



*Cristina Chiavari, Carla Martini*  
*Dip. di Scienza dei Metalli,*  
*Elettrochimica e Tecniche Chimiche*  
*Università di Bologna*  
*Francesca Ospitali*  
*Dip. di Chimica Fisica*  
*ed Inorganica*  
*Università di Bologna*  
*Daria Prandstraller*  
*Polo Scientifico-Didattico di Ravenna*  
*Università di Bologna*  
*Marco Fratti*  
*Ditta Marco Fratti sas*  
*Campogalliano (MO)*  
*mart@bomet.fci.unibo.it*

## CANNE D'ORGANO IN STAGNO FENOMENI DI DEGRADO

*Tramite tecniche di microscopia (MO, VP-SEM) e di analisi (EDS,  $\mu$ -Raman e XRD) è stata effettuata una caratterizzazione di campioni prelevati da canne di organi italiani e da un organo estone, al fine di approfondire le conoscenze dei complessi fenomeni di degrado dello Sn, a supporto della conservazione degli organi storici.*

**G**li strumenti musicali antichi, nella loro unicità e fragilità, rappresentano un imperdibile patrimonio culturale. L'organo e la sua musica, in particolare, sono parte fondante della cultura europea. Questo patrimonio va conservato con cura intervenendo prima che i fenomeni di degrado in corso ne alterino irrimediabilmente la voce e l'eredità musicale. La mancanza di una chiara strategia di conservazione, fondata su un'approfondita conoscenza scientifica del problema, causa infatti l'evolversi del deterioramento del materiale fonico fino alla sua completa distruzione, con la conseguente perdita del suono originale.

Ai problemi di degrado negli organi storici sono stati dedicati di recente diversi studi e progetti di ricerca [1-4], che fanno però riferimento, nella maggior parte dei casi, a strategie di conservazione della tipologia di organo più diffusa nel Nord Europa, dove si prevede l'utilizzo di canne in piombo o leghe di piombo. Al contrario, solo sporadici studi sono stati realizzati sugli organi con canne a

base di stagno, caratteristici del meridione d'Europa, e dell'Italia in particolare, i cui complessi fenomeni di degrado rimangono in parte oscuri.

Il degrado dello stagno avviene infatti secondo due processi: la corrosione (processo chimico) e la trasformazione allotropica detta "peste dello stagno" (processo fisico). In entrambi i casi, le canne degradate hanno lo stesso aspetto, caratterizzato dalla presenza in superficie di "pustole" che si disgregano. Per quanto riguarda la corrosione, è largamente documentata la comparsa sulla superficie del metallo di black stains che si formano in presenza di anioni i quali destabilizzano localmente il film naturale di ossido passivante, ma non formano precipitati stabili con gli ioni stannosi (per esempio cloruri, bromuri, clorati, perclorati, solfati, nitrati) [5].

Per quanto riguarda invece la trasformazione allotropica, occorre ricordare che la struttura cristallina dello stagno stabile ad una temperatura compresa tra i 286 K (13 °C) e i 505 K (232 °C) è

tetragonale a corpo centrato (stagno  $\beta$  o stagno bianco, metallico), mentre sotto i 13,2 °C lo stagno può assumere una struttura cristallina cubica tipo diamante (stagno  $\alpha$  o stagno grigio, semiconduttore). Durante la trasformazione  $\beta \rightarrow \alpha$  si ha una variazione del volume specifico, con un'espansione di +27%, capace di provocare il deterioramento del materiale a seguito della formazione di pustole o di escrescenze nodulari nei punti colpiti. Questa morfologia si estende gradualmente all'intero volume, provocando col tempo lo sgretolamento del metallo. In realtà, la "peste dello stagno" è una tipologia di degrado che si verifica molto raramente: nonostante la soglia termodinamica sia fissata a 13,2 °C per lo stagno puro, la trasformazione in realtà può avvenire in tempi così lenti da renderne trascurabile l'incidenza [6].

Diversi fattori influenzano la trasformazione dal punto di vista cinetico: purezza del metallo [7-9] (che però ha effetti non trascurabili anche sulla resistenza a corrosione [6]), sottoraffreddamento [8, 10-12], inoculazione con stagno  $\alpha$  o con elementi/composti che hanno un reticolo cristallino e legami chimici simili a quelli dello stagno  $\alpha$  (per esempio Si, Ge, SnO, ghiaccio cubico - stabile al di sotto dei 150 K ma presente in forma metastabile anche per effetto della condensazione del vapor d'acqua a 273 K) [7, 13], fattori microstrutturali e tensionali [7, 9, 14], sollecitazioni meccaniche vibranti [8, 14], pressione [8, 9].

