## Indagini non distruttive

Applicazione dei Raggi X







## Fasi dell'indagine

- Ispezione: per es. per mezzo di radiazione elettromagnetica
- Valutazione: confronto con un modello

#### Manufatto



Rivelatore

0000

Sorgente



### Diagnostica: tipologie d'indagine

> NON DISTRUTTIVE

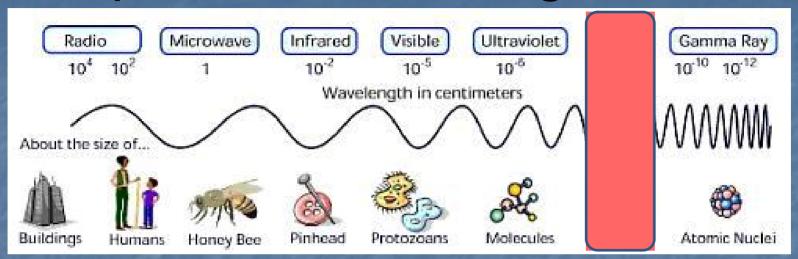
L'oggetto NON subisce alcun tipo d'alterazione durante l'analisi > NON INVASIVE

Si opera su campioni rappresentativi, di piccolissima quantità, prelevati dall'opera

### Esempi di analisi ND

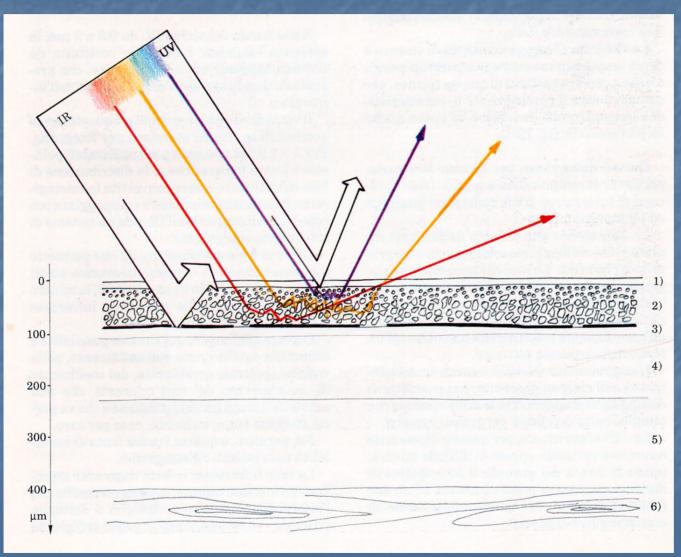
- Tecniche fotografiche speciali
- Riflettografia IR
- Radiografia
- Fluorescenza X
- Tomografia
- Gammagrafia
- Termografia
- Olografia
- Ultrasuoni

## Spettro Elettromagnetico



| Region      | Wavelength<br>(Angstroms)         | Wavelength<br>(centimeters)                 | Frequency<br>(Hz)                          | Energy<br>(eV)      |
|-------------|-----------------------------------|---|--|---------------------|
| Radio       | > 109                             | > 10  | < 3 x 10 <sup>9</sup>                      | < 10 <sup>-5</sup>  |
| Microwave   | 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>6</sup> | 10 - 0.01                                   | 3 x 10 <sup>9</sup> - 3 x 10 <sup>12</sup> | 10-5 - 0.01         |
| Infrared    | 10 <sup>6</sup> - 7000            | 0.01 - 7 x 10 <sup>-5</sup>                 | $3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$    | 0.01 - 2            |
| Visible     | 7000 - 4000                       | 7 x 10 <sup>-5</sup> - 4 x 10 <sup>-5</sup> | $4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$  | 2 - 3               |
| Ultraviolet | 4000 - 10                         | 4 x 10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-7</sup>     | $7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$    | 3 - 10 <sup>3</sup> |
|             |                                   |   |  |                     |
| Gamma Rays  | < 0.1                             | < 10 <sup>-9</sup>                          | > 3 x 10 <sup>19</sup>                     | > 10 <sup>5</sup>   |

