

Caratterizzazione microstrutturale di nummi ufficiali e imitativi del V secolo d.C.

C. Canovaro, I. Calliari, S. Gottardello, M. Asolati

La riforma di Costantino del 309 d.C. introdusse il sistema monetario basato sulla moneta d'oro, con la quale coesistevano, però, anche nominali d'argento e in leghe di rame: questi ultimi, denominati nummi, subirono tra la fine del IV e il V secolo d. C. una netta riduzione ponderale in seguito alla quale raggiunsero pesi anche inferiori al grammo. Nel presente lavoro sono stati caratterizzati un gruppo di nummi "bronzei" allo scopo di determinarne la composizione chimica e la struttura metallurgica da correlare alla tecnologia di produzione. Sono state applicate tecniche microscopiche (SEM-EDS) su sezioni metallografiche e spettroscopiche (XRF) su campioni integri. I dati ottenuti con le diverse tecniche evidenziano che le monete in bronzo, con alti tenori di Pb, sono state prodotte per deformazione plastica di tondelli ottenuti per fusione entro matrici refrattarie.

I valori percentuali delle componenti della lega Cu-Sn, con aggiunte di Pb, rientrano nell'intervallo di composizione di monete bronzee tardoantiche di ambito occidentale.

PAROLE CHIAVE:

rame e leghe, caratterizzazione materiali, storia metallurgia, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Tra le emissioni monetarie che compongono la serie romana imperiale quelle che ancora oggi appaiono di più difficile e complesso inquadramento sono quelle prodotte in bronzo durante il V secolo d.C., specie nella seconda metà. Ciò è dovuto, innanzi tutto, alle dimensioni minute dei tondelli monetati e ai pesi di conseguenza molto ridotti rispetto a qualunque altra emissione bronzea imperiale. In queste condizioni anche l'incisione dei conii tende a essere schematizzata, semplificata e meno curata, mentre l'atto della coniazione appare comprensibilmente approssimativo e impreciso, con il risultato che i tipi sono decentrati e incompleti e/o poco definiti, talvolta al punto da sembrare assenti.

Un approccio interdisciplinare all'analisi di tali emissioni permette di risolvere, soprattutto attraverso l'analisi microstrutturale, alcune questioni di carattere generale inerenti i processi produttivi che coinvolgono queste monete, aprendo prospettive nuove per lo studio di questi materiali.

Nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato dall'Ateneo di Padova, il quale si incentra sulla monetazione bronzea prodotta in Occidente durante il V secolo d.C., è stato sviluppato un protocollo d'indagine basato su analisi XRF e SEM-EDS. I risultati ancora parziali di tali indagini possono ora essere confrontati con quelli, da tempo noti in letteratura, di analisi analoghe sistematicamente condotte su nominali, omologhi e coevi, conati nella parte orientale dell'impero romano [1].

MATERIALI E METODI

Lo studio è stato condotto su dieci monete di età tardo romana; nel presente lavoro sono illustrati i risultati relativi a un AE3 coniato per Arcadio/Onorio/Teodosio II a Roma, databile al 404-408

(RIC, X, nn. 1271-1283; campione C9), e a un AE3 battuto per Maggioriano a Ravenna tra il 457 e il 461 (RIC, X, n. 2621; campione C26). Inoltre, sono presentati i risultati delle analisi condot-



FIG. 1 Foto del dritto e del rovescio dei nummi analizzati, con evidenziata la linea di campionatura.

Photos of the obverse and reverse of nummi analyzed, in red the sampled section.

C. Canovaro, I. Calliari, S. Gottardello
Dip. di Processi chimici per l'Ingegneria, Università di Padova,
Via Marzolo 9, Padova

M. Asolati
Dip. di Archeologia, Università di Padova,
Piazza Capitaniato 7, Padova

te su una imitazione di produzione occidentale, probabilmente italiana, cronologicamente collocabile forse nell'ambito della seconda metà del V secolo d.C. (campione C54). Quest'ultima è stata presa in considerazione per verificare se le produzioni imitative impiegassero tecniche e materiali simili a quelli usati nelle zecche ufficiali.

Tutti i campioni sono stati sottoposti, inizialmente, ad indagini con spettrometria XRF (KeveX 770, anodo secondario di Gd, tensione di accelerazione di 55 kV e corrente di 1 mA).

