

# Per una nuova lettura del concetto di adesione e decoesione: aspetti fisico-chimici e meccanici

*Alain Roche*

## Introduzione

La coesione di una pellicola di pittura dipende dalla natura dei costituenti e dall'eterogeneità. Il legante è generalmente costituito da un polimero organico che corrisponde, al di fuori della trasparenza, alla proprietà di elasticità. Per essere più precisi: una pellicola di olio invecchiata si avvicina ad un comportamento viscoelastico come molti polimeri lineari. Dall'altra parte i pigmenti sono delle particelle minerali di natura diverse più o meno grosse con una durezza elevata.

Una pellicola di pittura è dopo essiccazione flessibile. Ma invecchiando perde le caratteristiche iniziali e diventa più friabile e soggetta a rompersi.

## La microstruttura

Uno strato di pittura può contenere pigmenti di natura diversa. Il computo e la misura di ogni tipo di particelle ci permette di ottenere delle curve di distribuzione delle loro misure, fig 1. Per le particelle grigie la misura delle particelle varia tra 8  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$ , ma la curva ci indica che la popolazione di particelle di 35  $\mu\text{m}$  è la più importante. Queste particelle polidisperse sono il risultato di una frantumazione grossolana e l'importante disparità di misura è responsabile di un indebolimento della coesione nelle pitture. Per le particelle nere la misura varia da 1 a 11  $\mu\text{m}$  la distribuzione è molto stretta, la maggioranza dei pigmenti misura circa 6  $\mu\text{m}$ , tali particelle sono monodisperse. In tal caso la coesione viene rinforzata.

La forma e l'orientamento delle particelle svolgono un ruolo importante a livello della coesione della pittura. La maggior parte dei pigmenti ha una forma sferoidale. Dal punto di vista meccanico tale forma non ha un'incidenza particolare. Al contrario le particelle aghiformi (acicolari) o lamellari modificano il comportamento della pellicola. In questo caso vediamo che un bianco di zinco con particelle aghiformi ha un modulo di elasticità ed una resistenza alla rottura più elevati che lo stesso bianco di zinco sferoidale, fig 2.

Un altro fattore importante che interviene a livello della coesione è l'orientamento delle particelle. Le particelle, di qualsiasi forma, hanno sempre una dimensione superiore alle altre. La spalmatura della pittura provoca una forza parallela al piano della pittura che orienta le particelle in un senso preferenziale. Per esempio un bianco di zinco con particelle aghiformi ha una migliore resistenza se la trazione è nel senso delle particelle, fig 3.

L'apparenza di una pittura dipende dalla quantità di pigmenti che contiene, cioè dalla concentrazione volumetrica pigmentale (C V P). Se la CVP ha un ruolo ottico, avrà anche un'influenza meccanica. Nel caso di figura semplice, il modulo di elasticità aumenta con la CVP.

Nel miglior caso quando la struttura è regolare, le proprietà meccaniche sono ottimali. Tuttavia, durante la messa in opera della pittura, vari tipi di difetti possono introdursi nello spessore dello strato. Tali difetti che non si vedono a occhio nudo, non reperibili sulla superficie, prendono importanza su scala microscopica a livello

della microstruttura e delle proprietà. I difetti possono situarsi in qualsiasi strato di pittura. Le loro dimensioni possono variare enormemente. Vediamo in queste microsezioni cavità più o meno importanti in cui si concentrano gli stress ma anche è un luogo dove la reattività chimica è diversa, fig 4.

La spalmatura della pittura allo stato liquido può imprigionare delle microbolle o impurità nella materia che possono danneggiare la resistenza della pellicola, fig. 5. Sono agglomerati, fig 6, anche inclusioni di pigmenti o di carichi di misure importanti che possono essere considerati come difetti. La loro presenza crea localmente una zona dalle diverse proprietà che interferiscono con il resto dello strato. L'insieme di tali parametri micro strutturali ha un ruolo fondamentale sulla resistenza della pellicola. Vedremo in seguito che gli stress si accumulano a livello dei difetti.

## Proprietà meccaniche delle pitture

Una prova di trazione di una pittura composta da una tela di lino, da una preparazione a colla animale e bianco di carbonato di calcio e da una pellicola di pittura a olio ci dà un insieme di dati interessanti. La curva integrale, fig.8, presenta tre parti distinte.

La prima parte rappresenta il comportamento meccanico della pellicola di pittura e della sua preparazione. Quando la macchina esercita una trazione, il strato di pittura e la sua preparazione, più rigida della tela, sono sollecitate per prime e impongono il loro comportamento. L'elasticità della pittura è quindi espressa da questa parte della curva.

Nella seconda parte, la pittura sottomessa ad una forza superiore alla sua resistenza, si rompe per lasciare spazio a crepe. La tela su cui è posta la pellicola, viene a sua volta sollecitata. Avendo una resistenza alla rottura più elevata, essa si deforma senza rompersi.

L'ultima parte della curva rappresenta il comportamento della tela. Lo strato di pittura essendosi fessurato e crepato su tutta la superficie, la sua coesione essendo quasi inesistente, la tela si trova anch'essa sollecitata. Questa parte della curva non è completamente lineare in ragione della struttura della tela. In un primo tempo, la parte concava della curva corrisponde alla deondulazione dei fili. Poi la curva diventa lineare e rappresenta il comportamento elastico del filo teso che caratterizza il modulo di Young della tela. La rottura della tela avviene per defibrillazione a circa 464,44 N. Nelle condizioni sperimentali, cioè 55% UR e 20° C, il modulo di Young della pittura è elevato 1450 Mpa. Fino a 65 N. il comportamento della pittura è elastico. In tale zona tutte le deformazioni sono reversibili

La stessa pittura quando è sottomessa ad una prova di scorrimento, fig.9, (creep) sotto un carico di 45 N che corrisponde al 10% del suo carico di rottura, presenta una curva in due parti. Una deformazione istantanea che corrisponde al comportamento elastico della pittura e una deformazione differita che è rappresentativa di un comportamento viscoso. Quando il carico è ritirato la prova si contrae in due tappe. Una ritrazione istantanea che corrisponde alla deformazione istantanea legata all'elasticità della pittura e una ritrazione differita. Questo fenomeno si chiama recupero (recovery) (creep recovery). La pittura ha un comportamento viscoelastico.

