

ANALIZA CHIMICĂ PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ ȘI PRIN MICROSCOPIE OPTICĂ A UNOR OGLINZI ANTICE

MARIUS BELC, ANA NOCIVIN, DAN IONESCU

Probele propuse spre studiu în această lucrare reprezintă două oglinzi romane – plăci de bronz, bine lustruite, utilizate cu această destinație. Probele provin din epoca romană de ocupație a Daciei Pontice – Dobrogea de astăzi – fapt demonstrat de locul descoperirii acestora, alături de o multitudine de alte obiecte metalice și ceramice provenind din acea perioadă (aproximativ secolele II-III e. n.). Cele două probe alese pentru studiu au fost supuse inițial unei analize chimice prin metoda de spectrometrie de emisie optică. Datele acestei analize sunt redată în tabelul 1 după cum urmează:

Tabelul 1. Rezultatele analizei chimice efectuate pe cele două probe corespunzătoare celor două oglinzi romane.

Inventar	1621	12859
Proba nr.	1	2
Cu	64.82	39.43
Sn	>16.5	>16.5
Pb	<0.0045	>1.13
Fe	0,37	0.046
Ni	0.099	0.078
Mn.	0.0019	<0.0009
Al	0.019	0.013
Zn	0.0045	<0.0045
P	0.014	>0.11
Sb	0.0067	0.24

În etapa a doua a acestui studiu, cele două probe au fost supuse unei analize de microscopie optică în vederea identificării naturii fazelor și constituenților prezenți.

Conform rezultatelor analizei chimice cât și imaginilor de microscopie optică prezentate se pot trage următoarele concluzii referitoare la natura compozițională și structurală a fazelor prezente:

Proba 1 confirmă, prin imaginile de microscopie optică, o structură monofazică de soluție solidă α de Sn în Cu, caracterizată prin grăunți poliedrici, maclați și diferit nuanțați. Granulația este relativ uniformă de aproximativ 50 μm a cărei formă poliedrică atestă faptul că oglinda a fost obținută printr-un proces de deformare plas-

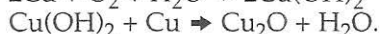
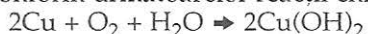
tică la cald.

Procentul de Sn de 16% depășește cu mult procentul de maximă solubilitate a Sn în Cu (de aproximativ 6%) deci ar trebui să infirme structura monofazică α de soluție solubilă α . La un asemenea procent de Sn în Cu, bronzul respectiv are o structură în stare turnată formată din soluție solubilă α și entectoid de $(\alpha + \delta)$ – o fază dură și fragilă ce se separă la limita de grăunte. Lipsa entectoidului din structura prezentată în figurile 1 și 2 de microscopia optică, coroborat cu aspectul poliedric al grăunților de soluție solubilă α , demonstrează faptul că oglinda a fost supusă după turnare unei operațiuni de deformare plastică – cel mai probabil prin batere la cald la temperaturi de $300^{\circ} - 400^{\circ} \text{C}$ – urmată de o răcire rapidă, deci practic o călire, probabil în apă rece. Această răcire a împiedicat evident formarea entectoidului, structura rezultând monofazică α suprasaturată.

Proba 2 în comparație cu proba 1 nu a fost supusă unei deformări plastice. Din analiza chimică efectuată se observă faptul că proba 2 are în plus un procent de $\approx 1,13\%$ Pb, element chimic insolubil în Cu, care se separă la limita de grăunte (a se vedea Pb interdendritic de culoare închisă din imaginile de microscopie optică din figurile 3 și 4) făcând dificilă deformarea plastică, dar fluidizând topitura, deci facilitând obținerea direct prin turnare a unei oglinzi cu dimensiunile dorite.

Figurile 3 și 4 indică clar o structură dendritică cu separări evidente de Pb și compuși de Cu_2O .

De altfel, referitor la prezența compusului Cu_2O ca o caracteristică structurală generală a ambelor probe corespunzătoare celor două oglinzi romane este coroziunea foarte accentuată și explicabilă a obiectelor. În atmosferă umedă cuprul, la asemenea grosimi mici cum sunt cele ale oglinzilor, suferă în timp o degradare structurală evidentă conform următoarelor reacții chimice:



Atât rețeaua de fisuri din figurile 1 și 2 cât și coroziunea interdendritică deosebit de avansată din figurile 3 și 4 atestă din plin reacțiile chimice mai sus descrise.

