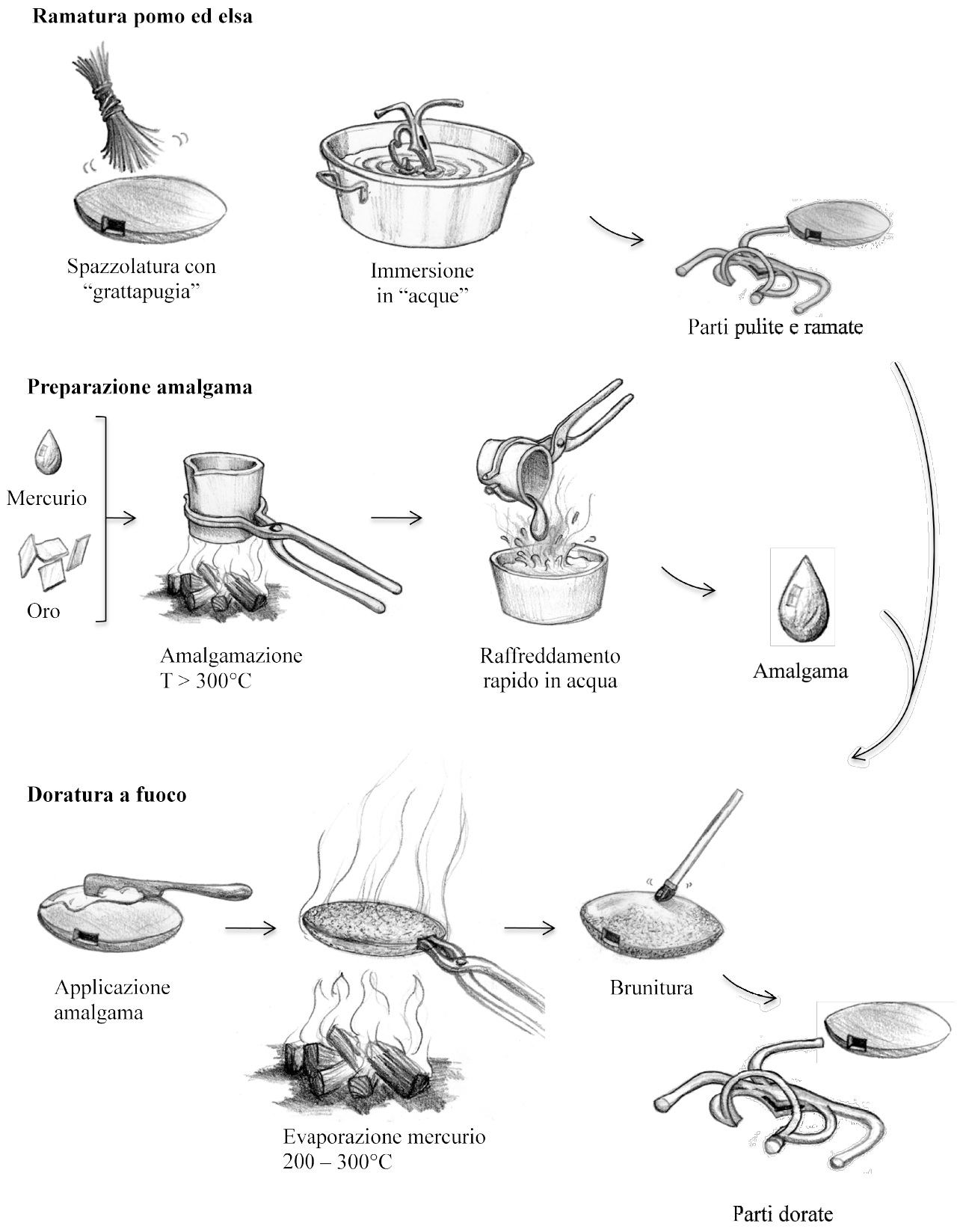


Figura 6.5: la doratura a fuoco del pomo e dell'elsa

Assemblaggio

L'ultimo passaggio del ciclo produttivo consiste nell'assemblaggio in cui tutte le parti, prodotte e decorate singolarmente vengono unite. Per fare ciò, l'estremità del codolo viene scaldata e la lama bloccata. Si infilano il fornimento, l'impugnatura e il pomo nel codolo che viene ribattuto, bloccando definitivamente tutte le parti della spada. La spada viene poi affilata ed è pronta per essere venduta a qualche facoltoso aquirente.