# Informazioni rilevabili per mezzo di radiazione ottica (UV,VIS,IR)



100 μm max

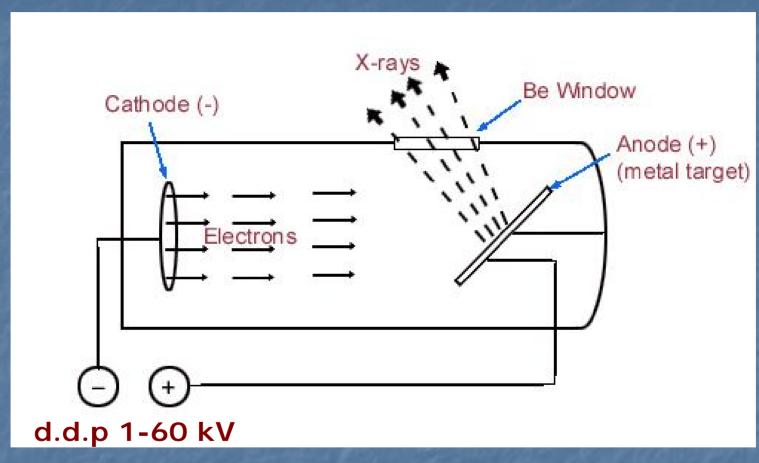
# Analisi non distruttiva che impiega radiazione X

Radiografia

Tomografia

Fluorescenza

### Produzione di RX

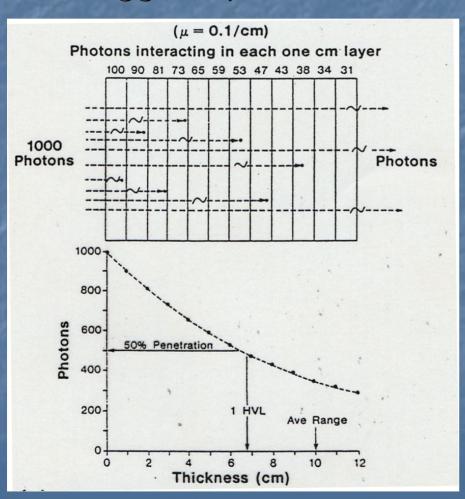


Corrente: Qualche centinaio di µA

### RADIOGRAFIA

#### Legge di penetrazione dei RX:





- I : Intensità della radiazione incidente
- Intensità della radiazione trasmessa
- x : Spessore del campione
- $\mu$ : Coefficiente di assorbimento caratteristico del materiale

Penetrazione di diversi centimetri

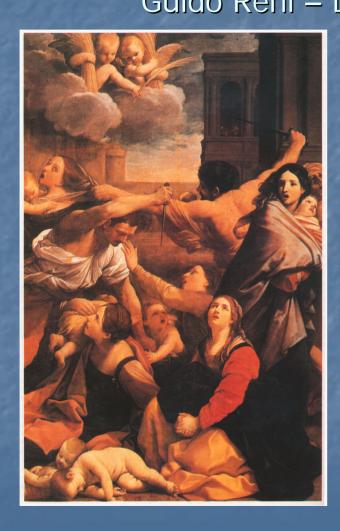
# Applicazioni (radiografia)

- Dipinti
- Bronzi
- Manufatti lignei e ceramici
- Mummie
- Pergamene
- Francobolli e cartone

# Informazione sui *DIPINTI* (radiografia)

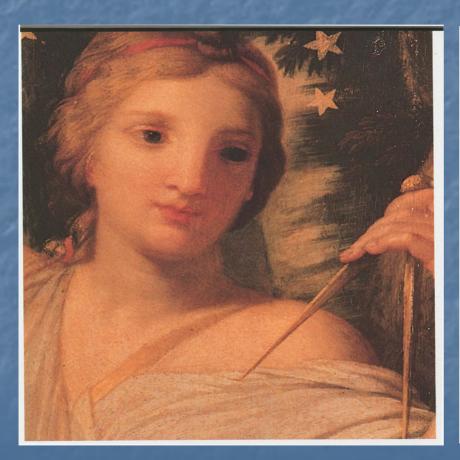
- Convalida autenticità
- Individuazione di pentimenti e sovrapposizioni
- Analisi del supporto (tela, legno)
- Analisi dell'imprimitura
- Analisi della pellicola pittorica
- Analisi dello stato di conservazione
- Restauri precedenti
- Tecnica dell'artista