## Distribuzione delle forze in un elemento di pittura.

Ricordiamo che la materialità di una pittura risiede nell'equilibrio delle forze o degli stress. La natura è fatta in tal modo che l'integrità dell'opera dipende dall'equilibrio tra le forze esterne e le forze interne. Sono dette forze esterne, le forze d'interazione che agiscono sull'elemento pittura, come le forze di tensione della pittura sul telaio, il peso della materia e le sollecitazioni climatiche. Le forze di coesione costituiscono le forze interne e si oppongono alle forze esterne che tendono a provocare delle deformazioni del corpo.

Pensiamo ad una sezione piana, virtuale S che separa un piccolo elemento di pittura in due parti distinte perpendicolarmente alla superficie della pittura, fig.10. Queste due parti essendo in contatto in ciascun punto, esercitano l'una sull'altra delle azioni mutue. Se la parte 2 è sollecitata da una forza esterna (trazione, la massa della pittura...), allora su ogni elemento di superficie della parte1, la parte 2 esercita un insieme di forze che si chiameranno forze interne. In un tal sistema di forze, le forze interne ripartite su tutta la sezione possono essere rapportate ad un punto (per es. al centro di gravità della sezione) e in virtù di ciò si ottiene il vettore delle forze interne nella sezione. Tale forza si scompone in una componente normale sul piano della sezione e due componenti tangenziali.

Durante la formazione di una pellicola di pittura la diffusione dei solventi o la reticolazione dell'olio è più rapida nelle zone superiori dello strato pittorico. Questo fenomeno provoca degli stati di asciugatura diversi all'interno della pellicola e forma un gradiente di stress sullo spessore, fig. 11. Se la pellicola non è legata al substrato, le deformazioni che corrispondono ad una ritrazione sono proporzionali agli stress e la pellicola si accartocchia.

La tensione di un tessile su un telaio è una delle prime operazioni effettuate dal pittore. Questo supporto che costituisce l'armatura del dipinto è tirato con una certa forza che definisce "il tensionamento" dell'opera. Per gli altri componenti della pittura, le forze di trazione appaiono al momento dell'asciugatura o della contrazione della pittura. Per semplificare la rappresentazione, la localizzazione della componente generale delle forze di trazione si situa in mezzo allo spessore degli strati e si esercita parallelamente al piano del quadro, fig. 12.

Le forze di taglio (shear) sono originate dalla differenza di elasticità tra due strati sollecitati in trazione e trattenuti da forze di adesione, fig. 13. Tale stress si esercita all'interfaccia tra due strati e si oppone alle forze di adesione

Le forze di sfaldatura (cleavage) che compongono le forze esterne sono perpendicolari al piano del quadro, fig. 14. Essendo trascurabile lo spessore degli strati, le forze agiscono piuttosto sulle interfacce e si oppongono alle componenti normali dell'adesione.

## Concentrazione degli stress in un elemento di pittura

La concentrazione degli stress corrisponde ad un accrescimento locale di questi in un elemento di struttura dovuto ad una variazione o a una discontinuità di sezioni trasversali. Tale variazione può essere legata alla presenza di difetti, buchi, impurità, ecc.

Il grado di concentrazione di stress è caratterizzato da un coefficiente di concentrazione  $\alpha$  che si esprime nel rapporto tra lo stress massimale e lo stress nominale. La concentrazione degli stress dipende dalla natura dei difetti che si classificano in tre categorie:

1. difetti costituiti da particelle meno rigide della pittura,
2. difetti costituiti da particelle più rigide della pittura,
3. difetti costituiti dalle cavità.

I difetti costituiti da particelle meno rigide sono i globuli di olio, o leganti diversi, i prodotti da degradazioni o i plastificanti....Gli stress a livello di tali difetti diminuiscono per raggiungere un minimo. Una fessura che si propaga è arrestata da un tale difetto poiché questo assorbe l'energia di propagazione. Questi difetti non hanno conseguenze dirette sulla perdita di coesione di una pittura, fig. 15.

I difetti costituiti da particelle più rigide sono grani molti grossi, agglomerati, impurità silicee. Gli stress a livello di questi difetti aumentano per raggiungere un massimo. Questo crescendo può comportare un pericolo se gli stress raggiungono il limite di scorrimento del comportamento plastico dei materiali e quindi può provocare la rottura. Le fessure che si propagano sono deviate ma non fermate. Questi difetti hanno una influenza importante sulla coesione e l'adesione inter granulare dello

strato di pittura, fig. 16. Se il difetto è una cavità tipo microbolle, cavitazioni, vuoti... la concentrazione degli stress raggiunge il massimo sul bordo della cavità, sono invece nulle a livello della cavità. La distribuzione degli stress è discontinua; se gli stress massimi vanno oltre il limite di plasticità della pittura, questa scorre e si deteriora. Una fessura è fermata da una cavità; questo difetto rende fragile la pellicola della pittura e può essere la sede di una rottura, fig. 17.

## Formazione di una crepa meccanica

Per ritornare alla resistenza dei materiali, essa dipende non solo dallo stress di rottura delle pellicole di pittura ma anche da altri fattori quali la velocità e la frequenza di applicazione della forza.

La condizione di stabilità all'equilibrio si stende ad ogni costituente della pittura per una temperatura e un'umidità data a un momento ben preciso della sua vita materiale. Questo equilibrio si esprime:

$$\sigma_{\text{film}} < \sigma_{\text{rupt}}$$

Sappiamo che le sollecitazioni esterne: umidità temperatura, tensione, modificano molto velocemente lo stato di equilibrio in seno alla pittura. Se nel corso della risistemazione degli sforzi o stress le condizioni di stabilità d'equilibrio sono rotte, le condizioni di rottura sono le seguenti:

$$\sigma_{\text{film}} > \sigma_{\text{rupt}}$$

I rischi di passaggio dalle condizioni di equilibrio a quelle di rottura dipendono dallo stato di stress in cui la pittura si situa in rapporto alla sua resistenza. Così più la pittura è tesa, più gli stress nei vari strati si avvicinano alla rottura.

L'innescò di una rottura coesiva in un strato pittorico avviene generalmente a livello delle imperfezioni ed è legato alle forze di trazione. L'evoluzione della rottura darà luogo alla formazione di crepe meccaniche.