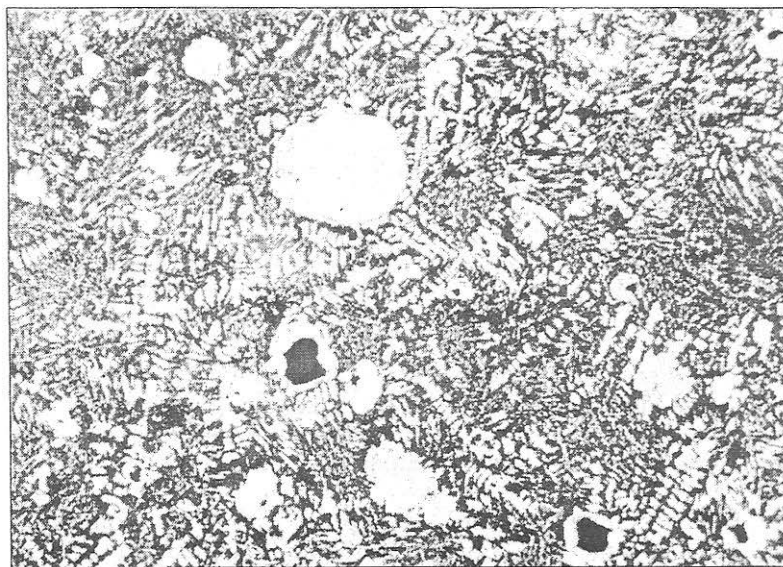


Figura 1. Imagine de microscopie optică (x200) a unei probe din oglinda romană nr. 1; probă neatacată; se observă o coroziune intercristalină avansată.

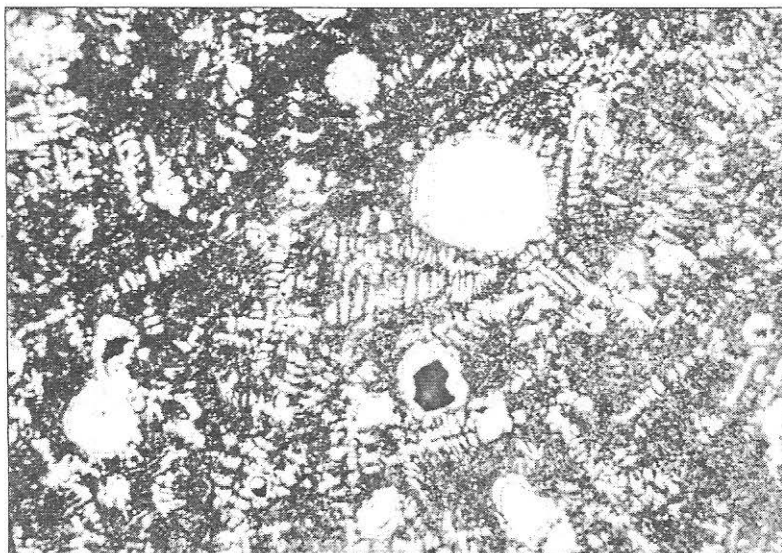


Figura 2. Imagine de microscopie optică (x200) a unei probe din oglinda romană nr. 1; atacată cu clorură ferică; grăunți poliedrici maclați cu coroziune intercristalină avansată; structură monofază α .

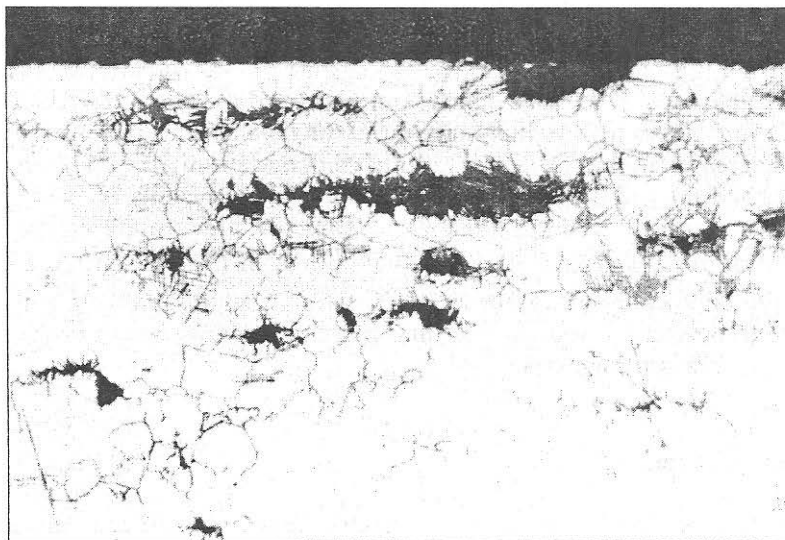


Figura 3. Imagine de microscopie optică (x200) a unei probe din oglinda romană nr. 2; probă neatacată; se observă o structură dendritică de turnare cu o coroziune interdendritică avansată și cu numeroși compuși globulari gri deschis de Cu_2O .