Successivamente, sono state preparate delle sezioni metallografiche per l'osservazione al microscopio ottico (Leica DM 100) ed elettronico a scansione (Leica Cambridge Stereoscan 440) corredato di un sistema per microanalisi EDS (EDAX Philips). Le analisi con gli elettroni retrodiffusi sono state effettuate con un valore di tensione pari a 25 kV, corrente di 250 pA e distanza di lavoro di 22 mm. L'analisi semiquantitativa degli elementi è soggetta a correzione ZAF.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In tabella 1 sono riportate le composizioni chimiche dei tre campioni, riferiti al bulk (b) e alla superficie (s) determinati tramite analisi XRF e EDS.

I valori ottenuti tramite analisi XRF non rientrano nell'intervallo di composizione di monete bronzee tardoantiche [1] e, da un punto di vista metallurgico, non possono essere accettati in quanto la lega risulterebbe estremamente fragile, poco lavorabile e soggetta ad usura.

Inoltre, il confronto diretto dei risultati XRF con i risultati SEM-EDAX conferma che le analisi di fluorescenza X non sono assimilabili all'effettiva composizione interna dei campioni.

Le differenze possono essere, quindi, spiegate tenendo conto dello spessore interessato dalle analisi XRF, stimabile tra 50 e i 100 μm .

La conferma dell'ipotesi di una disomogeneità tra la superficie e il bulk si è avuta osservando in dettaglio le sezioni metallografiche ed effettuando dei profili di linea con EDAX sulla sezione di uno dei campioni studiati (campione C3, coniato sotto Onorio) e non descritti nel presente studio (Fig 2). [2].

Dal grafico e dalla micrografia al SEM, riportati in figura 2, si ha conferma che lo strato esterno, nel caso specifico di circa 100 micron di spessore, ha una composizione diversa dal bulk sottostante e si caratterizza per tenori elevati di piombo e stagno e presenza di ossigeno. Questo arricchimento in Pb e Sn può essere imputato ad un processo di corrosione per effetto dell'interazione con il terreno prima del ritrovamento. Il piombo e lo stagno, metalli meno nobili del rame, vengono selettivamente rimossi dalla lega e diffondono verso l'esterno, causando un fenomeno di arricchimento superficiale. Nei primi strati del bordo si formano, quindi, delle patine di composti a base di piombo e stagno. Lo spessore e il tipo di corrosione dipendono dalla microstruttura delle lega e dalle proprietà chimico-fisiche dell'ambiente dove le monete sono state conservate [3, 4].

Si ritiene, pertanto, di considerare attendibili i dati di composizione ottenuti con SEM-EDS sulle sezioni e riportati in tabella 1. Questi valori indicano che i campioni sono costituiti da una lega bronzea Cu-Sn, con elevate percentuali di piombo.

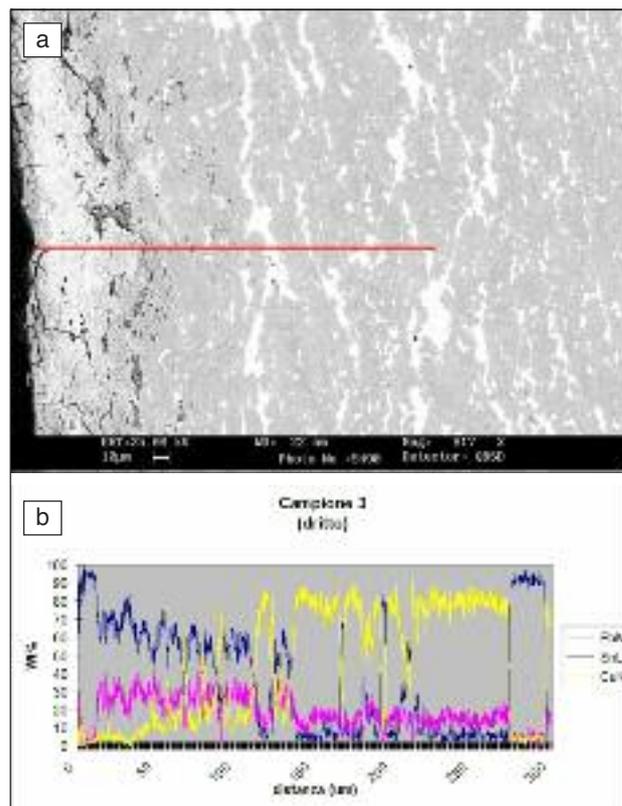


FIG. 2 a) Immagine al SEM (800X) e b) profilo di composizione del campione C3.

a) SEM image (800X) of C3's cross section and b) EDS compositional profile.