Abbiamo qui in un piccolo elemento di pittura un difetto dove l'accumulazione degli stress è tale che le condizioni di rottura sono attivate provocando una fessura. La crepa è generata dal fenomeno del recupero (Creep recovery) (recouvrance) che permette la contrazione della materia. Dopo la crepa si propaga in profondità e in lunghezza. La concentrazione degli stress si sposta sempre alla fine della fessura, fig. 18. Il meccanismo di fessurazione di un dipinto può dichiararsi in qualsiasi strato. Quando c'è un difetto a livello della preparazione, la perdita di coesione e la formazione della crepa si sviluppa a partire di questo livello. Quando le condizioni di rottura sono attive la fessura si svolge nello spessore della preparazione. Sotto l'effetto del recupero (Creep recovery) (recouvrance) la fessura si apre progressivamente provocando una deformazione plastica della pellicola superiore che è ancora elastica. L'allungamento di questa pellicola forma una frizione che si manifesta sulla superficie del dipinto con l'apparizione di un solco, caratteristico delle crepe chiuse, fig. 19.

A questo punto l'evoluzione di tali crepe è spesso rapida, appena rilevabile anche se può formare una rete completa di crepe soggiacenti. Questo tipo di crepe è comune ad un certo tipo di pittura-preparazione spessa e fragile, pellicola di pittura poco siccativa e duttile. Al livello della frizione, la sezione è diminuita provocando un incremento degli stress nello strato. Durante l'invecchiamento la pellicola di pittura perde la sua elasticità e la coesione si indebolisce. L'effetto congiunto dei due fenomeni associati alla crescita degli stress, induce la rottura del film per dare nascita a una crepa meccanica aperta, fig. 20.

## Propagazione di una crepa

Una prova di fatica in trazione su un campione permette di seguire l'evoluzione di una fessura nella pittura. La probabilità di propagazione di una crepa in una direzione piuttosto che in un'altra dipende dall'eterogeneità della materia pittorica e dalla distribuzione dei difetti. Seguiamo l'evoluzione di una crepa su un dipinto tradizionale. Il campione invecchiato da 14 anni è composto da una tela di lino media, incollata con una colla animale proteinica. Essa è ricoperta da una preparazione composta da carbonato di calcio e di colla proteinica e da tre strati di pittura a olio, uno strato rosso di ossido di ferro e due strati di verde di ossido di cromo. Il campione è posto nelle morse della macchina di prova. Le forze imposte al campione potrebbero essere una tensione iniziale da 20 daN/m e una sollecitazione di 56 daN/m su più di 80000 cicli, fig. 21.

Ad ogni tappa, la lunghezza della crepa è misurata sulla foto numerica con uno strumento di misura informatica. All'inizio abbiamo solo un piccolo taglio visibile. Ma vediamo che durante i numeri di cicli la crepa si sviluppa e si propaga. Qui abbiamo la nascita di una altra crepa che raggiunge l'altra alla fine dell'esperimento, fig. 22.

L'analisi dello sviluppo della crepa in rapporto ai numeri di cicli dà la curva seguente, fig. 23.

La curva non è lineare e presenta tre zone:

- Fino a 20000 cicli la crepa progredisce lentamente. La pittura ha acquisito in questi 14 anni una maturazione che le conferisce una coesione eccellente ed è capace di resistere alla fatica meccanica imposta.
- A partire da 20000 cicli, la velocità di propagazione della crepa aumenta rapidamente per stabilizzarsi fino a 57000 cicli. La materia sollecitata perde progressivamente le sue proprietà coesive e la crepa si estende.
- Dopo 60000 cicli gli stress si rilassano nella pittura e la velocità di propagazione della crepa diminuisce.

All'inizio, la fessura è appena visibile, ma la sua evoluzione verso una rete di crepe è ineluttabile. È un fenomeno irreversibile.

## Adesione tra due strati; distribuzione delle forze

Le forze di adesione all'interfaccia di due strati possono essere costituite, sia da un agganciamento meccanico quando i materiali sono porosi, sia da forze intermolecolari che provocano un'adesione specifica.

Lo sviluppo di una forza all'interfaccia si oppone alla forza di adesione. Ma la forza all'interfaccia si scompone in una forza di sfaldatura (cleavage) ed una forza di taglio (shear) alle quali si oppone la componente normale e la componente tangenziale (shear) di adesione., fig. 24.

L'integrità dell'opera fa intervenire le componenti delle forze di adesione che si oppongono alle componenti delle forze esterne.

Allora possiamo dire che le condizioni di stabilità dell'equilibrio delle forze tra due strati di pittura per essere solidali è:

$$\sigma_{\text{cliv/cis}} < \sigma_{\text{rupt adh}}$$

Quando le forze di adesione si indeboliscono con il tempo oppure quando certe sollecitazioni comportano un'elevamento di forze di sfaldatura e di taglio, l'equilibrio delle forze è rotto e se le condizioni di rottura sono raggiunte :

$$\sigma_{\text{cliv/cis}} > \sigma_{\text{rupt adh}}$$

La perdita di adesione si manifesta con uno scollamento della materia pittorica nelle zone indebolite dalle imperfezioni della messa in opera.

Adesso facciamo l'analisi del primo caso di rottura adesiva.

Il primo caso è la rottura adesiva conseguente ad una sfaldatura. Prima di tutto abbiamo tra due strati un equilibrio fra le forze di sfaldatura e le forze di adesione. La

rottura coesiva dello strato pittorico induce necessariamente un momento di flessione responsabile del riallineamento delle forze. Questo momento durante la ridistribuzione degli stress è responsabile della crescita delle forze di sfaldatura vicino alla crepa. Se le forze di adesione si sono indebolite col tempo, l'equilibrio delle forze è cambiato e quando le condizioni di rottura sono raggiunte, la perdita di adesione si manifesta all'interfaccia degli strati. Appena le forze di adesione sono libere, lo strato superiore ha tendenza a deformarsi per formare delle scaglie di pittura in forma di "cuvette" (bacino), fig. 25.

Adesso vediamo il caso della rottura adesiva consecutiva ad un taglio. Per illustrare questo caso esaminiamo l'effetto di una dilatazione o di una contrazione di uno strato rispetto a un altro. In un piccolo elemento di pittura prendiamo due punti A e B situati all'interfaccia tra due strati. Le forze di taglio sono in equilibrio con le componenti tangenziali di adesione. Gli effetti di dilatazione o di contrazione fanno apparire un aumento delle forze di taglio ai punti A e B. Secondo l'ampiezza delle forze, i punti A e B si spostano in A' e B'. Se le condizioni di rottura sono raggiunte, la resistenza al taglio all'interfaccia può cedere per lasciar posto ad una rottura adesiva, fig. 26.

La dilatazione o la contrazione, il gonfiamento o il ritiro sono fenomeni promotori di stress di taglio che possono creare rotture adesive. Questo tipo di perdita di adesione comporta nella peggiore delle ipotesi un dispiaccatura che può essere locale o generalizzata e può estendersi a tutti gli strati della pittura.