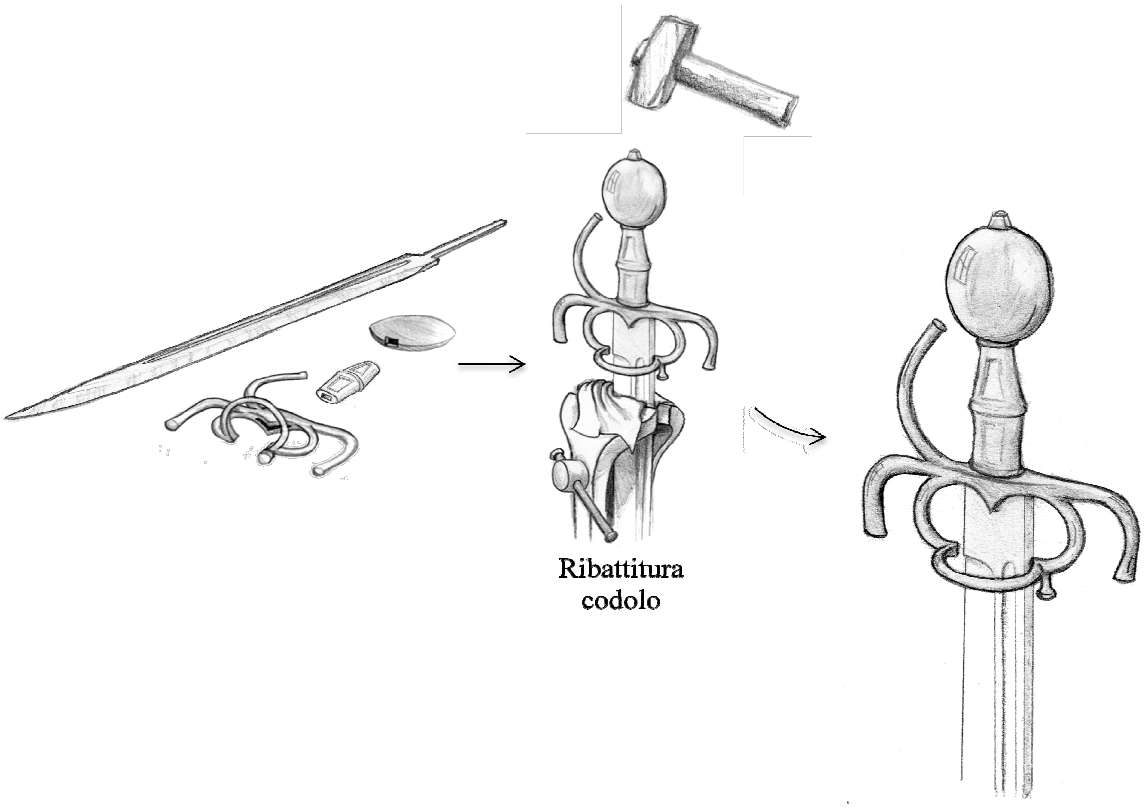


Figura 6.6: l'assemblaggio finale della spada

Appendice A: scheda museale della spada G-6

PROVENIENZA	Belluno, Veneto (Italia)	
DATAZIONE	1480 -1490	
DIMENSIONI	elsa	larghezza:187 mm
	lama	larghezza: 37 mm
	pomo	diametro: 80 mm
RESTO	Mezza spada	
CATALOGAZIONE	Inv G 6 (Museo delle armi di Brescia, Italia)	
DESCRIZIONE	Pomo a disco a sezione lenticolare affilato. Il fornimento, forse in origine a sezione ottagonale, possiede bracci ricurvi verso il basso[7] e quello da parata sporge, guardia, archetti e ponticello, con dente piegato in basso e bottonato alla testa dell'archetto di parata. Lama a un solo filo a tallone sodo e costola.	

[7] Per convenzione, nelle descrizioni delle spade le si immagina posizionate con l'impugnatura in alto e la lama il basso. Per questo espressioni come "bracci curvati *verso il basso*" sono da intendersi come "bracci curvati *nella direzione della punta*".

Appendice B: elenco delle misure XRF effettuate

in questa appendice è riportato l'elenco completo delle misure effettuate e una breve descrizione dei reperti in esame. La scelta dei punti ha seguito anche esigenze pratiche, privilegiando punti facilmente raggiungibili dallo strumento. Le analisi sono state fatte sia su dorature integre che consumate, allo scopo di rilevare eventuali strati sottostanti all'oro. Dove possibile sono stati analizzati anche dei punti in interstizi e superfici interne, per avere strati meno alterati da secoli di pulitura. Non è stata eseguita nessuna pulitura fisica o chimica sui pezzi prima delle misure, pertanto le analisi possono essere influenzate da contaminazioni superficiali presenti sui reperti. La composizione calcolata per ogni punto di misura è riportato nella tabella B.1.

Rotella 1 (n° inventario F8)

Rotella da pompa realizzata a Milano, probabilmente da Bartolomeo Piatti nel 1563 (è firmato "B P F" ed è riportata la data). Il pezzo faceva parte della collezione Rotshild prima di essere acquistata da Luigi Marzoli. Lo scudo dimostra appieno l'abilità degli artigiani lombardi nel XVI secolo nella produzione di armi di lusso. Il pezzo presenta una notevole complessità realizzativa: esso consiste in un unico pezzo di acciaio sbalzato e cesellato. Il pezzo è anche chiamato rotella di Bacco, poiché la scena centrale raffigura il dio in trionfo su un carro. Le decorazioni sono realizzate in oro e argento e il fondo è bronzato uniformemente.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.1):

1. Capelli di Bacco (doratura)
2. Pelle di Bacco (bronzatura)
3. Ruota del carro (doratura fine)
4. Nuvola (doratura)
5. Cornice interna (doratura)
6. Mare (argentatura)
7. Pietra 1 (doratura danneggiata)
8. Pietra 2 (doratura danneggiata)
9. Sfondo cornice esterna 1 (argentatura)
10. Sfondo cornice esterna 2 (argentatura)
11. Sfondo usurato cornice esterna (argentatura danneggiata)
12. Albero (argentatura)
13. Superficie interna (bronzatura)
14. Incavo della superficie interna (bronzatura)
15. Rivetto esterno moderno (ottone)
16. Rivetto maniglia (bronzatura)