### Pentimenti Guido Reni – La Strage degli Innocenti





### Pentimenti Le Sueur – musa Urania (particolare)





### Restauri precedenti – pentimenti

Raffaello – Madonna dell'Impannata





#### Analisi sfondo

Raffaello - Madonna del Cardellino





### Analisi dei pigmenti Leonardo Da Vinci – La Gioconda





## Assorbimento RX di vari pigmenti

| Colore                          | Denominazione Commerciale                   | Assorbimento ai Raggi |
|---------------------------------|---|-----------------------|
| Bianco                          | Bianco d'argento                            | molto alto            |
|                                 | Bianco di piombo                            | molto alto            |
|                                 | Bianco di zinco                             | alto                  |
| 5141100                         | Bianco di China                             | alto                  |
|                                 | Bianco di calce                             | medio                 |
|                                 | Giallo di cromo:                            | molto alto            |
|                                 | chiaro, scuro, arancio<br>Giallo di cadmio: | morto arto            |
|                                 | chiaro, medio, scuro, arancio               | alto                  |
|                                 | Giallo di zinco                             | alto                  |
|                                 | Giallo aurora                               | alto                  |
| Giallo e Ar <mark>anc</mark> io | Ocra gialla, Terra di Siena<br>naturale     | medio-alto            |
|                                 | Giallo di Napoli                            | molto alto            |
|                                 | Massicott                                   | molto alto            |
|                                 | Giallo di Marte                             | medio                 |
|                                 | Lacca gialla di guado                       | basso                 |
|                                 | Rosso di Saturno o minio                    | molto alto            |
|                                 | Vermiglione o cinabro                       | molto alto            |
|                                 | Rosso di Venezia                            | medio                 |
| Rosso                           | Lacca di carminio                           | basso                 |
|                                 | Lacca di garanza                            | basso                 |
|                                 | Ocra rossa                                  | medio-alto            |
|                                 | Bruno di Firenze                            | alto                  |
|                                 | Bruno di Marte                              | medio                 |
|                                 | Bruno di Prussia                            | médio                 |
| Bruno                           | Seppia                                      | basso                 |
|                                 | Bistro, fuliggine                           | basso                 |
|                                 | Bitume, asfalto<br>Terra di Siena bruciata  | basso<br>medio-alto   |
|                                 | Bleu ceruleo                                | alto                  |
|                                 | Bleu di cobalto                             | medio                 |
| Azzurro                         | Oltremare chiaro                            | medio                 |
|                                 | Bleu di Prussia                             | medio-alto            |
|                                 | Indaco                                      | basso                 |
|                                 | Violetto di cobalto                         | medio                 |
| Violetto                        | Violetto di Marte                           | medio-alto            |
|                                 | Violetto minerale                           | medio                 |
|                                 | Verde di Verona                             | alto                  |
|                                 | Verde di cromo                              | medio                 |
| Verde                           | Verde di cobalto                            | alto                  |
|                                 | Lacca verde                                 | basso                 |
|                                 | Nero avorio                                 | medio                 |
|                                 | Nero di ferro                               | medio-alto            |
| Grigio e Nero                   | Nero vite                                   | basso                 |
|                                 | Nero fumo di lampada                        | basso                 |
|                                 | Nero di carbone                             | basso                 |
| Tutti i Colori                  | Acrilici                                    | basso                 |

### Riutilizzo tela Rembrandt – Ritratto di giovane uomo Titus





## Informazione sui *BRONZI* (radiografia)

- Sezioni originarie
- Tasselli originari
- Elementi aggiunti per fusione successiva
- Linee di giunzione
- Saldature
- Chiodi distanziatori
- Attacchi dei canali di colata
- Armature d'anima
- Ribattini, viti
- Inserti, riempimenti di lacune e lesioni con il metallo fuso

## Informazioni sui *MANUFATTI LIGNEI*

(radiografia)

- Integrità del pezzo
- Stato di conservazione del legno
- Individuazione di restauri precedenti
- Analisi dei chiodi

### Radiografia manufatti lignei

Cristo – Chiesa di Santa Maria Assunta

Bagno di Romagna

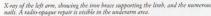
L'analisi preliminare per mezzo dei RX ha rilevato: un notevole danno causato dai tarli, le zone precedentemente restaurate.

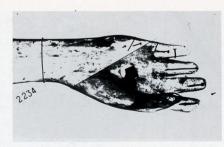
Il braccio è sostenuto da un supporto di ferro. Sono stati inseriti molti chiodi per riparare la rottura tra la spalla e l'ascella, sotto l'ascella è visibile un restauro radiopaco.

Nella mano sono visibili chiodi inseriti in epoca recente. Il pollice è stato rimodellato.









X-ray of the right hand. The woodworm damage is evident, as is the remodelling of the hand, especially the thumb. There are also clear signs of the use of a rasp.