## Conclusione

L'intervento di consolidamento comincia al momento in cui l'integrità dell'opera corre un pericolo e che i rischi di perdita di materia pittorica sono imminenti. È per questa ragione che la conoscenza delle proprietà meccaniche delle pitture legate a loro degradazione deve essere capita per fare una buona diagnosi. Questo è importante perché tutte le alterazioni non sono reperibili di visu ma possono dedursi da un comportamento.

Di conseguenza, la scelta del consolidante deve essere fatta prendendo in conto tutti i fattori responsabili della degradazione dell'opera. È studiando pure le microstrutture delle pitture alterate che saremo capaci di affinare i gradi di alterazione e adottare dei metodi per consolidare al meglio le zone alterate.

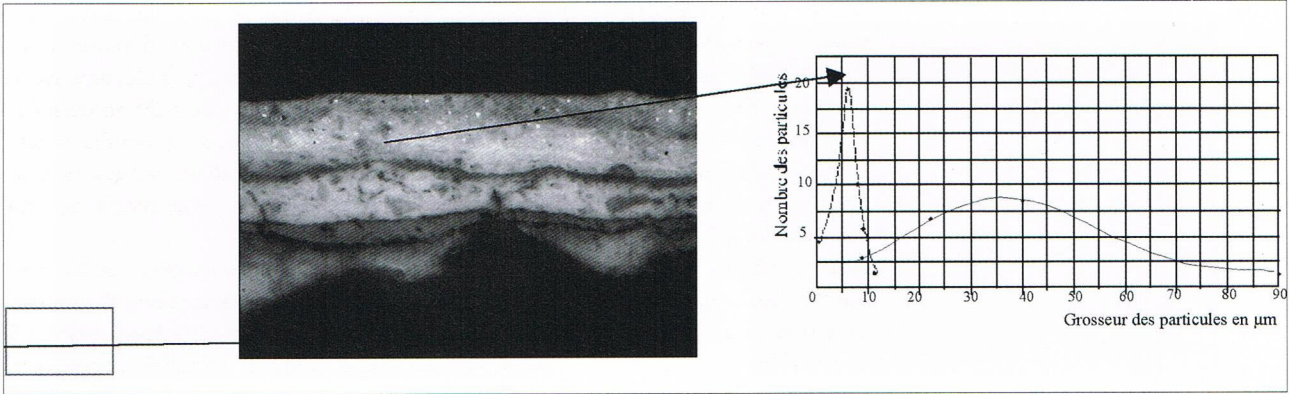


Fig 1. Curve di distribuzione delle particelle.

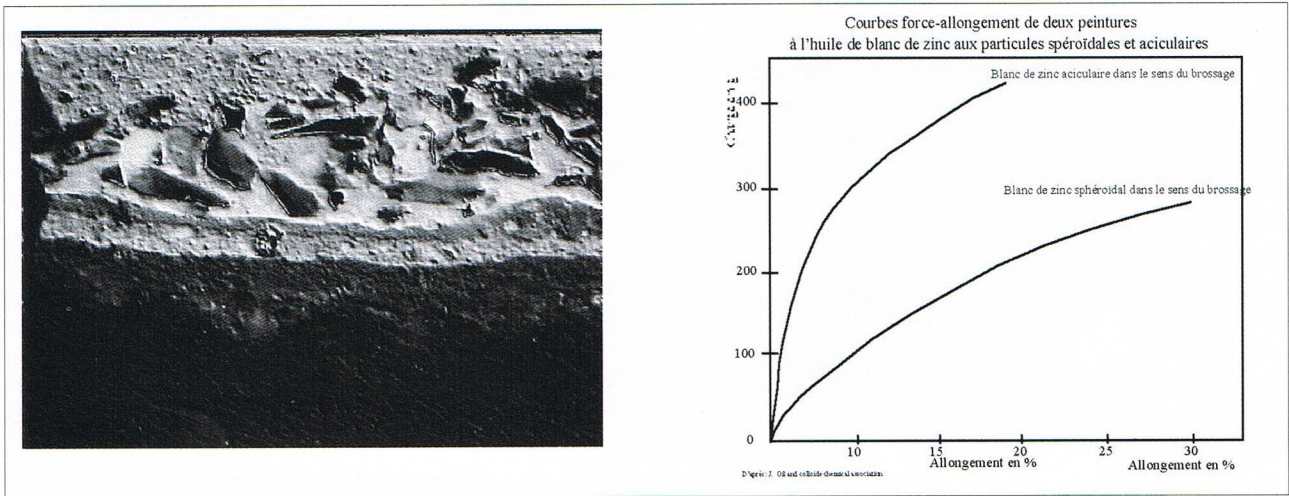


Fig 2. Influenza della forma delle particelle.

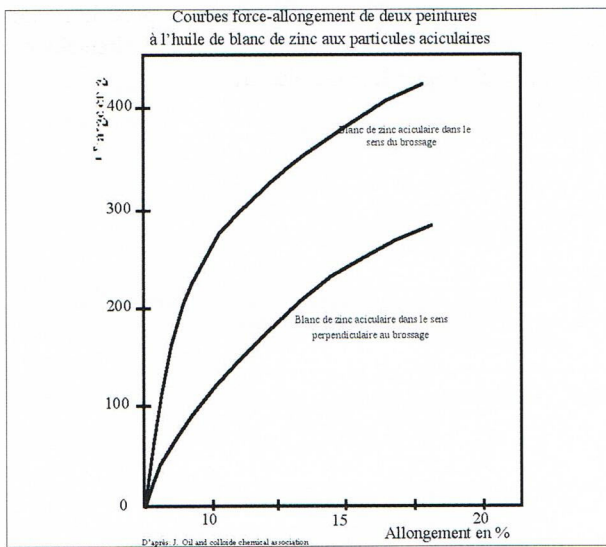


Fig 3. Influenza dell'orientamento delle particelle in rapporto alle forze.

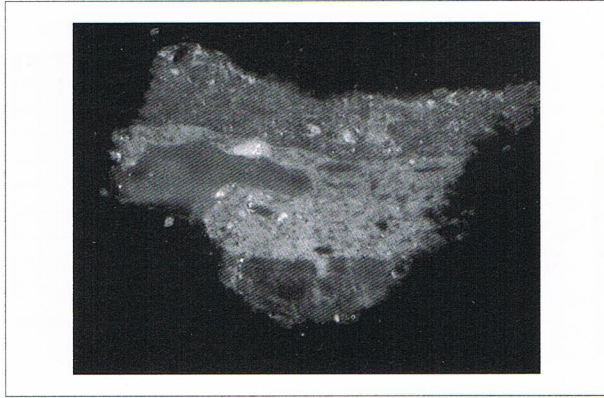


Fig 6. Cavità.