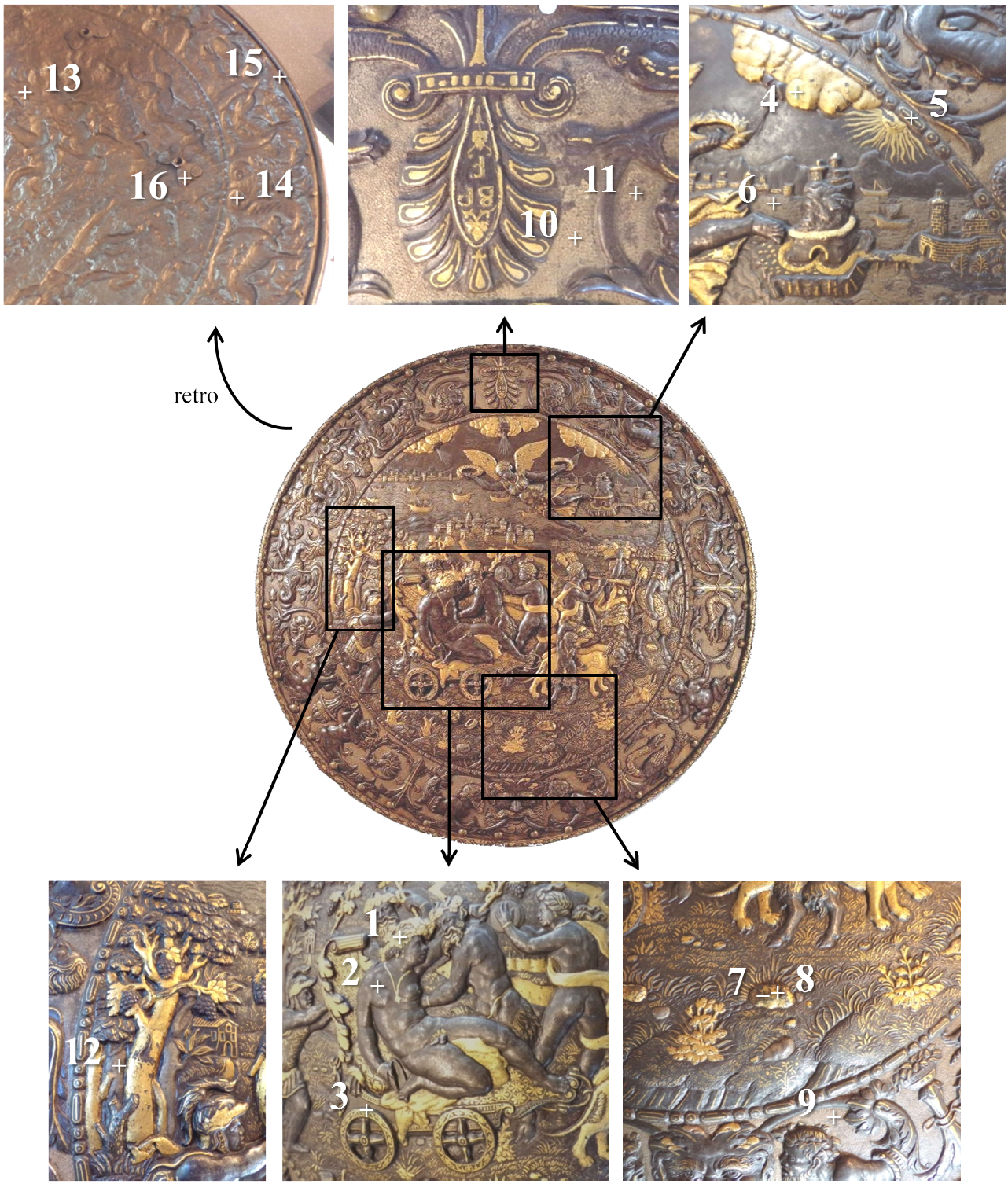


Figura B.1: misure eseguite sulla rotella 1. Le misure hanno interessato anche la faccia interna dello scudo, per analizzare superfici meno lucidate nei secoli.

Zuccotto (parte dell'insieme n° inventario B48)

Particolare tipo di elmo, con il coppo ogivato e stretta tesa orizzontale. Questo tipo di elmo era usato da fanti e da archibugieri (questi anche a cavallo) dalla metà del XVI secolo al primo quarto del XVI. Questo zuccotto è riccamente decorato con una tausia e probabilmente apparteneva a qualche facoltoso ufficiale.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.2):

17. Tausia 1
18. Tausia 2
19. Metallo coppo

Figura B.2: lo zuccotto decorato con tausia, lato sinistro.