In questo contesto, l'individuazione della tipologia di degrado e la comprensione dei meccanismi operanti sono tuttora oggetto di interpretazioni controverse: riveste quindi particolare importanza ed urgenza l'individuazione di criteri per distinguere i fenomeni alla base del degrado e, di conseguenza, delle idonee modalità di intervento. Il presente lavoro ha quindi l'obiettivo di identificare le tipologie di degrado mediante la caratterizzazione del materiale fonico alterato proveniente da diversi organi storici italiani. I risultati ottenuti vengono anche confrontati con quelli ricavati dall'analisi di materiale fonico proveniente da un organo estone, nel quale è stata riscontrata da altri autori [15] la presenza di stagno  $\alpha$  da trasformazione allotropica. Le indagini eseguite descrivono la microstruttura delle leghe e la natura dei prodotti di alterazione eventualmente presenti, usando come tecniche di analisi la microscopia ottica (MO), la microscopia elettronica a scansione a pressione variabile (VP-SEM) con microsonda a dispersione di energia (EDS), la spettroscopia  $\mu$ -Raman e la diffrattometria a raggi X (XRD).

## Parte sperimentale

I campioni presi in esame provengono da canne di organi storici le cui caratteristiche principali sono sintetizzate in Tab. 1. Oltre ai campioni prelevati da strumenti italiani, è stato studiato anche un campione proveniente da un organo storico estone, usato come riferimento in quanto già segnalato da altri autori come materiale soggetto a trasformazione allotropica  $\beta \rightarrow \alpha$  [15].

I campioni sono stati prelevati da zone degradate delle canne (destinate a interventi di ripristino) mediante taglio a mano a secco con seghetto da gioielliere.

Sui campioni così come prelevati sono state effettuate osservazioni con il microscopio stereoscopico per documentare la morfologia di degrado; sono poi state eseguite analisi mediante diffrattometria di raggi X (XRD) con geometria di Bragg-Brentano (radiazione  $\text{CuK}\alpha$ ) per l'identificazione dei prodotti presenti sulle superfici degradate. Infine, sono state eseguite osservazioni mediante microscopio elettronico a scansione a pressione variabile (VP-SEM) in modalità basso vuoto (~80 Pa) equipaggiato sia con microsonda EDS per la valutazione localizzata della composizione elementare che con microsonda Raman (laser  $\text{Ar}^+$ , 514,5 nm) per l'identificazione strutturale (sistema SCA, Structural and Chemical Analyser). I campioni sono successivamente stati inglobati in resina epossidica bicomponente (Bisfenolo A) a freddo e sottoposti a preparazione metallografica secondo le procedure descritte in [16] per l'osservazione in sezione trasversale. Le sezioni trasversali sono state osservate sia mediante microscopia ottica in luce polarizzata che mediante VP-SEM+EDS+Raman.

L'analisi della composizione della lega è stata effettuata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma (FAAS) dopo dissoluzione di circa 30 mg di campione in soluzione acida. Nei casi in cui la procedura per l'analisi FAAS non è stata applicabile, la composizione è stata valutata mediante analisi EDS su aree ( $0,7 \times 0,5 \text{ mm}^2$  (500 x)) di metallo non degradato in sezione trasversale.

## Risultati e discussione

### Composizione

I campioni analizzati provengono principalmente da canne di facciata (escluso il caso del campione dall'organo Serassi, da canne di registro interno) che risultano costituite nella maggior parte dei casi da stagno quasi puro, con diversi tenori di impurezze:

Tab. 1 - Informazioni sugli organi da cui provengono i campioni analizzati

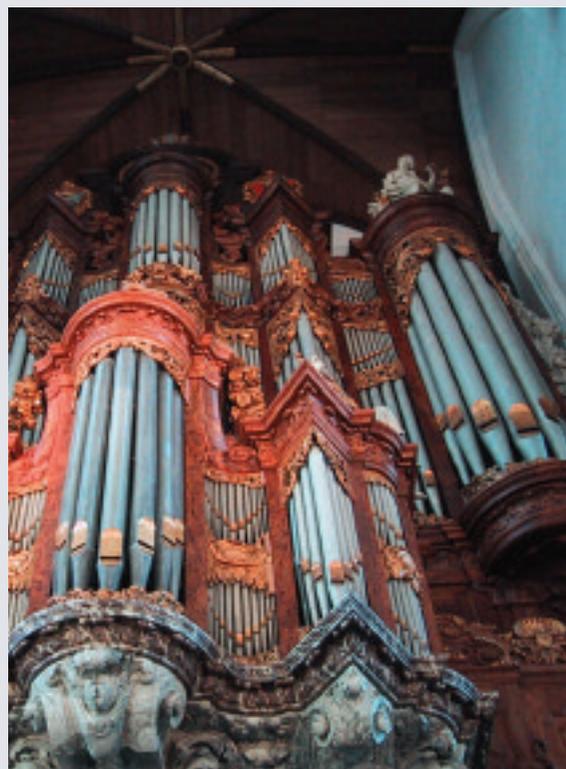
Costruttore	Data costruzione	Chiesa	Località	Riscaldamento
Costanzo Antegnati	1585	S. Nicola	Almenno San Salvatore (BG)	assente
Pietro Nacchini	I <sup>a</sup> metà XVIII sec	S. Andrea Apostolo	Castelferretti (AN)	da ~30 anni
Venanzio Fedeli	1738	del Castello	Polverigi (AN)	assente
F.lli Serassi (n. 373)	1819	S. Nicola	San Nicolò a Trebbia (PC)	da ~30 anni
Carl August Tanton	1854	-	Thuala, Estonia	-