L'osservazione metallografica ha evidenziato una struttura costituita da fase alfa con piccole percentuali di fase delta, e piombo non disciolto.

Le percentuali elevate di piombo potrebbero derivare dal fatto che questo elemento, oltre ad essere un metallo più economico dello stagno [5], ha la proprietà di abbassare il punto di fusione del rame e permette una migliore colata del fuso [6]; ma tenori di piombo così elevati rendono la lega non adatta alla deformazione plastica.

La scelta di utilizzare tale composizione si potrebbe spiegare con la necessità di avere un tipo di lega molto fluida che potesse riempire le cavità di stampi in terracotta, più o meno complessi, a seconda che i tondelli fossero ottenuti sottoforma di globuletti, singoli o collegati tra loro, o di barre segmentate [7, 8, 9].

Un confronto con analisi di monete bronzee di V secolo [1, 10, 11] evidenzia che i valori ottenuti per i campioni in esame ricadono nell'intervallo di distribuzione delle concentrazioni tipiche delle monete di produzione occidentale, in antitesi con i valori per la lega bronzea orientale (Fig 3).

Un parametro considerato discriminante [1] è la presenza di tenori di stagno maggiori del 5%, al contrario di quanto attestato in ambito orientale.

L'osservazione al microscopio ottico e SEM delle sezioni metal-

	C9		C26		C54	
	XRF (s)	EDS (b)	XRF (s)	EDS (b)	XRF (s)	EDS (b)
Cu	62,1	74,2	57,4	70,7	38,7	75,7
Sn	4,5	7,7	4,7	6,8	7,2	5,2
Pb	33,4	18,1	37,9	22,5	54,1	19,1

TAB. 1

Composizione (Wt%) dei campioni analizzati.

Composition (Wt%) of samples b=bulk, s=surface.

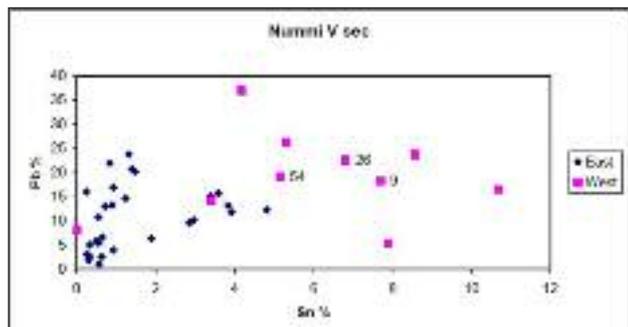


FIG. 3 *Rappresentazione della distribuzione dei campioni di produzione orientale (◆) e dei campioni in esame (■), in base al rapporto tra le percentuali di Sn e di Pb rilevate con analisi SEM-EDAX.*

Distribution of Eastern coins (◆) and samples analyzed (■), according to the relationship between Sn e Pb detected by SEM-EDS.

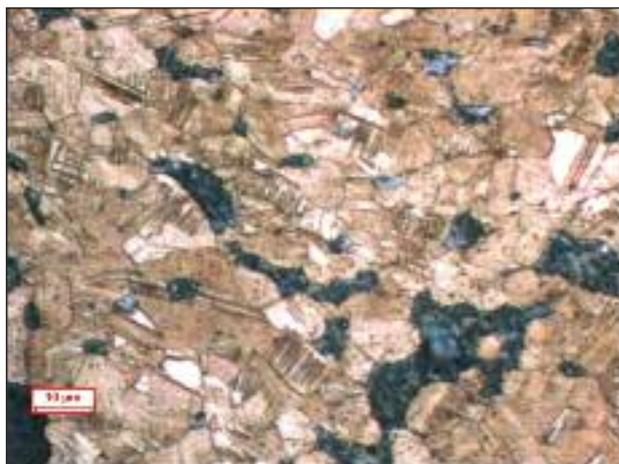


FIG. 6 *Micrografia del C26 (M.O., FeCl3). C26 M.O. Micrograph, after etching with FeCl3.*



FIG. 4 *Micrografia del C9 (M.O., FeCl3). C9 M.O. Micrograph, after etching with FeCl3.*