Rotella 2 (n° inventario F9)

Rotella da pompa circa coeva alla precedente e anch'essa sbalzata. Lo scudo è decorato con oro e argento ed è bronzato uniformemente, presumibilmente con tecniche simili alla precedente rotella.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.3):

20. Sfondo (doratura)
21. Sfondo usurato (doratura danneggiata)
22. Argento (argentatura chiara)
23. Argento usurato (argentatura chiara danneggiata)
24. Argento scuro (argentatura scura)
25. Bronzatura 1
26. Bronzatura 2

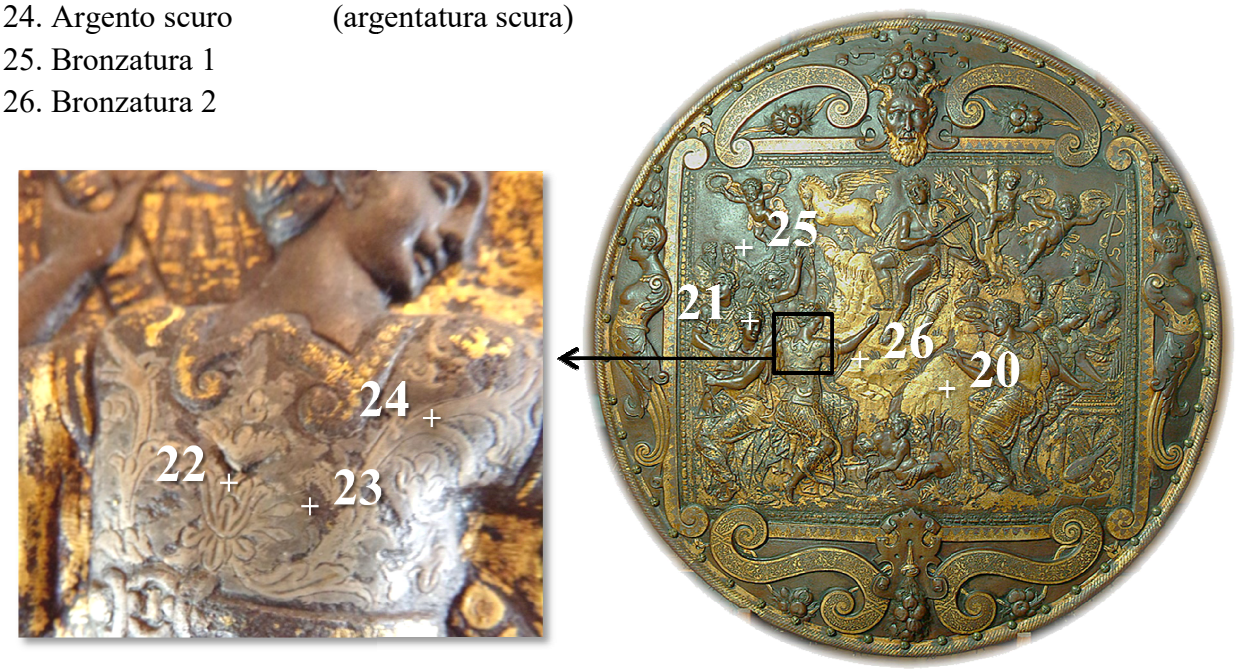


Figura B.3: la rotella 2. La veste della figura femminile visibile nell'ingrandimento è decorata con argentature di due tonalità

Corsaletto da barriera (n° inventario B47)

Corsaletto utilizzato nel torneo alla barriera risalente alla fine del XVI secolo. Esso è di particolare rilevanza perché reca sullo scollo il marchio del Maestro del Castello a Tre Torri, anonimo armaiolo probabilmente di origine milanese, che ha marcato una delle più ampie produzioni di armi della fine del Cinquecento. La maggior parte dei suoi lavori veniva svolta per i duchi di Savoia e infatti, anche questo esemplare reca il celebre nodo, simbolo della casata. Si presume quindi che il corsaletto sia stato commissionato da Carlo Emanuele I o da uno dei suoi figli. Le dorature sull'elmo sono visibilmente meno danneggiate che sul resto dell'armatura ed è interessante indagare se siano state realizzate con tecniche diverse.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.4):

27. Doratura 1 (doratura visiera)
28. Doratura 2 (doratura usurata visiera)
29. Bronzatura (sulla visiera)
30. Doratura 3 (doratura sulla cresta)
31. Doratura 4 (doratura sul coppo)
32. Doratura 5 (doratura sul coppo)
33. Metallo del coppo
34. Oro spallaccio (residuo di doratura sullo spallaccio)
35. Nodo Savoia (metallo dello spallaccio)
36. Metallo dello spallaccio
37. Lam ina falsa (integrazione in metallo dell'armatura)
38. Marchio del castello (doratura danneggiata)

Figura B.4: il corsaletto da barriera del maestro del castello a tre torri. È stato esaminato l'elmo (sul lato destro) lo spallaccio sinistro e il marchio inciso sul petto.

Celata alla lombarda (n° inventario E32)

Elmo detto "del Gattamelata", poiché spacciato per tale nell'asta in cui venne acquistato da Marzoli. In realtà è un elmo di poco successivo al condottiero della repubblica di Venezia, ma si ignora chi fosse il proprietario. La cresta presenta una fitta incisione a squame con un residuo di doratura.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.5):

39. Doratura (residuo di doratura sulla cresta)
40. Metallo (sul coppo)

Figura B.5: celata alla lombarda. A sinistra è visibile un ingrandimento della cresta con un residuo di doratura.