Tab. 2 - Composizione chimica dei campioni (percentuali in peso) rilevata tramite analisi FAAS. Il bilancio di massa è completato dallo stagno

		Ag	As	Bi	Cu	Pb	Sb
Antegnati	AL1	-	-	0,13	0,02	0,05	-
	ALC4	-	-	0,05	0,02	0,03	-
	ALP2	-	-	0,15	0,04	0,09	-
	ALS3	-	-	0,11	0,02	0,15	-
Fedeli	PO1	-	-	0,13	0,04	0,18	-
	PO2	-	-	0,02	0,21	2,2	-
	PO3	-	-	0,03	0,23	0,84	-
	PO4	-	-	0,04	0,22	4,6	-
	PO5	-	-	-	0,02	-	-
Serassi	SE1	-	-	0,10	0,14	0,15	-

Tab. 3 - Composizione chimica media dei campioni rilevata tramite analisi EDS

	C	O	Cl	Si	S	Cu	Sn	Pb	Totale
Nacchini NAP1	10,0	7,8	1,0	-	-	-	81,2	-	100,0
NAS1	7,8	5,0	0,2	-	-	0,3	86,7	-	100,0
Serassi SE3	7,8	7,9	0,2	-	-	0,5	83,6	-	100,0
Tanton Thuala	6,5	26,2	-	0,3	0,5	0,3	56,7	9,5	100,0



principalmente piombo, rame e bismuto (Tab. 2). Nei casi in cui non è stato possibile effettuare l'analisi FAAS, si è fatto ricorso all'EDS in sezione trasversale per ottenere dati semi-quantitativi.

I risultati in Tab. 3 comprendono anche elementi non metallici la cui presenza è dovuta a residui di resina da inglobamento a freddo. Per questa ragione non verranno effettuate considerazioni basate sulla concentrazione di questi elementi.

La concentrazione e la natura delle impurezze tendono ad evidenziare una certa uniformità per campioni provenienti dallo stesso strumento, mentre si osservano variazioni anche significative passando da un organo all'altro (in particolare in relazione alla concentrazione di Pb nei campioni dall'organo Fedeli), come tipicamente accade in conseguenza delle diverse prassi costruttive o della disponibilità di diversi materiali per i diversi organari.

## Microstruttura

Tutti i campioni presentano una microstruttura a grani ricristallizzati con morfologia equiassica, come è lecito attendersi dopo deformazione plastica nel caso di un metallo come lo Sn che ricristallizza già a temperatura ambiente. Infatti, tutte le canne prese in esame sono state prodotte mediante colata della lastra su sabbia; dopo la colata, la lastra è stata lavorata mediante deformazione plastica (per esempio martellatura) e/o asportazione di materiale (per esempio piallatura) in modo da raggiungere lo spessore desiderato. Questa sequenza operativa ha prodotto la tipica microstruttura ricristallizzata osservabile nelle canne a base di stagno e/o piombo [17].

Dal punto di vista del tipo e del numero di fasi presenti, la maggior parte dei campioni presenta una microstruttura monofasica (fase  $\beta$  ricca in stagno nel diagramma di stato Pb-Sn [18]). Solamente due campioni (PO2 e PO4 dall'organo Fedeli) mostrano una struttura bifasica costituita da una matrice ricca in Sn con precipitati ricchi in Pb nelle zone di bordo grano, dovuti al superamento del limite di solubilità di Pb in lega. In alcuni casi (soprattutto nei campioni dall'organo Fedeli e dall'organo Serassi), si osserva anche la presenza di una fase ricca in Cu, che precipita dalla matrice a causa della scarsa solubilità di quest'ultimo elemento nello stagno [18]. Si osservano quindi inclusioni a base di rame di dimensioni relativamente limitate e distribuzione variabile. La presenza di inclusioni a base di Cu può svolgere un ruolo sfavorevole nel condizionare il comportamento a corrosione, in quanto le aree ricche in Cu, catodiche rispetto allo stagno circostante, danno luogo a fenomeni di corrosione galvanica [19].

La microstruttura in generale tuttavia risulta compatta e priva di porosità dovute a difetti di fusione, che secondo diversi autori [12, 20, 21] potrebbero aggravare il degrado favorendo il progredire in profondità dell'azione corrosiva.