Fig 5. Microbolle.

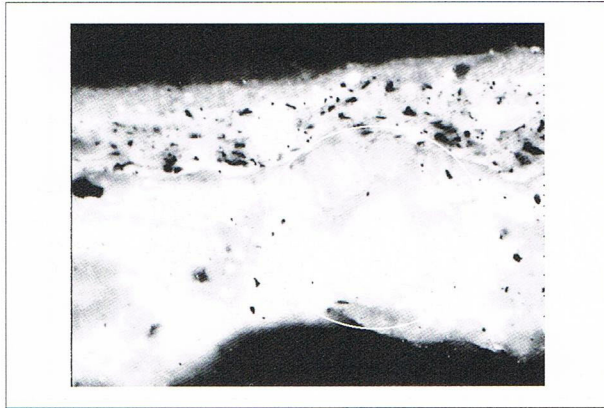


Fig 6. Agglomerati.

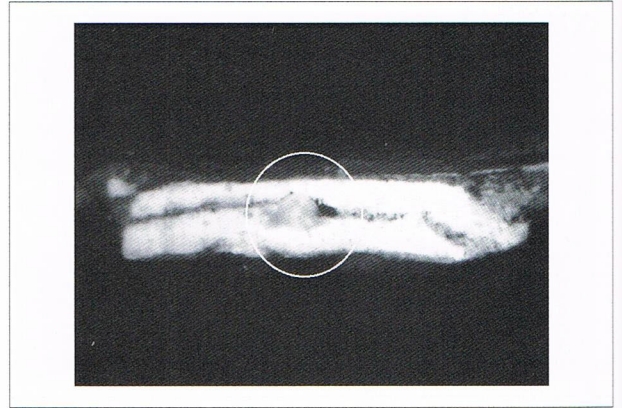


Fig 7. Inclusioni.

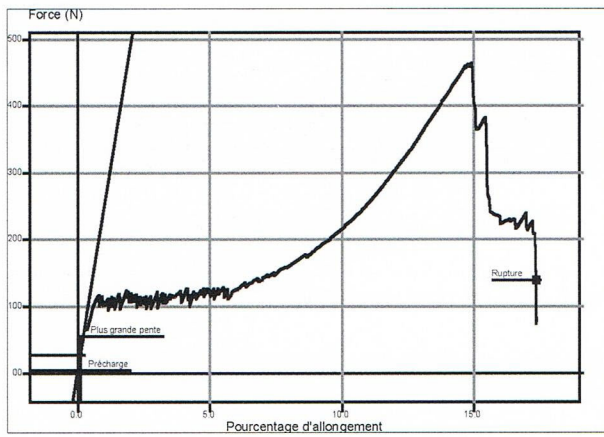


Fig 8. Curva di trazione di una pittura.

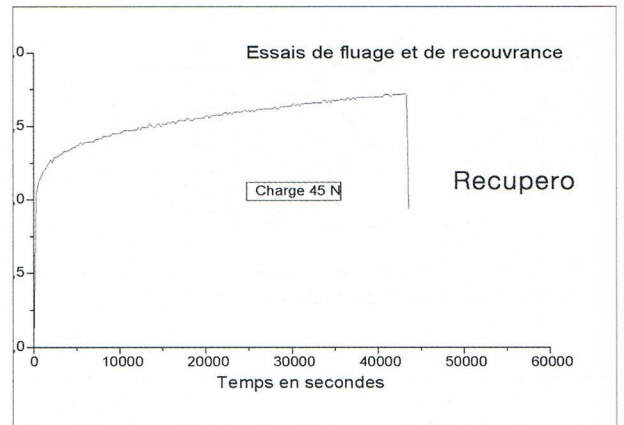


Fig 9. Scorrimento e recupero..



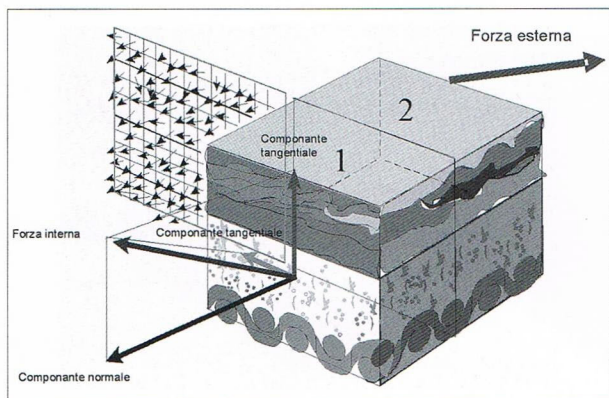


Fig 10. Distribuzione delle forze interne.

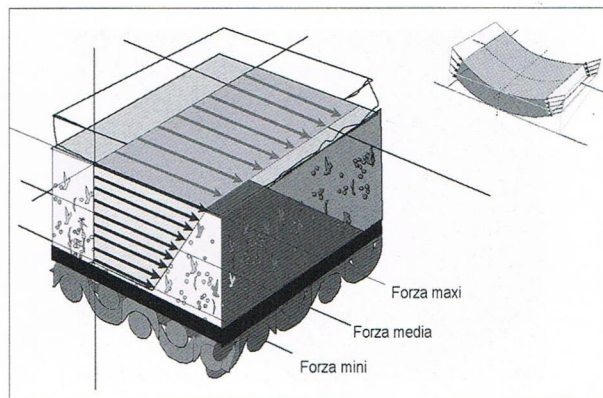


Fig 11. Gradiente di stress sullo spessore.

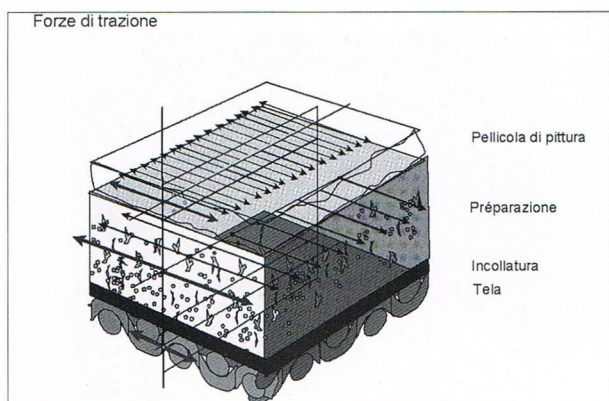


Fig 12-13. Forze di trazione - Forze di taglio.