Spada 1 (n° inventario G15)

Storta con lama incavata a nicchie, probabilmente opera di Faustino Ghelfo, che operò a Brescia tra il 1560 e il 1580. il fornimento è realizzato in acciaio inciso e dorato, benché la doratura manchi in ampie zone.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.6):

41. Doratura (sull'anello)
42. Doratura usurata (sull'anello)
43. Metallo lama

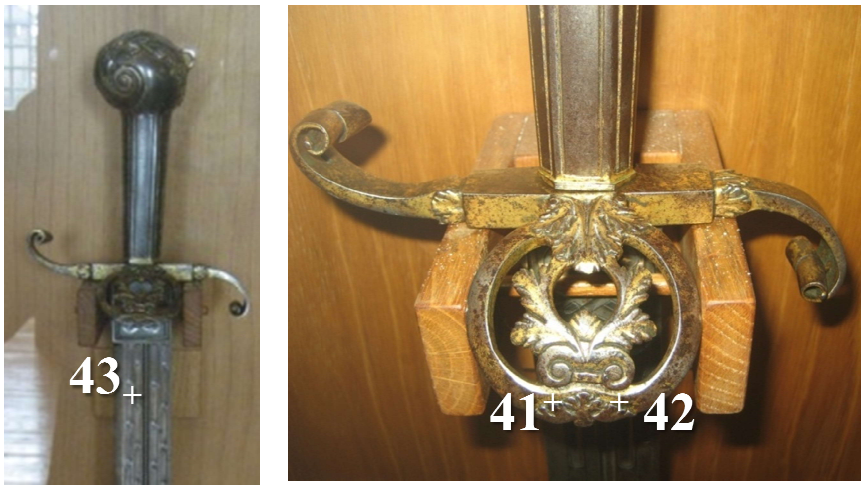


Figura B.6: storta, a destra particolare del fornimento dorato.

Spada 2 (n° inventario G14)

Spada da lato dotata di fornimento dorato del 1550 circa, forse di origine veneta. La spada possiede un raro fornimento a due vie; ben più famoso è quello a tre vie, sviluppatosi nel bellunese intorno all'ultimo quarto del Cinquecento.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.7):

44. Doratura 1 (sul ponticello)
45. Doratura 2 (sulla via in basso, lato opposto al ponticello)
46. Metallo lama

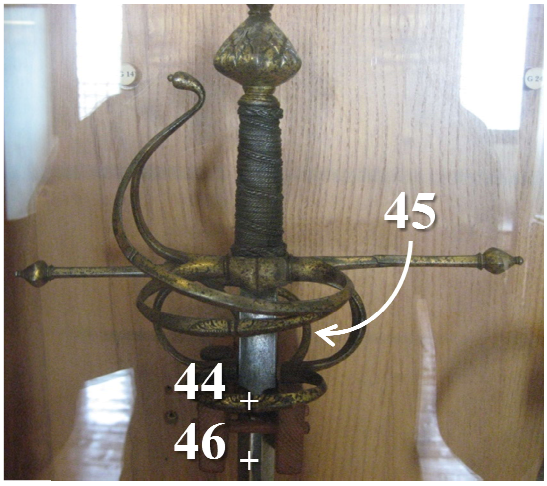


Figura B.7: spada da lato a due vie con fornimento dorato

Spada 3 (n° inventario G31)

Spada da lato a due ponti con lama realizzata a Caino (BS), intorno ai primi anni del Seicento. Il fornimento è decorato con motivi floreali in oro. La doratura è consumata in molti punti.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.8):

47. Doratura (sul ponte)
48. Doratura usurata (sul ponte)
49. Metallo lama
50. Impugnatura (filo di ferro)

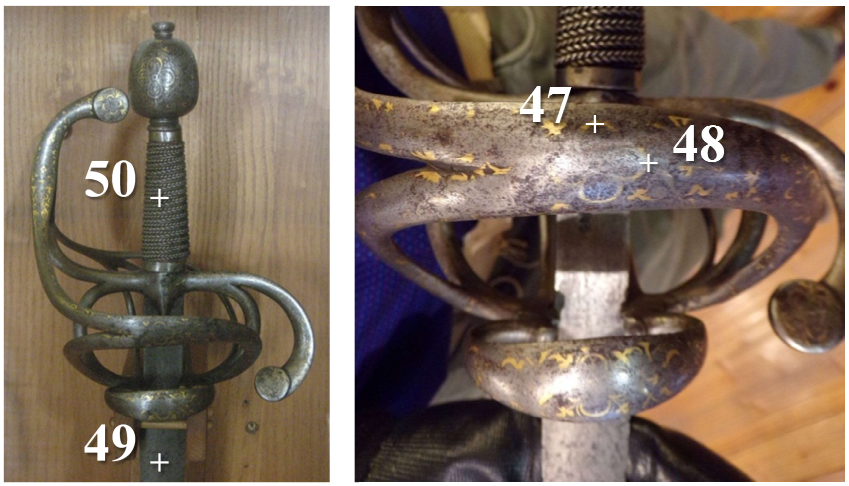


Figura B.8: spada da lato a due ponti con lama realizzata a Caino (BS)

Brigantina (n° inventario B17)

Brigantina risalente alla fine del XV secolo. Questa armatura è formata da numerose piastre metalliche di piccole dimensioni rivettate su un tessuto di velluto rosso. La fodera interna di tessuto chiaro è strappata in diversi punti e lascia vedere le piastre interne. Sul colletto sono presenti decorazioni in filo metallico. La brigantina si allaccia sui fianchi e possiede due scarselle legate al torso con lacci.