#### Informazioni sulle PERGAMENE

(radiografia)

 Si rivela lo scritto antico sottostante eroso dalla pomice

#### Informazioni sui FRANCOBOLLI

(radiografia)

- Tipo di inchiostro
- Struttura della carta
- Sistema di stampa
- Riconoscimento dei falsi

### Limiti della RADIOGRAFIA

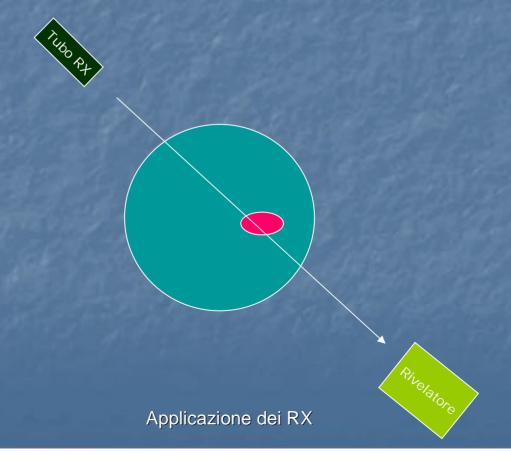
- Mancanza di dettaglio
- Risoluzione limitata

### TOMOGRAFIA

Immagine 3D in grado di fornire informazioni sulla distribuzione di densità all'interno dell'oggetto

### TOMOGRAFIA: Misura

- Un fascio di RX attraversa una sezione dell'oggetto.
- La stessa sezione successivamente viene ruotata di piccoli angoli ed attraversata ancora dagli stessi RX.
- In seguito ad una rotazione di 360° tutta la sezione sarà stata attraversata dai RX.



### TOMOGRAFIA: Teoria

- Il coefficiente di attenuazione lineare μ(ρ, Z, E₀) è una funzione della densità della sezione, del numero atomico dell'elemento componente il campione, e dell'intensità dell'energia del fascio incidente.
- Se la sezione non è omogenea  $\mu = \mu(s)$  varia nei vari punti di essa, essendo s le coordinate spaziali. Lungo la lunghezza L della sezione si ha:

$$g_{L} = \int_{L} \mu(s) ds$$

 Si ricostruisce l'immagine della sezione attraverso la retro-proiezione: dalla misura di g<sub>L</sub> ottenuta lungo la sezione, si determina la funzione μ(s) che, per energie sufficientemente elevate, è legata alla distribuzione di densità del materiale.

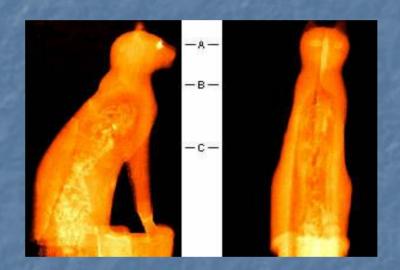
## Tomografia: Applicazioni

- Statue di grandi e piccole dimensioni di bronzo o pietra
- Manufatti lignei e ceramici
- Mummie
- Materiale biologico
- Carta pesta