## Fenomeni di degrado

Nelle canne analizzate il degrado si manifesta principalmente sotto tre forme:

- i) degrado localizzato (sotto forma di pustole e crateri, Fig. 1 a, b);
- ii) degrado generalizzato (sotto forma di croste brune (Fig. 2), in alcuni casi percorse da cricche, che possono staccarsi dalla superficie esponendo aree di aspetto metallico con elevata rugosità, Fig. 1 c);

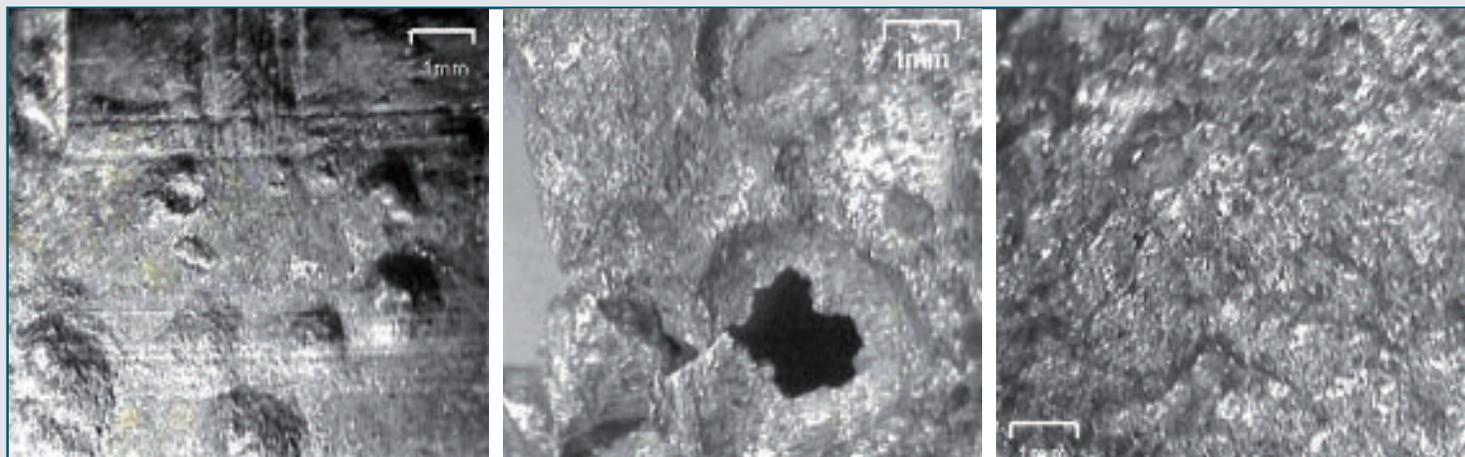


Fig. 1 - Degradamento localizzato: esempio di pustole (a) e crateri (b) sulla superficie esterna del campione SE1 dall'organo Serassi. Degradamento generalizzato: aree metalliche (c) a rugosità elevata dal campione ALP2 dall'organo Antegnati

iii) degrado localizzato su scala macroscopica in alcune aree specifiche della canna (Fig. 3 e 4). Per quanto riguarda quest'ultima tipologia, si citano quattro casi specifici: degrado in corrispondenza delle legature (ALS3), dell'appoggio della punta del piede sul somiere (ALP2), del bordo superiore del risonatore (NAP1) o al di sotto di una striscia di pelle incollata sulla superficie esterna della canna per chiudere fori preesistenti (AL1). In questi casi si osserva una linea di demarcazione netta fra la zona degradata e quella integra: questo rende altamente probabile l'ipotesi di un meccanismo di corrosione di tipo interstiziale dovuto all'aerazione differenziale della lastra in corrispondenza della legatura (Fig. 3) o dell'appoggio del piede della canna sul foro del somiere (Fig. 4).

Occorre però considerare che le aree di legatura o di appoggio dell'imboccatura del piede, oltre che zone candidate a subire attacchi per corrosione interstiziale, sono anche zone di vincolo meccanico in cui possono concentrarsi le sollecitazioni vibranti che rappresentano uno dei parametri favorevoli per la trasformazione allotropica  $\beta \rightarrow \alpha$  [14, 8-9]. Tuttavia, la morfologia osservata (degrado generalizzato senza pustole) e la nettezza della linea di demarcazione rendono più plausibile per le aree di degrado localizzato su scala macroscopica l'ipotesi di corrosione interstiziale.

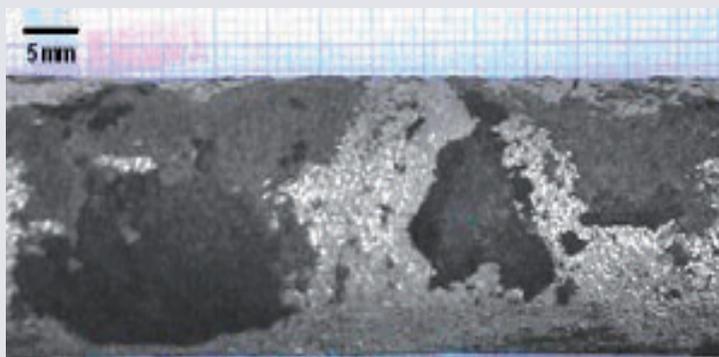


Fig. 2 - Degradamento generalizzato: superficie esterna del campione ALC4 dall'organo Antegnati (sono visibili sia le croste brune che le aree metalliche ad alta rugosità esposte dal distacco delle croste)

In Tab. 4 sono riassunte le tipologie di degrado dominanti e i principali prodotti di corrosione rilevati nei diversi campioni.