Su di esso sono state realizzate le seguenti misure (Figura B.9):

51. Rivetto esterno 1 (testa di rivetto corroso)
52. Rivetto interno (parte ribattuta del rivetto)
53. Piastra interna (metallo stagnato)
54. Piastra corrosa (metallo)
55. Rivetto esterno 2 (testa di rivetto poco corrosa)

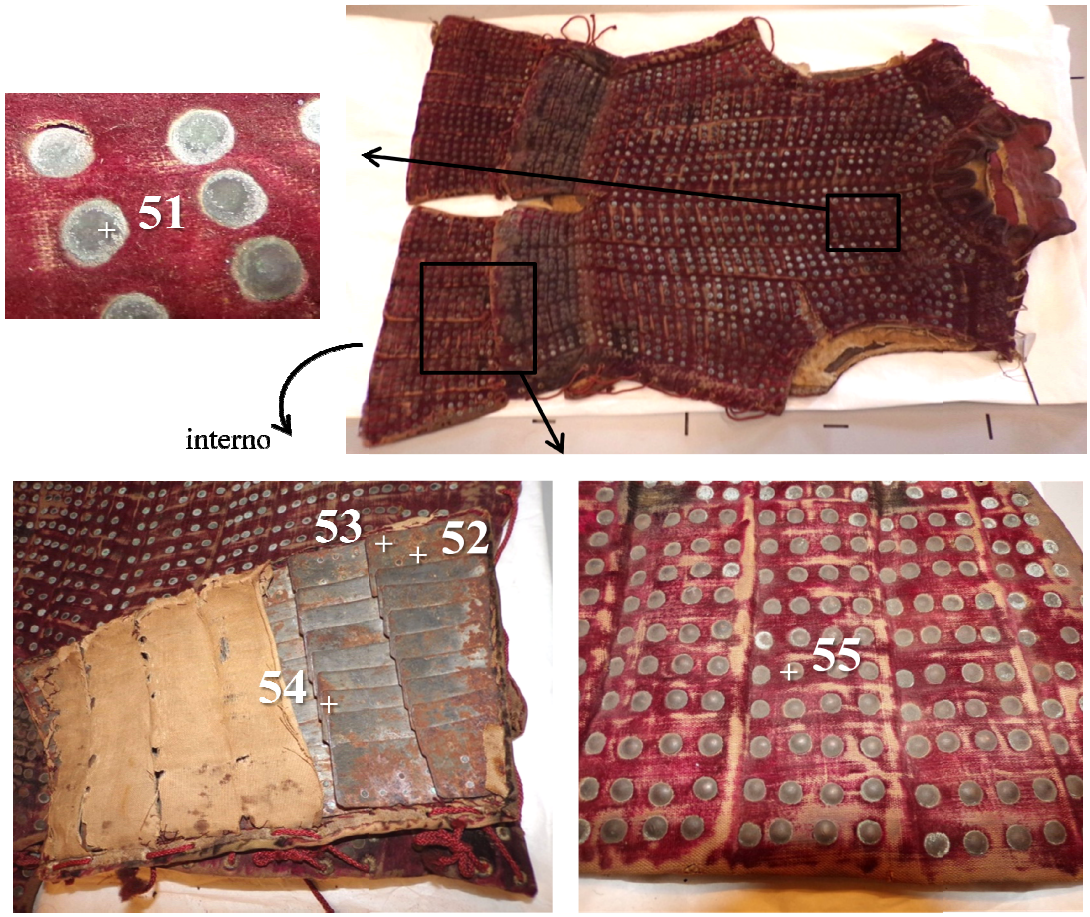


Figura B.8: brigantina

Tabella B.1: misure XRF (% in massa)

Reperto	n°	punto	Fe	Au	Ag	Cu	Pb	Mn	Ca	K	altro
Rotella 1	1	Capelli	16,69%	78,03%	1,49%				3,79%		
	2	Pelle	97,93%					0,49%	1,11%	0,47%	
	3	Ruota carro	28,06%	67,07%	1,37%				3,51%		
	4	Nuvola	4,47%	93,55%	1,86%			0,12%			
	5	Cornice interna	67,12%	29,50%	1,12%			0,17%	2,09%		
	6	Mare	72,39%	0,08%	24,24%	0,13%		0,37%	2,79%		
	7	Pietra 1	95,08%	2,58%	0,58%			0,46%	0,78%	0,52%	
	8	Pietra 2	95,37%	2,21%	0,53%				1,29%	0,60%	
	9	Sfondo 1	19,45%	34,84%	39,19%	0,13%			5,69%		(Cr 0,24% + Ni 0,13% + Ti 0,33%)
	10	Sfondo 2	2,11%	43,51%	49,64%	0,11%			4,45%		(Ni 0,19%)
	11	Sfondo usurato	76,09%	10,07%	9,82%			0,29%	3,73%		
	12	Albero	47,22%	0,34%	52,39%	0,05%	0,31%		2,33%	1,17%	(Zn 0,40%)
	13	Interno rotella	95,43%					0,36%			
	14	Buco interno	89,15%			0,49%	0,61%	0,44%	4,87%	3,59%	(Zn 0,85%)
	15	Rivetto moderno	1,61%			77,36%	1,91%				(Ni 0,22% + Zn 16,84% + Sn 2,07%)
	16	Rivetto maniglia	97,52%					0,31%	1,19%	0,85%	(Zn 0,13%)
Zuccotto	17	Tausia 1	82,03%	13,11%			4%		0,86%		
	18	Tausia 2	88,54%	8,59%			2,64%		1,13%		(Cl 0,07%)
	19	Metallo	99,58%					0,42%	2,42%		(Ni 0,15%)
Rotella 2	20	Doratura	35,12%	61,60%	0,71%						
	21	Doratura usurata	85,59%	11,56%	0,61%				1,28%	0,66%	
	22	Argento	22,43%	26,71%	47,09%	0,13%			3,24%		(Ni 0,12% + Ti 0,28%)
	23	Argento usurato	91,65%	4,25%	1,86%				2,24%		
	24	Argento scuro	10,05%	1,86%	87,59%	0,12%				0,19%	(Ni 0,19%)
	25	Bronzatura 1	89,75%			0,28%	0,60%		3,12%	0,75%	(S 5,36% + Zn 0,15%)
	26	Bronzatura 2	97,35%			0,15%		0,38%	1,41%	0,71%	