Figura 4. Imagine de microscopie optică (x200) a unei probe din oglinda romană nr. 2; atacată cu clorură ferică; structură dendritică de turnare și compuși globulari de Cu_2O .

Concluzii

Ambele probe prelevate din cele două oglinzi romane au prezentat din punct de vedere chimic aceeași compoziție chimică, cu excepția plumbului prezent într-un procent mai ridicat (de $\approx 1,13\%$) în proba 2.

Deși chimic probele sunt asemănătoare, structural ele diferă datorită modalității diferite de prelucrare a acestora: oglinda numărul 1 s-a obținut prin turnare și batere la cald cu răcirea ulterioară a acesteia, în timp ce oglinda numărul 2 s-a obținut direct prin turnare la dimensiunile dorite (operație facilitată de prezența Pb în structură care prin fluidizarea topiturii a permis acest lucru). De altfel, dimensional oglinda numărul 2 este mult mai mică ($\varphi \approx 10$ cm) decât oglinda numărul 1 ($\varphi \approx 20$ cm). Concluzia este că pentru oglinzi mici era suficientă simpla turnare a aliajului (dar cu adaos de Pb), în timp ce pentru oglinzi de dimensiuni mai mari se impunea totuși și o operație de deformare plastică suplimentară.

Restaurare, conservare

Dintre toate obiectele arheologice, obiectele metalice sunt cele mai greu abordabile în momentul descoperirii. Adesea culoarea și duritatea lor permit reperarea lor cu ușurință, dar forma, greutatea, dimensiunile sunt totdeauna modificate, de aceea, în prima fază a înregistrării abundă denumiri ca: tijă, placă, vârf, element neidentificat.

Acest „anonimat” al obiectului se datorează procesului de coroziune – ansamblul proceselor fizico-chimice care au loc între metal și mediu, începând cu suprafața me-

talului și care determină revenirea metalului în stare minerală, mai stabilă din punct de vedere termodinamic. Coroziunea este un fenomen spontan și ireversibil.

Pentru a reda obiectului forma inițială este necesar un tratament de curățare – consolidare – lipire – restaurare.

În cazul obiectelor de care ne ocupăm – oglindă – restaurarea și curățarea a fost efectuată prin tratament chimic și mecanic.

Reactivul folosit – etilen diamin tetracetic (EDTA) a permis dizolvarea și modificarea produșilor externi de coroziune, fără a afecta metalul.

Tratamentul mecanic a fost efectuat cu ajutorul unei perii de bronz pentru îndepărtarea compușilor dizolvați.

În cazul EDTA, care este un acid slab formarea cleștilor (agent cu numeroși cationi) este redusă neafectând structura metalului.

Ca și la curățare, la consolidare și lipire ordinea operațiunilor nu este constantă, dar este determinată de starea de conservare a obiectivului și de derularea altor operații.

Consolidarea se efectuează cu ajutorul rășinilor reversibile în soluție (acrilice, vinilice, celulozice). Aceste rășini nu prezintă întotdeauna calități necesare pentru o lipire definitivă. De aceea pentru lipirea definitivă trebuie folosite rășini epoxy (araldit AY 103 sau AW 106).

ANTIQUÉ MIRRORS CHEMICAL ANALYSIS BY OPTIC EMISSION SPECTROMETRY AND OPTIC MICROSCOPY

– Abstract –

According to results given by chemical analysis and optic microscopy images, the following conclusions regarding compositional and structural nature can be issued.

Sample 1 confirms a monophasic frame, characterized by relatively equal grains, obtained by heat plastic deformation.

Sample 2 contains Pb determined by chemical analysis in a percentage of 1.13 %, which makes plastic deformation difficult but permits a fluid melting and facilitates casting the piece at wished dimensions.