La prima osservazione che emerge dall'analisi dei dati in Tab. 4 è che il degrado può assumere morfologie diverse in canne diverse appartenenti ad uno stesso strumento: questo indica che i fattori legati alle specificità delle singole canne (per esempio fattori intrinseci come composizione e microstruttura della lega, o fattori estrinseci come la presenza di legature) dominano sugli effetti macro-ambientali (temperatura, umidità, agenti aggressivi).

Fra i prodotti identificati sulle superfici degradate dominano gli ossidi di stagno ( $\text{SnO}$  e  $\text{SnO}_2$ ), a volte presenti con struttura nanocristallina. Si osserva inoltre di frequente la presenza di cloruri di stagno: nei casi di degrado generalizzato questi prodotti si rilevano soprattutto sulla faccia esterna delle canne (con l'eccezione del campione PO5, dove il degrado è così esteso da rendere priva di senso una differenziazione interno/esterno), mentre nei casi di degrado localizzato i cloruri sono presenti su entrambe le facce della lastra.

Per quanto riguarda la discussione relativa ai prodotti del piombo riscontrati in questo studio, occorre partire dalla considerazione che, in generale, la superficie interna della canna si trova tenden-

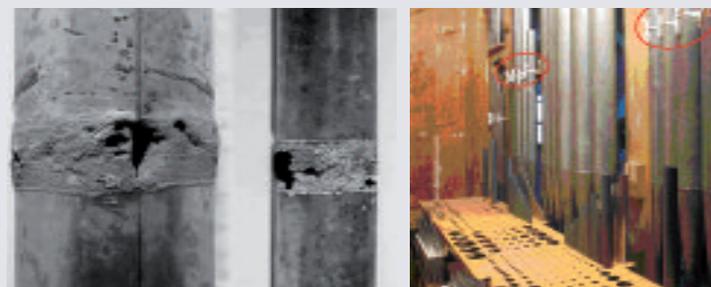


Fig. 3 - Esempi di localizzazione macroscopica del degrado in zone specifiche della canna. A sin.: organo Antegnati in Almenno San Salvatore (BG): porzioni di lastra degradata dal corpo delle canne in corrispondenza delle legature di facciata (vedi a lato); a dx organo Antegnati in Almenno San Salvatore (BG): immagine dell'interno durante il montaggio al termine del restauro, con le canne della facciata ricollocate in sede si notano le legature (nelle aree circondate dalla linea rossa) (Foto Marco Fratti)

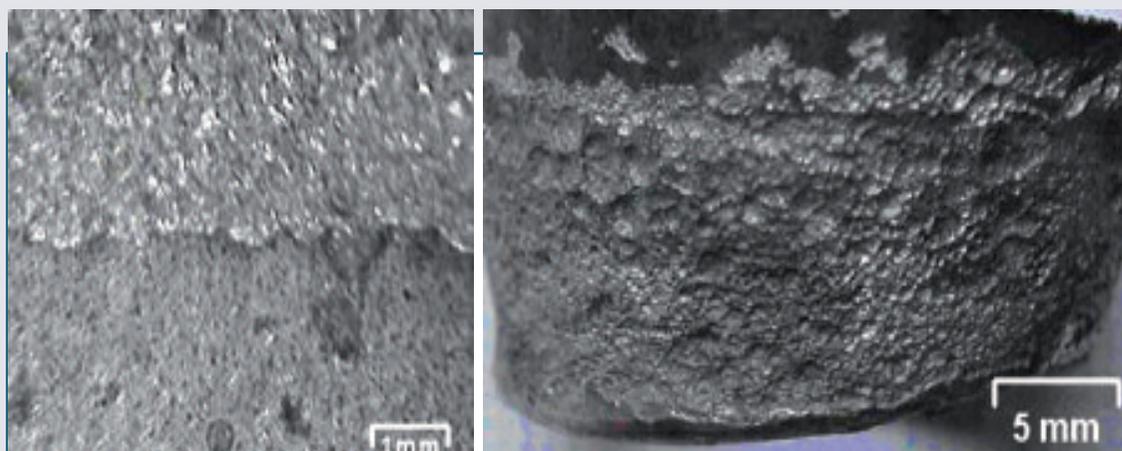


Fig. 4 - Degradamento localizzato su scala macroscopica: a) immagine della superficie del campione ALS3 (zona della legatura) in corrispondenza del confine tra parte metallica corrosa (in alto in figura) e parte integra; b) immagine della superficie esterna del campione ALP2 (zona della punta del piede in appoggio sul somiere)

Lo stagno, a differenza del piombo, non è sensibile agli acidi organici [23], e quindi le canne in stagno seguono un percorso di degrado differente. Fa eccezione a questo schema il caso del tromboncino dall'organo Nacchini (NAP1) che appare degradato in modo generalizzato prevalentemente sulla superficie interna del risuonatore. In questo caso, la diversa geometria della canna fa sì che sulla superficie interna svasata si raccolga la polvere,

zialmente in condizioni di conservazione migliori rispetto alla superficie esterna e conserva spesso un aspetto metallico.