Reperto	n°	punto	Fe	Au	Hg	Cu	Pb	Mn	Ca	K	altro
Corsaletto	27	Doratura 1	58,47%	34,32%	3,46%	2,68%			1%		(Ni 0,07%)
	28	Doratura 2	74,80%	20,49%	1,29%	2,40%				1,01%	
	29	Bronzatura	80,94%			0,89%	0,09%				(S 4,68% + P 13,34% + Zn 0,07%)
	30	Doratura 3	67,73%	21,44%	2,78%	1,87%		0,31%	2,87%	3,01%	
	31	Doratura 4	85,16%	8,51%	1,21%	1,73%		0,35%	1,60%	1,33%	(Zn 0,11%)
	32	Doratura 5	81,45%	11,01%	1,61%	2,12%		0,34%	1,89%	1,58%	
	33	Metallo coppo	99,93%								(Cr 0,07%)
	34	Oro spallaccio	76,63%	20,95%		0,54%			1,19%	0,69%	
	35	Nodo savoia	98,64%			0,38%			0,58%		(Cr 0,26% + Zn 0,14%)
	36	Metallo spallaccio	99,23%			0,38%			0,39%		
	37	Lamina falsa	100%								
	38	Marchio castello	91,99%	5,66%		0,56%		0,38%	0,61%	0,73%	(Cr 0,07%)
Celata	39	Doratura	89,41%	7,73%	1,43%	0,46%			0,27%	0,70%	
	40	Metallo	99,20%			0,07%	0,24%	0,38%			(Zn 0,11%)
Spada 1	41	Doratura	53,69%	32,66%	3,62%	1,58%			5,62%	2,83%	
	42	Doratura usurata	98,78%			0,36%		0,33%	0,53%		
	43	Metallo lama	99,69%					0,31%			
Spada 2	44	Doratura 1	85,67%	10,45%	1,43%	1,32%			0,95%		(Cr 0,19%)
	45	Doratura 2	94,17%	4,31%	0,60%	0,53%			0,39%		
	46	Metallo lama	98,82%			0,78%		0,40%			
Spada 3	47	Doratura 1	51,28%	45,65%	2,13%	0,39%		0,56%			
	48	Doratura usurata	94,60%	4,52%	0,31%			0,88%			
	49	Metallo lama	99,42%					0,58%			
	50	Impugnatura	95,40%			2,95%		0,91%	0,35%		(Cr 0,16% + Ni 0,24%)

Reperto	n°	punto	Fe	Cu	Pb	Zn	Sn	Ni	Ca	K
brigantina	51	Rivetto esterno 1	0,48%	68,03%	17,31%	5,92%	0,35%	0,14%	2,24%	5,54%
	52	Rivetto interno	3,03%	69,83%	16,93%	7,14%	1,02%	0,13%		1,92%
	53	Piastra interna	61,45%	0,59%	29,62%		8,33%			
	54	Piastra corrosa	98,76%		tracce		1,10%			
	55	Rivetto esterno 2	0,42%	90,35%		8,16%		0,18%	0,89%	

Bibliografia

[1] V.F. Buchwald, H. Wivel, "Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancien Iron Object", in *Materials Characterization*, v. 40, pp. 73-96, 1998

[2] E. Blakeloch, M. Martinón-Torres, H.A. Veldhuijzen, T. Young, "Slag Inclusions in Iron Objects and the Quest for Provenance: an Experiment and a Case Study", in *Journal of Archaeological Science*, v. 36, pp. 1745–1757, 2009

[3] M.F. Charlton, E. Blakelock, M. Martinón-Torres, T. Young, "Investigating the Production Provenance of Iron Artifacts with Multivariate Methods", in *Journal of Archaeological Science*, v. 39, pp. 2280-2293, 2012

[4] S. Leroy, *Circulation au moyen age des materiaux ferreux issus des pyrenees ariegeoises et de la Lombardie. Apport du couplage des analyses en elements traces et multivariees*, tesi di dottorato, Matériaux. Université Technologique Belfort-Montbéliard, 2010