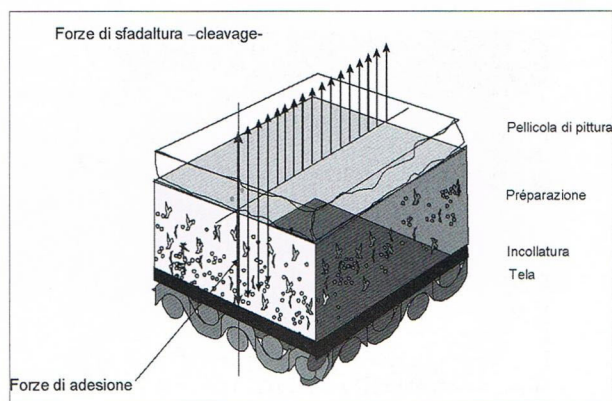


Fig 14. Forze di sfaldatura.

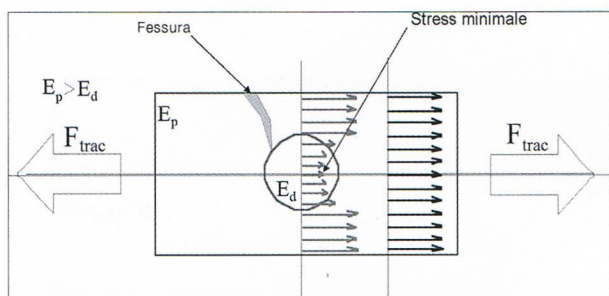


Fig 15. Difetti costituiti da particelle meno rigide della pittura.

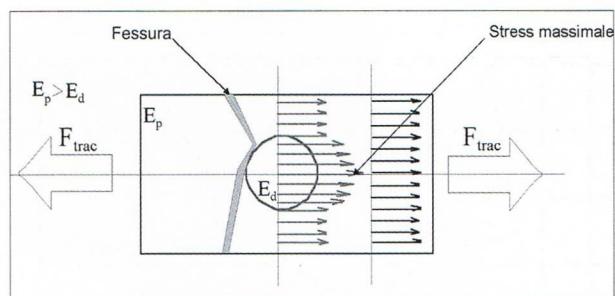


Fig 16. Difetti costituiti da particelle più rigide della pittura.

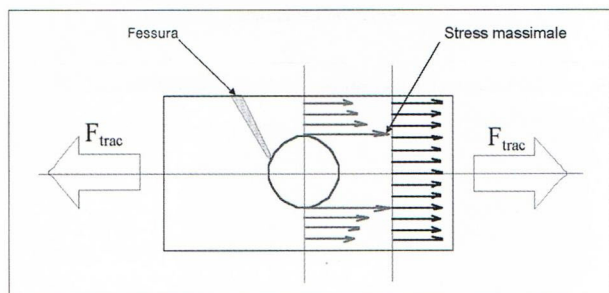


Fig 17. Difetti costituiti dalle cavità.

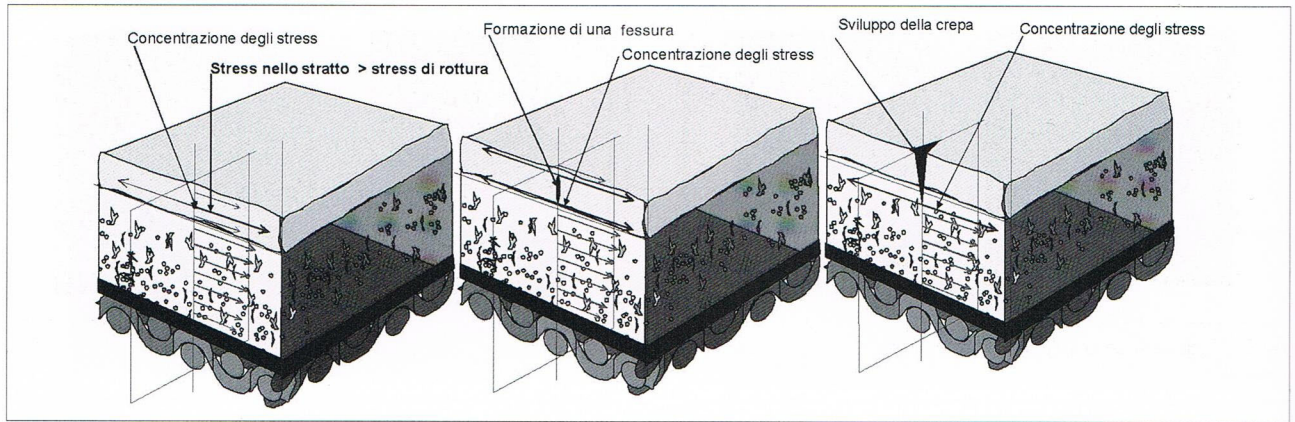


Fig 18. Formazione di crepe meccaniche.

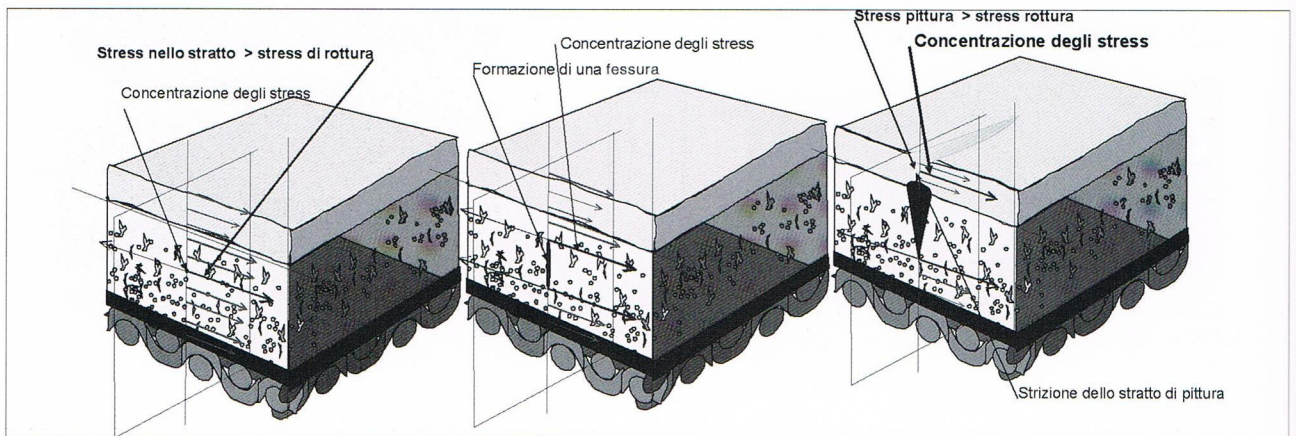


Fig 19. Formazione delle crepe chiuse.