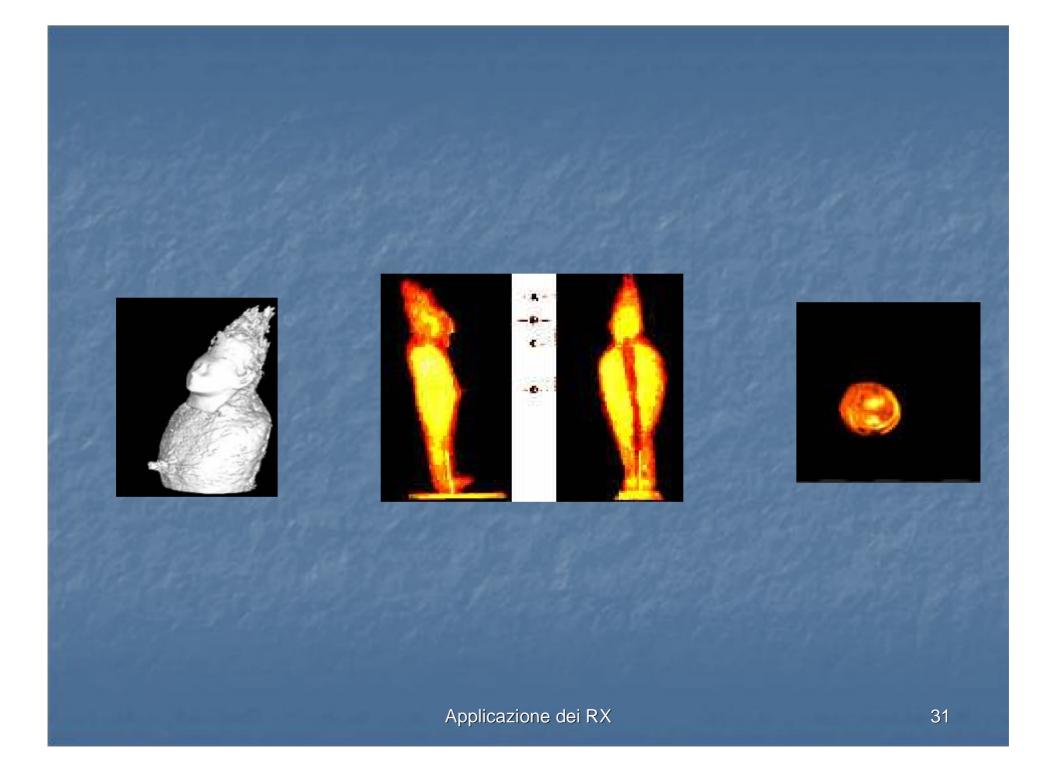
## Tomografia: Informazioni

- Eseguendo le misure per sezioni diverse, si ottiene il profilo esatto dell'oggetto nei toni di grigio o a colori.
- Si può risalire alla sua composizione interna:
  Individuando vuoti, cricche fratture ...
  Spessori di lega nelle varie parti individuazione di zone restaurate









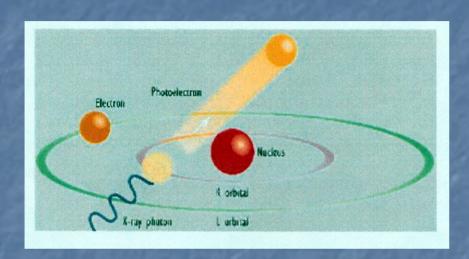
## Tomografia: Caratteristiche

- La qualità dell'immagine dipende:
  - Dalla risoluzione geometrica: 20-30 μm (microtomografo)
    a 1 mm (macrotomografo)
  - ✓ Dalla risoluzione dei contrasti
  - ✓ Dal rumore (incertezza sul segnale registrato)
- L'uso dei RX è inadeguato per spessori:
  - √ >1,5 cm Metalli
  - √ >20 cm Marmo, materiale lapideo

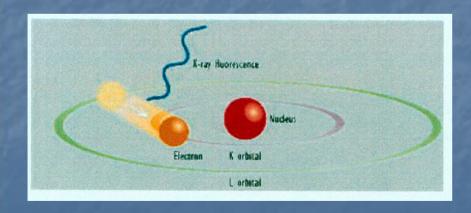
Per spessori superiori si devono usare i raggi γ

### FLUORESCENZA X

(XRF)



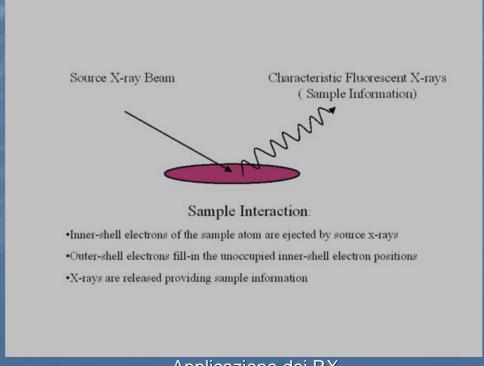
Un fascio di RX che investe un campione, trasferisce una parte della sua energia agli e delle orbite più interne in quantità note e caratteristiche dell'atomo a cui appartengono, producendo l'espulsione di un e (effetto fotoelettrico)



Nell'atomo eccitato si induce una transizione elettronica con conseguente emissione di radiazione RX di energia ed intensità legate all'abbondanza ed al tipo di elemento presente nel campione investito.