È interessante notare che, al contrario, nel caso delle canne a base di piombo (che non sono prese in esame nel presente lavoro ma che sono state estesamente studiate in precedenza [22]), il degrado si concentra sulla superficie interna del piede: ciò è dovuto all'azione corrosiva degli acidi organici che si concentrano nell'atmosfera interna delle canne.

favorendo il verificarsi delle condizioni favorevoli alla condensa e quindi all'attacco corrosivo. Inoltre, la sommità degradata della campana dei tromboncini era stata nel tempo consolidata impropriamente con colla vinilica, rimossa durante l'ultimo restauro. Essendo noto in letteratura che la colla vinilica emette acidi organici [24-27] è plausibile ipotizzare un'azione corrosiva di questi ultimi sul piombo presente in lega, come dimostrato anche dall'identificazione di acetati di piombo tra i prodotti di corrosione sulla

Tab. 4 - Tipologie di degrado dominanti e principali prodotti di corrosione rilevati nei diversi campioni

		Tipologia di degrado	Prodotti rilevati (EDS, XRD, Raman)					
			Interno			Esterno		
			SnO <sub>x</sub>	PbO	SnCl <sub>x</sub>	SnO <sub>x</sub>	PbO	SnCl <sub>x</sub>
Fedeli	PO1	generalizzato	x1	x	-	x	x	x
	PO2	localizzato (pustole e crateri)	x1	x	x	x	-	x
	PO3	localizzato (pustole e crateri)	x	-	x	x	-	x
Serassi	PO4	generalizzato	x	-	-	x	x	-
	PO5	generalizzato	x	x	x	x	x	x
Nacchini	SE1	localizzato (pustole e crateri)	x	x <sup>2</sup>	x	x	-	x
	SE3	generalizzato	x	-	-	x	-	-
Antegnati	NAP1	localizzato (bordo risuonatore)	x	x <sup>2</sup>	-	x	-	-
	NAS1	generalizzato	x	x	-	x	-	x
	AL1	localizzato (sotto striscia pelle)	x	x <sup>2</sup>	x	x	-	x
	ALP2	localizzato (sotto appoggio piede)	x	x <sup>2</sup>	-	x	x <sup>2</sup>	-
	ALS3	localizzato(sotto legatura)	x	-	-	x	-	x
	ALC4	generalizzato	x	x <sup>2</sup>	-	x	x	x
Tanton	Tuhala	localizzato	x <sup>1,3</sup>	-	-	x <sup>1,3</sup>	-	-

SnO<sub>x</sub>: ossidi di stagno I e II (SnO e SnO<sub>2</sub>); PbO: ossido di Pb(II) massicot (ortorombico); SnCl<sub>x</sub>: cloruri di stagno I e II, con e senza acqua di idratazione (SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O).

<sup>1</sup>in questo caso agli ossidi si accompagnano anche solfati di stagno (SnSO<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>OSO<sub>4</sub>); <sup>2</sup>in questo caso all'ossido si accompagna anche l'acetato PbAc<sub>2</sub>·2PbO·H<sub>2</sub>O; <sup>3</sup>in questo caso è presente anche α-Sn.





Nel caso del campione ALC4 è stato possibile effettuare l'analisi XRD sui tre diversi livelli di alterazione (Fig. 6). Passando dal metallo agli strati di prodotti di corrosione, diminuisce l'intensità dei picchi dello Sn metallico mentre aumenta quella dei riflessi degli ossidi di stagno, che danno luogo a picchi larghi, tipici di fasi tendenzialmente nanocristalline, come è noto in letteratura per questi composti [28]. Da notare inoltre come l'ossido di Sn (II) sia presente in prevalenza sulla superficie più esterna (crosta nera). Probabilmente, lo strato esterno contiene SnO in via di trasformazione a SnO<sub>2</sub>, maggiormente stabile.

Inoltre, nel livello più interno (superficie metallica ad alta rugosità esposta dopo il distacco dei prodotti di corrosione) sono presenti tracce di cloruri di stagno, confermate anche dalle analisi EDS (Fig. 7) e micro-Raman in sezione trasversale. La localizzazione dei cloruri all'interfaccia metallo/prodotti è tipica [23].

Gli ossidi di Sn (II) e (IV) sono in generale i composti più frequentemente identificati nelle aree degradate dei campioni analizzati (riassunti in Tab. 3), indipendentemente dalla tipologia di corrosione (generalizzata/localizzata). Infatti, anche nel caso della corrosione localizzata con formazione di pustole, si riscontra tipicamente la presenza di questi ossidi, in accordo con quanto osservato anche nel lavoro svolto precedentemente [29]. In corrispondenza delle pustole si osserva anche la presenza di cloruri, come già rilevato nel caso della corrosione generalizzata, e talvolta di ossidi di piombo.