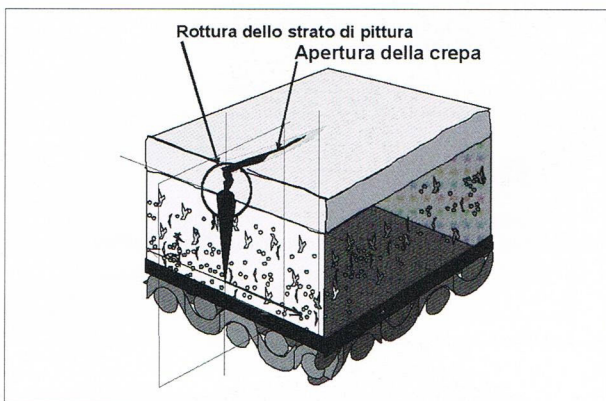


Fig. 20. Apertura di una crepa chiusa.

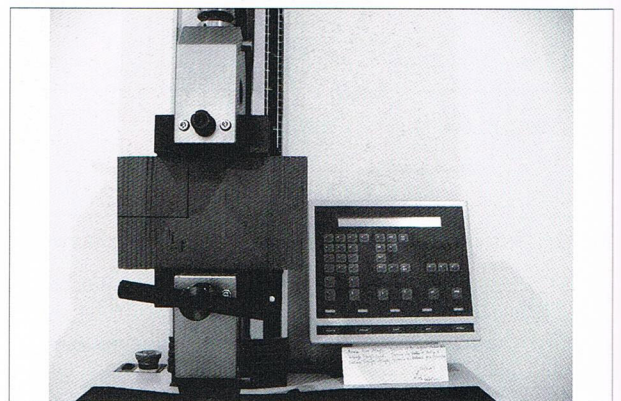


Fig. 21. Dispositivo sperimentale.

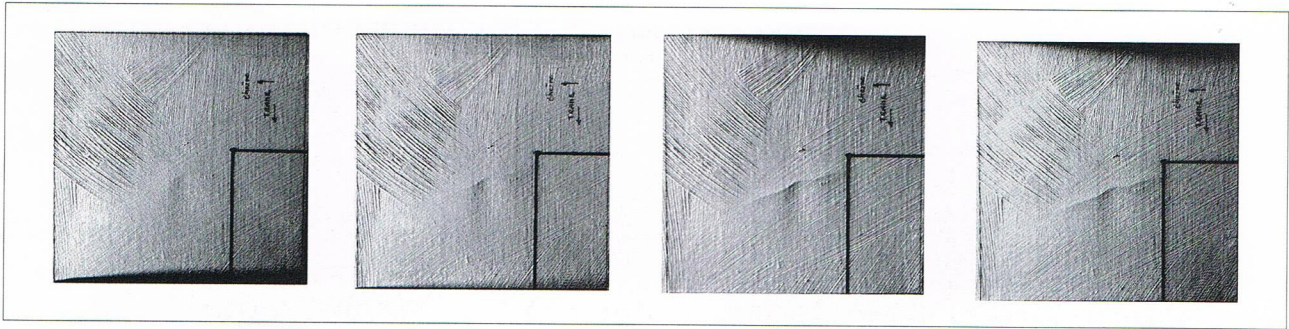


Fig. 22. Sequenza dello sviluppo di una crepa.

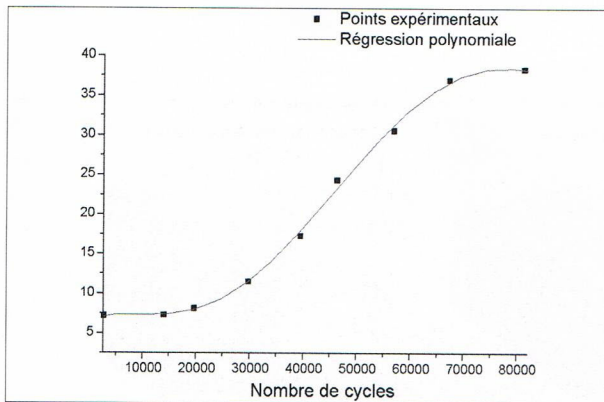


Fig. 23. Curva dello sviluppo di una crepa.

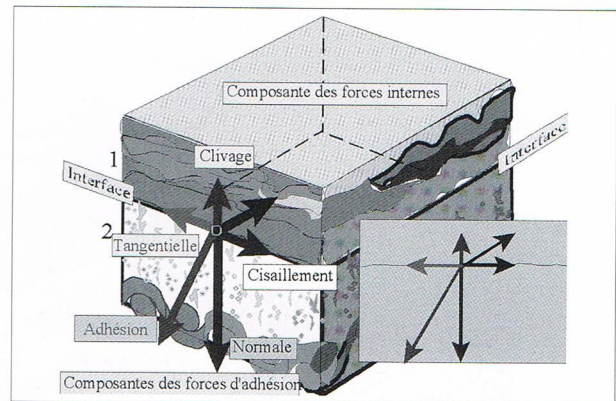


Fig. 24. Distribuzione delle forze.