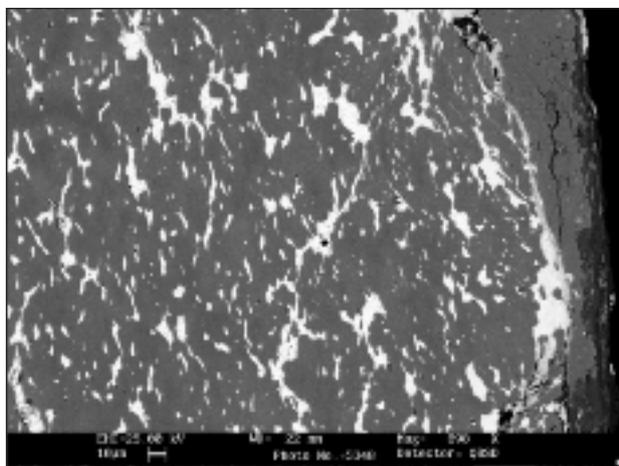


FIG. 7 *Micrografia del C26 (SEM-BSE.). BSE image of C26.*

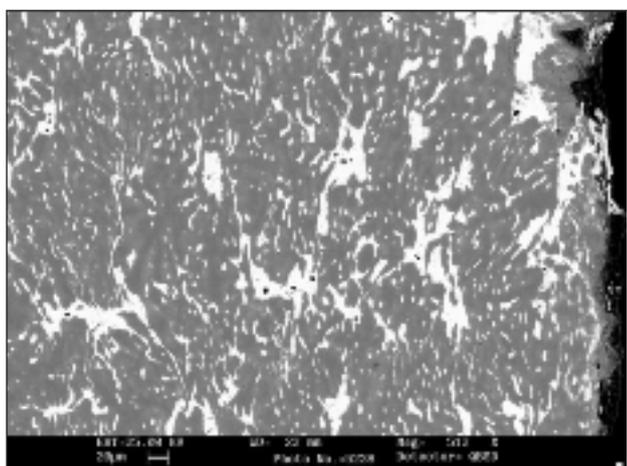


FIG. 5 *Micrografia del C9 (SEM-BSE.). BSE image of C9.*

lografiche ha consentito di evidenziare struttura e morfologia di tre campioni.

Per quanto riguarda le analisi microstrutturali, il campione C9 presenta, all'osservazione con il microscopio ottico, grani non

ben definiti, allungati, testimonianza di una avvenuta deformazione (Fig 4); si nota, inoltre, la presenza di linee di incrudimento, dovute ad un aumento dello sforzo necessario ad incrementare la deformazione.

Nell'immagine ottenuta con gli elettroni retrodiffusi (Fig 5), si ha conferma che il piombo, non essendo solubile in fase solida nel rame, si concentra in aree, anche molto estese, la cui disposizione, inoltre, rispecchia una direzione preferenziale parallela alle facce della moneta. Questa microstruttura indica che il tonello è stato deformato plasticamente in modo non spinto.

Nel campione C26 sono presenti grani poligonali, anche se non sempre ben definiti, e, al loro interno, linee di incrudimento molto accentuate, memoria di una lavorazione a freddo del tonello (Fig 6). La spiccata direzionalità e la forma allungata del piombo suggeriscono anche qui l'ipotesi di una lavorazione per deformazione (battitura), ma non spinta (Fig 7).

In C54 l'attacco con ammonio persolfato ha permesso di evidenziare l'esistenza di grani poligonali e di alcuni geminati; queste strutture sono la conferma di una deformazione plastica per battitura, come precedentemente detto, e di un successivo trattamento di ricottura (Fig 8).

Il piombo all'interno della lega si è disposto in maniera non omogenea, negli spazi interdendritici (Fig 9).



FIG. 8 *Micrografia del C54 (M.O., ammonio persolfato).*
C54 M.O. Micrograph, after etching with ammonium persulfate.

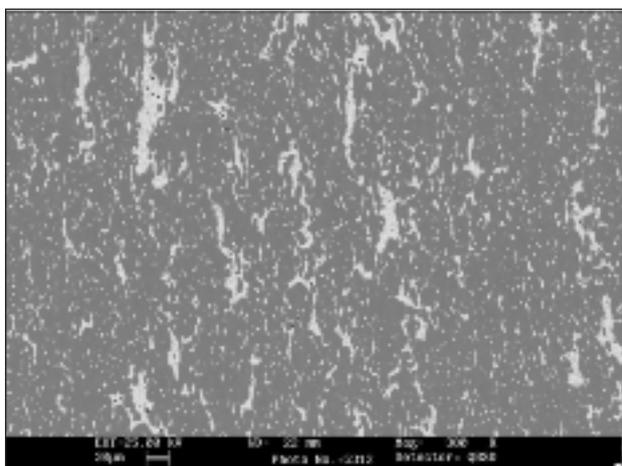


FIG. 9 *Micrografia del C54 (SEM-BSE).*
BSE image of C54.