Va anche ricordato che in letteratura viene riportata la possibilità che atomi come Pb, Cu, Fe e Si possano sostituire atomi di Sn nel reticolo di SnO<sub>2</sub>, dando luogo a composti di formula analoga a Sn<sub>1-x</sub>(Cu, Fe, Pb, Si)<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [28]. È probabile che questi effetti di sostituzione siano responsabili, insieme alla bassa cristallinità, delle differenze riscontrate nelle posizioni e nella forma dei picchi Raman e XRD degli ossidi di Sn rispetto agli standard.

Per quanto riguarda il degrado causato dalla "peste dello stagno", va sottolineato come in nessuno degli organi italiani sia stata rilevata la presenza di fase  $\alpha$ , mentre nell'organo Tanton di Thuala, Estonia, venga identificata la fase  $\alpha$  sia mediante XRD che mediante spettri Raman ottenuti tramite il sistema SCA (Fig. 8). È da notare come proprio in questo caso, dove è stata riscontrata la presenza di Sn  $\alpha$  sia presente Pb in quantità elevate (circa 10% in peso), sebbene quest'ultimo elemento sia considerato cineticamente sfavorevole per la trasformazione.

## Conclusioni

I risultati delle analisi effettuate su campioni da canne d'organo antiche a base di stagno con tipologie di degrado diverse hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- la causa principale del degrado (che colpisce soprattutto la superficie esterna delle canne) è l'interazione chimica con l'ambiente (corro-

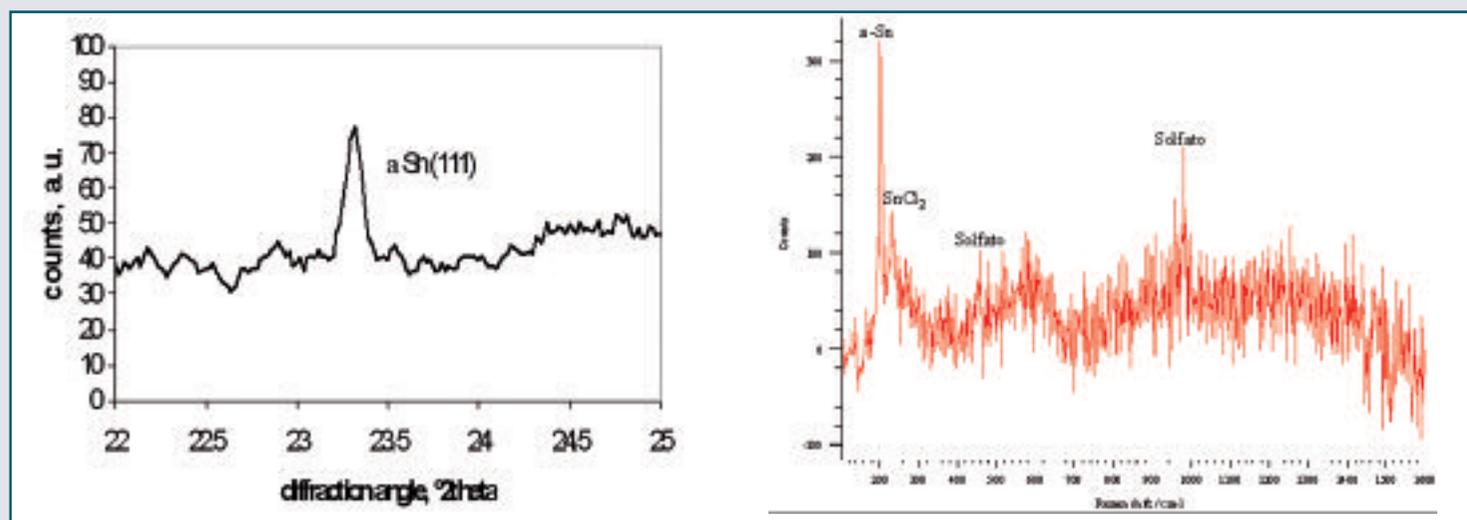


Fig. 8 - Identificazione della fase Sn- $\alpha$  nel campione da Thuala: spettro XRD (a) con dettaglio della zona in cui compare il picco più intenso della fase  $\alpha$  e spettro Raman (b) corrispondente, che mostra anche la presenza di solfati

sione), che porta alla formazione di patine spesse o di pustole a base di ossidi di stagno (II) e (IV), con presenza di cloruri all'interfaccia metallo/prodotti di corrosione;

- una netta distinzione tra corrosione e trasformazione allotropica risulta tuttavia generalmente difficoltosa, in quanto entrambe le trasformazioni possono essere favorite dagli stessi fattori, come ad esempio (i) presenza di legature o vincoli (che favoriscono per via chimica i fenomeni di corrosione interstiziale ma anche per via meccanica la trasformazione allotropica), o (ii) formazione alle basse temperature di condensa (che favorisce la corrosione ma anche la formazione di agenti inoculanti per la trasformazione allotropica come il ghiaccio cubico);  
- le due cause di degrado possono quindi essere strettamente intercorrelate, essendo uno dei prodotti di corrosione che comunemen-

te si forma (SnO) un possibile agente inoculante che favorisce la formazione di stagno  $\alpha$ , ed essendo lo stagno  $\alpha$ , eventualmente formato, a sua volta soggetto ad ossidazione nelle condizioni di esposizione;

- i risultati delle analisi effettuate sui campioni dall'organo estone dimostrano che la trasformazione allotropica  $\beta \rightarrow \alpha$  ("peste dello stagno") può effettivamente avvenire nelle condizioni a cui sono esposte le canne d'organo, contrariamente a quanto viene frequentemente affermato in letteratura.