### Misure XRF

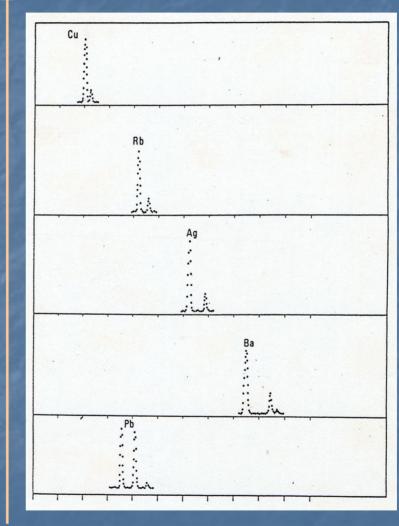
Le misure sono effettuate in tempi dell'ordine di qualche centinaio di secondo, l'informazione ottenuta è relativa ad uno strato superficiale del campione (metalli frazione di qualche mm – legno qualche cm) di area pari alla dimensione del fascio incidente: da qualche mm² (secondo le esigenze si può diminuire tale dimensione) a qualche cm².



## Spettro XRF

Fotoni Emessi

Il risultato dell'indagine è fornito dallo Spettro XRF: diagramma in cui il numero di fotoni X emessi da un determinato elemento è rappresentato in funzione della loro energia.



Energia Fotoni

## APPLICAZIONI (XRF)

#### Analisi di:

- Dipinti
- Manufatti metallici
- Manufatti ceramici
- Smalti

# Informazioni (XRF)

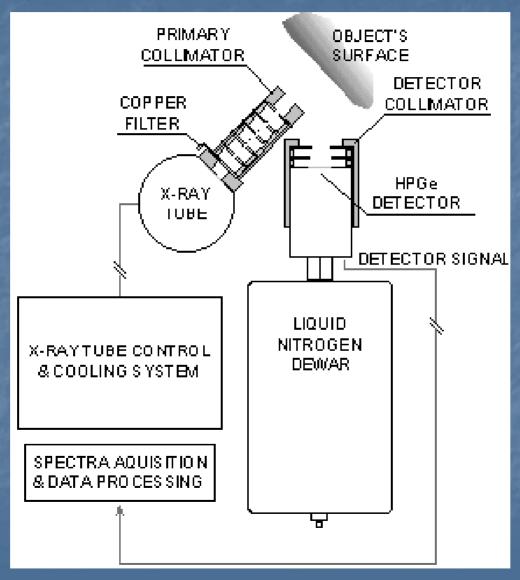
Individuazione qualitativa degli elementi chimici presenti nel campione con percentuali in peso < qualche percento

<u>Determinazione quantitativa</u>, con errore di qualche percento, degli elementi chimici presenti in una lega metallica

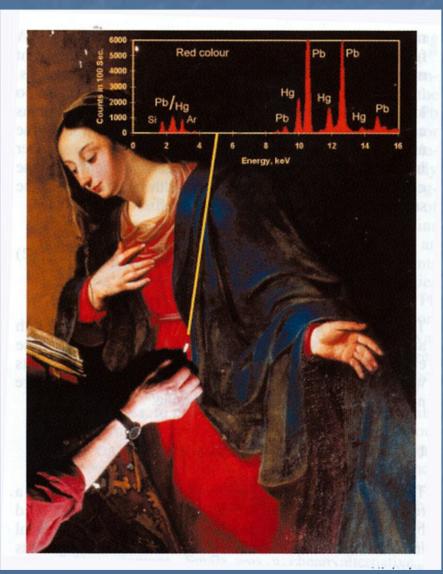
### Apparato strumentale

- Sorgente raggi X (energia ≤ 60 keV)
- Campione
- Rivelatore a semiconduttore Si(Pin) raffreddato per effetto Peltier
- Amplificatore di segnale analogico
- Analizzatore multicanale MCA (convertitore analogico/digitale)
- Sistema di acquisizione ed elaborazione dati