CONCLUSIONI

L'analisi qualitativa e quantitativa SEM-EDS, effettuata sulle sezioni lucide dei tre campioni, evidenzia l'impiego di una lega binaria Cu-Sn, con alti tenori di piombo (20% circa), compatibile con quella di altri esemplari compresi nella nostra indagine [2]; i valori, inoltre, sono comparabili con la composizione chimica media di esemplari bronzei di fabbrica occidentale riconducibili alle fasi finali del IV secolo, indagati con metodi distruttivi da Lallemand J. (1965) e Mattingly H. (1946) [10, 11].

La percentuale di stagno, superiore al 5%, si rivela essere fattore discriminante per l'individuazione delle produzioni occidentali, secondo quanto peraltro ipotizzato in studi recenti condotti da King D. M. et al. (1992) [1] i quali dimostrano come per la coniazione delle coeve monete orientali fossero impiegate, al contrario, leghe prive di stagno o con bassissime percentuali di questo metallo.

Le osservazioni al microscopio ottico, unite allo studio delle micrografie effettuate con il SEM evidenziano strutture all'apparenza diverse, ma che rivelano, invece, lavorazioni e, quindi, tecnologie produttive molto simili, se non identiche, nei tre casi considerati, compreso dunque anche l'esemplare imitativo.

La microstruttura dei campioni analizzati è compatibile con l'ipotesi che i tondelli fossero ricavati per solidificazione in

stampo [8] e successivamente martellati per portarli allo spessore desiderato; la deformazione plastica cui era soggetto il tondello non poteva essere troppo spinta, poiché il particolare tipo di lega Cu-Sn, ricca in piombo, diveniva fragile e soggetto a rottura. Dopo la fase di riduzione di spessore, il tondello era riscaldato e coniato.

Il processo di martellatura è testimoniato dall'appiattimento dei grani, che non sono sempre ben definiti e poligonali, ma rispecchiano una fase dendritica precedente, memoria di un processo di fusione, e dalla disposizione del piombo, non solubile nella matrice, presente con spiccata direzionalità parallela ai bordi.

Dall'osservazione della struttura, dunque, si deduce una lavorazione che prevede una riduzione di spessore di massimo 2-3 volte, vista la tipologia di lega, ma dato che esistono moltissime variabili (tipo di lega, spessore del globuletto iniziale, eventuale temperatura di riscaldamento, durata del trattamento...) non è possibile precisare eventuali altre lavorazioni e, soprattutto, riuscire a specificare se i tondelli iniziali derivassero da fusioni entro matrici con impronte multiple collegate da codoli o entro forme per barre segmentate.

Le eventuali linee di incrudimento che si trovano sui campioni in esame, non indicano necessariamente che il tondello non sia stato sottoposto a un riscaldamento prima della fase di conio, ma, in base alle osservazioni fatte finora, si possono formulare due ipotesi: o non è stata raggiunta la temperatura sufficiente per il recupero e ricristallizzazione completi, oppure che il tondello non è stato sottoposto al riscaldamento per il tempo necessario affinché questo avvenisse.

Ulteriore testimonianza della scarsa lavorazione del metallo post fusione e della mancanza della fase di omogeneizzazione è la presenza di zone di microsegregazione.