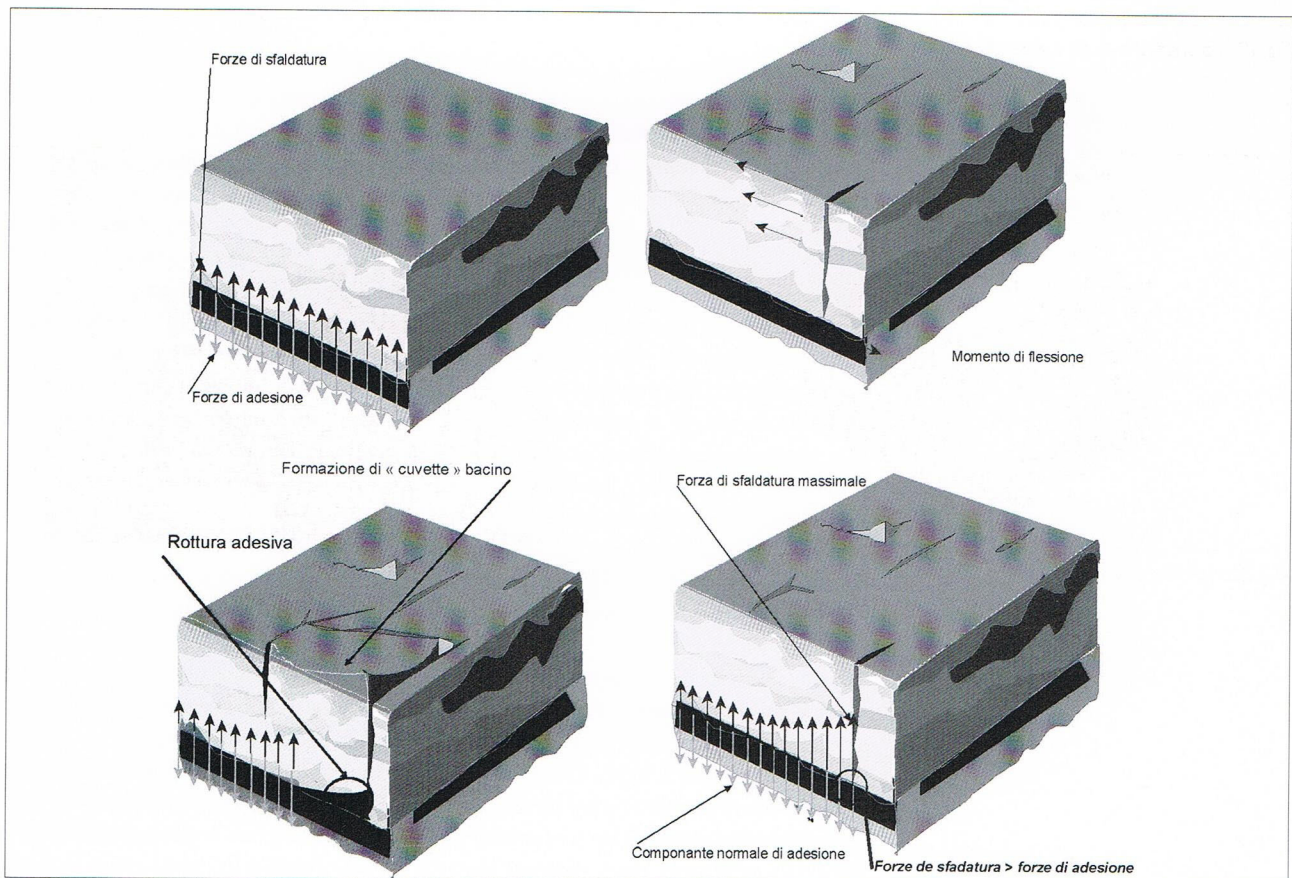


Fig. 25. Rottura adesiva conseguente a una sfaldatura.

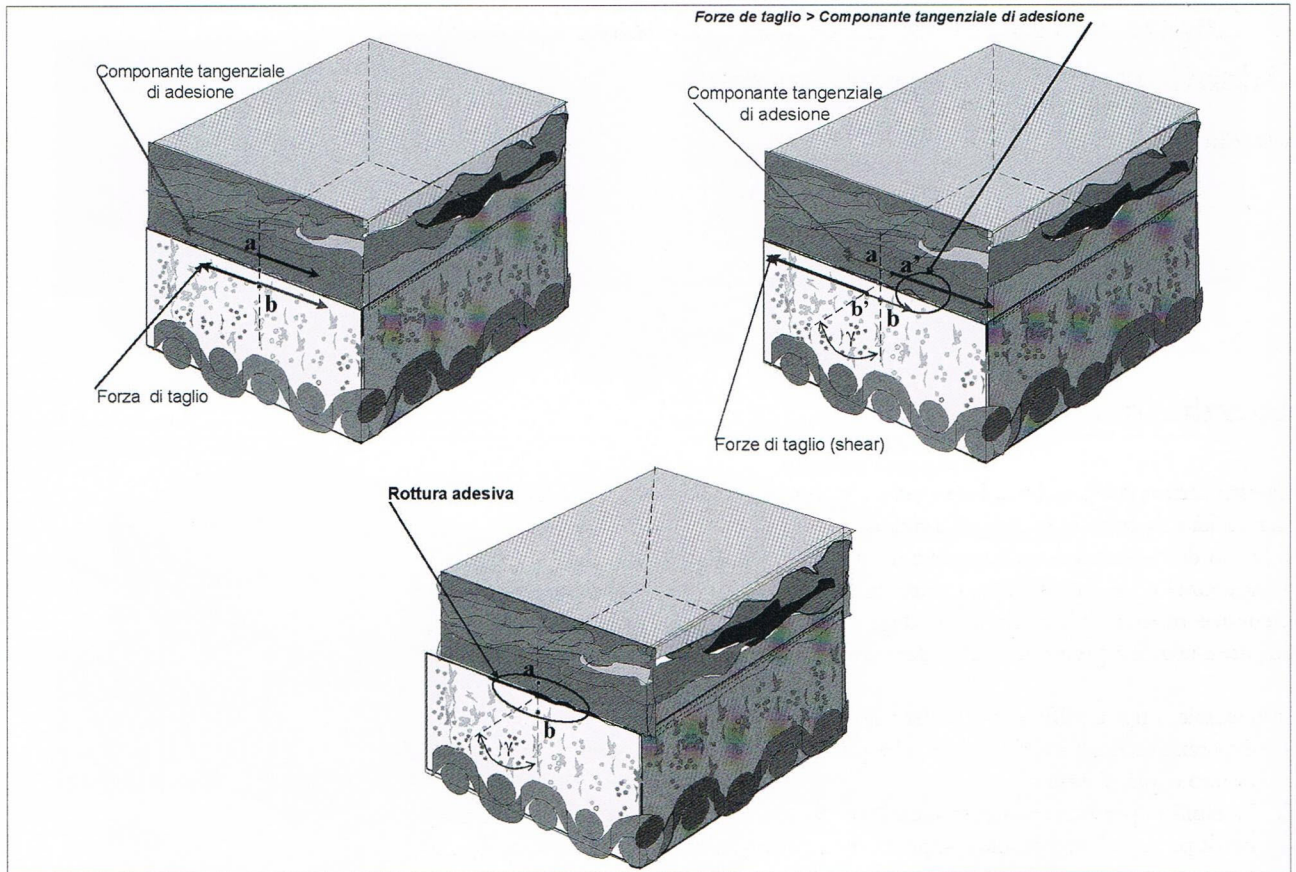


Fig 26. Rottura adesiva conseguente a un taglio.