### Schema della strumentazione

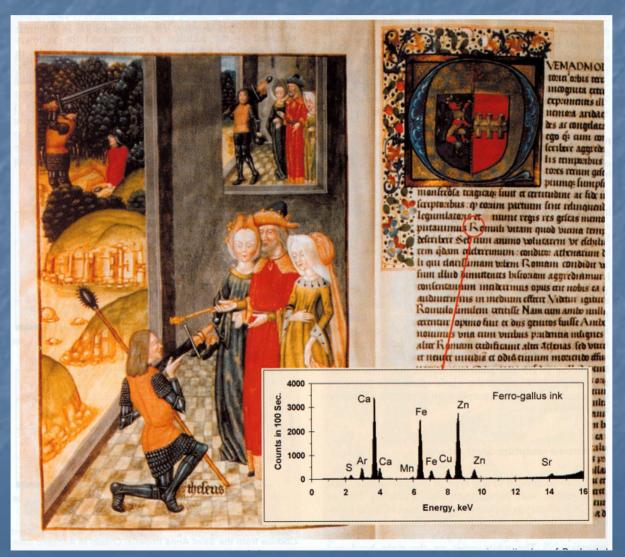


## XRF dipinti Van den Heuvel - Annunciazione

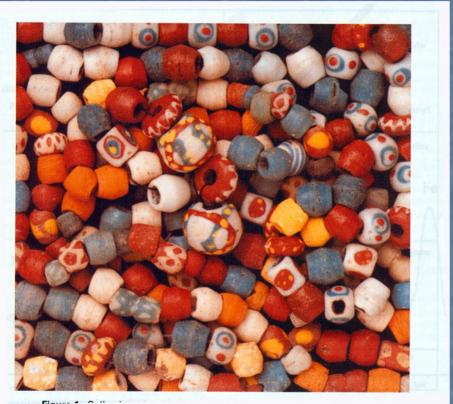


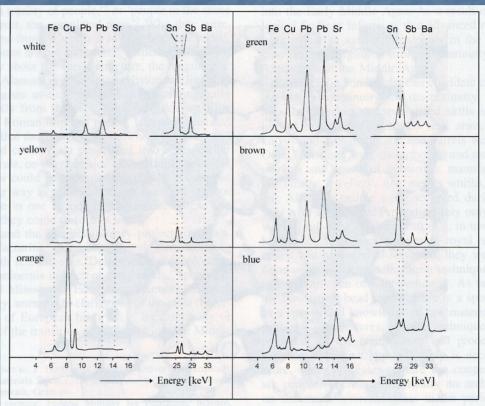
#### XRF inchiostro

Raffaello de Mercatellis - manoscritto n.109



### XRF vetro cimitero Merovingio - perline

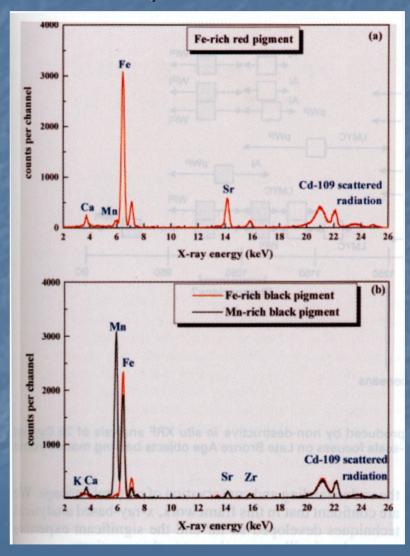




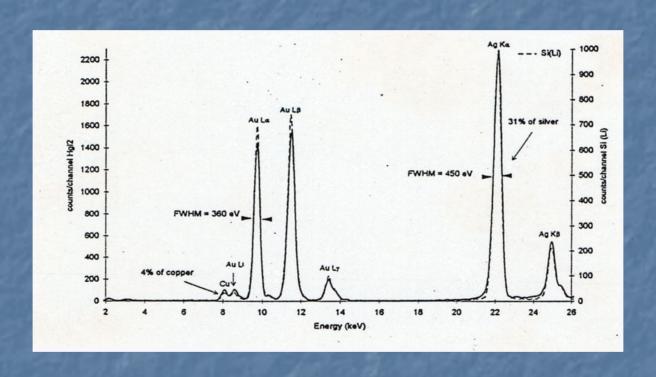
#### XRF terracotta

Museo di Nicosia – terrecotte cipriote





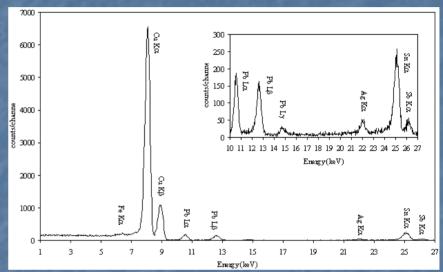
#### XRF oro gioielli etruschi (Collezione Castellani)