[5] E. Bérard C. Pecheyran, C. Verna, V. Toureille, A. Williams, P. Dilliman, "Examination of Small Slag Inclusion (<30µm) in Italian Medieval Armour by LA-ICP-MS for Provenance Study", 2018

[6] M. Baldin, *Il Castello di Andraz e le miniere del Fursil: un itinerario storico culturale nelle Dolomiti*, Venezia, Marsilio, 1997

[7] H.G. Brack, "Steel and Toolmaking Strategies and Techniques Before 1870"**,** v. 6, Liberty, Pennywheel Press, 2008

[8] A. Jouttijärvi, O. Voss, "The Oldest Iron Smelting Furnaces in Denmark", in *The Archaeo-Metallurgy of Iron*, pp. 55-64, Praga, 2011

[9] A. Williams, *The Knight and the Blast Furnace: History of Warfare*, v. 12, 2003, cap. 1.1: *The Earliest Iron-Making*

[10] *Ibd*., cap. 4.4: *The Eclipse of an Industry – Italian Armour after 1510*

[11] *Ibd*., cap. 8.2: *Hardening Armour*

[12] B. G. Awty, “The Development and Dissemination of the Walloon Method of Ironworking”, in *Technology and Culture*, v. 48, pp. 783-803, 2007

[13] B. Barbioli, “Metodi di produzione, peso e costo di un’armatura a Brescia nella metà del XVI secolo”, in *Armi Antiche*, pp. 17-30, 2016

[14] M. Gener, “Metallographic Study of some 17th and 18th C. European Sword (Rapier) Blades”, in *Archaeometallurgy in Europe: 2nd International Conference*, pp. 282-293, 2007

[15] F. Salvemini, F. Grazzi, S. Peetermans, M. Gener, E.H. Lehmann, M. Zoppi, “Characterization of European Sword Blades through Neutron Imagin Techniques”, in *The European Physical Journal Plus*, pp. 129-202, 2014

[16] A. Oddy, “Gilding through the ages”, in *Gold Bulletin*, v. 14, pp. 75-79, 1981

[17] L.V. Borrelli, *La fucina di Vulcano*, Roma, Viella, 2014

[18] K. Anheuser, “The Practice and Characterization of Historic Fire Gilding Techniques”, in *Archaeotechnology*, pp. 58-62, 1997

[19] A. Williams, “The Gilding of Armour”, in *Gold Bulletin*, v. 10, pp. 115-117, 1977

[20] G. Dondi, *La fatica del bello*, Oxford, Archaeopress, 2011

[21] L.G. Boccia, *Armi bianche italiane*, Firenze, Centro Di della Edifimi, pp. 342-344 (schede 145-164) e pp. 346-347 (schede 170-178)**,** 1975

[22] C. De Vita. *Armi bianche dal Medioevo all'età moderna*, Firenze, Centro Di della Edifimi, tav. 9**,** 1983

[23] Catalogo del Metropolitan Museum of Arts di New York
https://www.metmuseum.org/art/collection/search/22366

[24] G. Luparia, *Tecniche di fabbricazione e caratteristiche metallurgiche di armi di epoca rinascimentale*, tesi di laurea triennale, Politecnico di Torino, 2018

[25] P. Matteis, G. Scavino, M. Merlo, “Metallurgical Analisis of Two Renaissance Swords”, in *Il museo Marzoli e le armi lombarde: convegno internazionale di studi*, 2018

[26] M. Örkmez, *Historical Meallurgy for Sword*, stage report, Politecnico di Torino, 2018

[27] I. Azoulay, E. Conforto, P. Refait, C. Rémazeilles, “Study of Ferrous Corrosion Products on Iron Archaeological Objects by Electron Backscattered Diffraction (EBSD)”, in *Applied physics A*, v. 110, pp. 379-388, 2012

[28] A. Fedrico F. Grazzi, A. Williams, T. Panzner, K. Lefmann, P. E. Lindelof, L. Jørgensen, P. Pentz, A. Scherillo, F. Porcher, M. Strobl, “Extraction of Archaeological Information from

Metallic Artefacts: a Neutron Diffraction Study on Viking Swords", in *Journal of Archaeological Science: Reports*, v. 12, pp. 425-436, 2017

[29] G. Tonelli, M. Faccoli, R. Gotti, R. Roberti, G. Cornacchia, "Historical and Metallurgical Characterization of a "Falchion" Sword Manufactured in Caino (Brescia, Italy) in the Early 17th Century A.D.", in *The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 8, pp. 2233-2249, 2016

[30] C. Mapelli, W. Nicodemi, R.F. Riva, "Microstructural Investigation on a Medieval Sword Produced in 12th Century A.D.", in *ISIJ International*, v. 47, pp. 1050-1057, 2007

[31] G. Cornacchia, M. Faccoli, R. Roberti, "Metallurgical Investigation of a Steel Miner's Chisel from Ponte Val Gabbia III Site", in *The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 67, pp. 260-271, 2014

[32] P. Fajfar, J. Medveda, G. Klančnika, T. Lazarb, M. Nečemerc, P. Mrvara, "Characterization of a Messer: the Late-Medieval Single-Edged Sword of Central Europe", in *Materials Characterization*, v. 86, pp. 232-241, 2013