L'utilizzo di una tecnica non distruttiva (XRF) per l'analisi di monete, non soggette ad alcun tipo di trattamento, non ha fornito, in questo caso di studio, i risultati sperati; infatti, i dati ottenuti non riflettono la reale composizione interna dei campioni, ma solo quella dei primi strati superficiali del materiale, che non sono rappresentativi del bulk.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. E. King, D. M. Metcalf, J. P. Northover, "Copper-based alloy of the Vth century. A comparison of Carthage under Vandalic rule, with other mints", RN, 1992, p. 54-76.
- [2] M. Asolati, I. Calliari, C. Canovaro, F. Grazi, A. Scherillo, "Il nummo coniato nel V secolo d.C.: caratterizzazione con tecniche metallografiche e diffrattometriche", 33° Convegno Nazionale AIM, Brescia (2010), c.s.
- [3] I. Calliari, M. Magrini, A. Zambon, P. Guerriero, R. Martini, "Microstructural and Compositional Characterization of Roman Coins", X-Ray Spect. 28, 1999 p.86-90.
- [4] I. Calliari, M. Magrini, R. Martini, "Characterization of Republican and Imperial Roman Coins", in Science Technology for Cultural Heritage, 7 (2), 1998, pp. 81-89.
- [5] R. F. Tylecote, "A History of Metallurgy", 2nd Edition, Institute of Materials, London, 1992.
- [6] M. Leoni, "Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opera d'arte. Corrosione e conservazione dei manufatti metallici", Opus Libri, Firenze, 1984.
- [7] A. Finetti, "Numismatica e tecnologia", La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1987.
- [8] G. Velenis, "A Mint in the Ancient Agora of Thessaloniki", in Charakter. Aphieroma ste Manto Oikonomidou, Atene, 1996, pp.187-193.
- [9] M. Peter, "Augusta Raurica. L'officina romana per la produzione di falsi", in Bollettino di Numismatica 18-19, Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, 1992.
- [10] J. Lallemand, "Lierre: bronzes de Constantin I à Arcadius-Honorius", EN, 1965, pp. 49-87.
- [11] H. Mattingly, "The Bermondsey hoard", NC, 1946, pp. 167-173.

Abstract

Microstructural characterization of official and imitative nummi of Vth century A.D.

Keywords: Metallography, coins, copper and bronze.

Metallography is an important tool that provides useful data on the fabrication technology, thermo-mechanical history of the object and on the nature of alloy employed.

This research is part of a project aimed at reinforcing numismatic classification and description with chemical and microstructural investigations.

In this paper the attention has been focused on three bronze coins: two Roman nummi struck under Arcadius/Honorius/Theodosius II in Rome (RIC, X, nn. 1271-1283, sample C9) and under Majorian in Ravenna (RIC, X, n. 2621, sample C26); the results of analyses on an italic imitation issued during the second half of V century AD are also presented, in order to evaluate possible connections between official and unofficial coins.

The composition has been determined by XRF (KeveX 770) equipped with a secondary target of Gd. The spectrometer operated at the following conditions: 55 kV, 1.00 mA.

The microstructure of coins was investigated on metallographic cross-sections by light microscopy (Leica DM 100) and by SEM (Leica Cambridge Stereoscan 440) and analysed using the X-ray micro-analysis EDS (EDAX Philips) coupled to SEM.

The EDS compositional profile is also obtained on the same coins to determine the element distribution and the concentration profile from the surface to the bulk. For EDS compositional profile the SEM operated at 25 kV. The semi-quantitative determination of element concentration was carried out standardless with the ZAF correction.

In Tab.1 the bulk (b) and the surface (s) compositions (Wt%), determined with EDS and XRF, are reported. The disagreement between XRF and SEM results are due to the different surface and bulk composition [2]. The high amount of Pb on the surface layer can be attributed to its preferential migration on the surface. The thickness and morphology of corrosion depend on chemical and physical properties of environment where coin was buried; then the values obtained by SEM on the bulk (reported in tab 1) are reliable and show that specimens consist of a bronze alloy Cu-Sn with high rates of Pb.

The content of Sn, shown in fig. 3, higher of 5%, identifies a western production [1, 10, 11], in contrast with what happens in the eastern mints. The micrographs show large grains flattened, evidence of the original cast microstructure with dendritic segregation; some slip lines were detected, confirming the plastic deformation (Fig 4, Fig 6, Fig 8).

In Fig 5, 7, 9 BSE images show the directional preference of Pb.

These characteristics can be attributed to identical production technologies for all the samples: the hypothesis is that the flans were obtained for solidification in the mold and then hammered to the desired thickness.

Next, the plastic deformation could not be too strong because the Cu-Sn alloy with an high amount of Pb is too brittle for further deformation.

After being reduced in thickness, the flan was heated and coined. The process of hammering is evidenced by the shape of the grains that are not defined and polygonal but reflect a previous dendritic phase, which shows a fusion process. The presence of microsegregation zones shows the low working on metal surface after the melting process. XRF technique, instead, has not delivered the expected results in this work; in fact, the obtained data do not reflect the true composition of the sample but only the surface's layer composition of material.