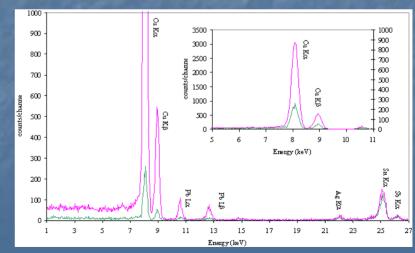
#### XRF bronzo

studio della patina e della lega in vari punti Cellini - Perseo





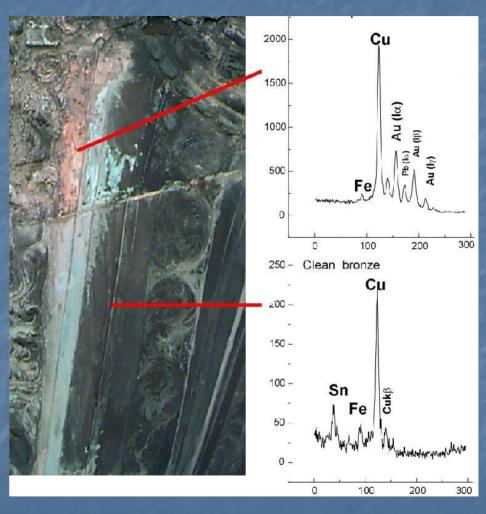
Esempio di influenza della patina sullo spettro.



### XRF bronzo

Giove





# Applicazione recente (XRF)

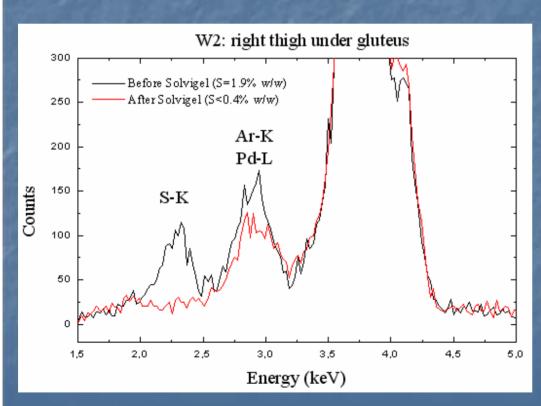
- Materiale lapideo
- Affreschi

#### Informazione

 Analisi quantitativa degli inquinanti S (0.1% min) e Cl

#### XRF marmo prove di pulizia studio dei solfati Michelangelo - David

#### Misura dell'efficacia di un solvente nella rimozione dello Zolfo



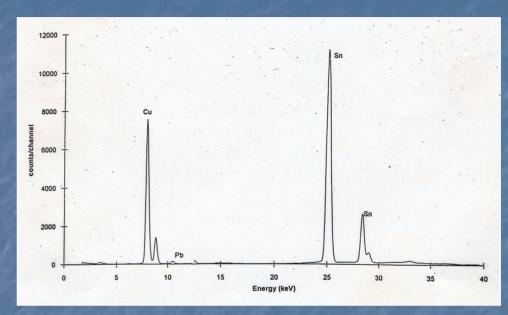


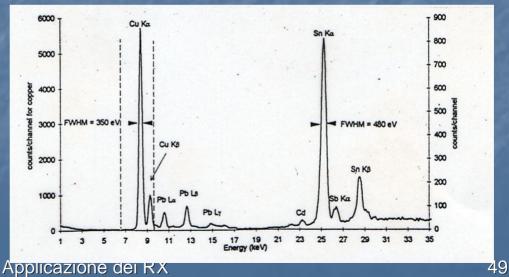
### XRF bronzi

Differenti composizioni della lega

Tipico spettro di un bronzo nuragico (presenza di Pb <1%)

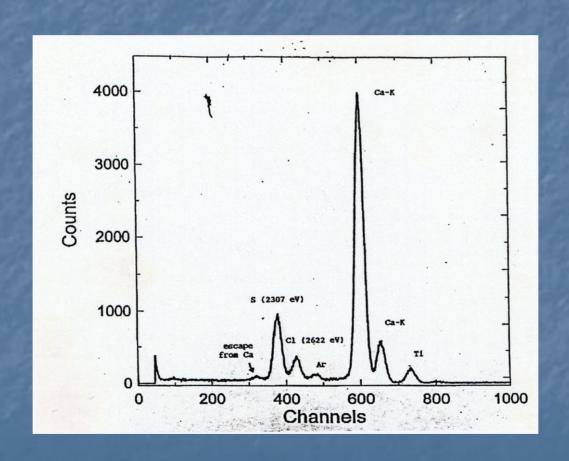
Oggetto di bronzo trovato nell'isola di Vivara (Na)





#### XRF affresco

studio del deposito di S e CI, prodotti degli inquinanti atmosferici



#### Limiti (XRF)

- Non sono individuabili materiali con Z piccolo (elementi organici)
- Non sono individuabili elementi in tracce (frazione di percento)
- Risoluzione del rivelatore (>100 eV)