**Ringraziamenti:** Si ringraziano Elisa Venturi per la collaborazione all'attività sperimentale e Peter Hallebeek dell'ICN (Netherlands Institute for Cultural Heritage) di Amsterdam, Olanda, per la segnalazione del caso di Tuhala (Estonia) e per la fornitura dei campioni estoni.

## Bibliografia

- [1] The Organ as a Symbol of the European Vision (ORSEV), <http://goart.gu.se/cgi-bin/hpslev1/goart.taf>
- [2] Corrosion of Lead and Lead-Tin Alloys of Organ Pipes in Europe (COLLAPSE), <http://www.goart.gu.se/collapse/>
- [3] Reconstructing Historical Brass: TRUESOUND, <http://goart.gu.se/cgi-bin/hpslev1/goart.taf>
- [4] Sensor system for detection of harmful environments for pipe organs (SENSORGAN), <http://goart.gu.se/cgi-bin/senslev1/sensorgan.taf>
- [5] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966.
- [6] D.J. Maykuth, W.B. Hampshire, Corrosion, ASM Handbook on CD-ROM, ASM International and The Dialog Corporation, 1999, 13.
- [7] H.J. Plenderleith, R.M. Organ, *Studies in Conservation*, 1952-4, **1**, 63.
- [8] C.E. Homer, H.C. Watkins, *The Metal Industry*, 1942, **3**, 364.
- [9] R.R. Rogers, J.F. Fydell, *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, 100, **9**(5), 383.
- [10] G. Tamman, K.L. Dreyer, *Zeitschrift für anorganische und Allgemeine Chemie, CIC*, 1931, **12**, 9.
- [11] W.G. Burgers, L.J. Groen, *Faraday Society Discussion*, 1957, **23**(13), 183.
- [12] E. Brottier, R. Gobron, Maladie de l'étain: étude de l'orgue de l'église Sainte-Croix-de-Bordeaux, Rapport d'expertise pour le Bureau des orgues historiques de la direction du patrimoine, 1989.
- [13] A.D. Styrkas, *Inorganic Materials*, 2003, **39**(8), 806;
- [14] C. Bouchy, J.M. Roland, *Mémoires scientifiques Rev. Métallurg.*, 1969, **LXVI** (3).
- [15] A. Eckert, *Iso Journal*, 2007, **26**, 64.
- [16] ASM Handbook, vol. 9, ASM International Materials Park, Ohio, USA, 1992.
- [17] C. Chiavari *et al.*, Influence of microstructure and composition on corrosion of lead-rich organ pipes, in Corrosion of metallic heritage artefacts, P. Dillmann *et al.* (Eds.), European Federation of Corrosion publications n. 48, 2007, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 352.
- [18] ASM Handbook, vol. 3, ASM International Materials Park, Ohio, USA, 1992.
- [19] I. De Ryck *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2002, **5**(7), 189.
- [20] F. Lihl, *Studies in Conservation*, 1962, **7**, 89.
- [21] C. Degrygn, *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2000, **10**(3), 315.
- [22] C. Chiavari *et al.*, *Corrosion Science*, doi 10.1016/j.corrsci.2008.06.045.
- [23] L.L. Shreir, *Corrosion*, vol. 1, Butterworth Heinemann, 1993.
- [24] N. Grassie, *Transactions of Faraday Society*, 1952, **48**, 379.
- [25] W.A. Oddy, *Museums Journal*, 1973, **73**, 27.
- [26] M.S. Blackshaw, V.D. Daniels, Atti 5° Convegno ICOM, Zagreb, 1978, 23/2, 1.
- [27] J.L. Down *et al.*, *Studies in Conservation*, 1996, **41**(1), 19.
- [28] C. Wang *et al.*, *Nanostructured Materials*, 1995, **5**(4), 489.
- [29] C. Chiavari *et al.*, *Journal of Material Science*, 2006, **41**, 1819.

# ABSTRACT

## Tin Organ Pipes. Deterioration Phenomena

Results of analysis made by XRD, MO, VP-SEM coupled with EDS and  $\mu$ -Raman, on samples taken from Italian organ pipes are compared with the ones on samples taken from one Estonian organ in order to investigate the complex deterioration phenomena of tin. These investigations aim at supporting the conservation of historical organs.