



**Politecnico  
di Torino**

## Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali  
A.a. 2021/2022  
Sessione di Laurea Marzo 2022

# Analisi del processo di degrado di provini di una lega sterling Ag/Cu interrati in suoli simulati.

Relatori:

Giancarlo Cicero  
Marco Laurenti  
Eliano Diana (relatore esterno)

Candidati:

Matteo Nizza

## INDICE:

<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>4</b>
<b>2. LEGHE D'ARGENTO E I SUOI PRODOTTI DI CORROSIONE</b>	<b>5</b>
2.1. LEGHE ARGENTO-RAME	5
2.2. PRODOTTI E FENOMENI DI CORROSIONE	6
<b>3. TIPOLOGIE DI TERRENI</b>	<b>10</b>
<b>4. MATERIALI E METODI</b>	<b>11</b>
4.1. ASSUNZIONI FATTE E VARIABILI CONSIDERATE	11
4.2. PREPARAZIONE DEI COMPONENTI PER LA FORMAZIONE DEL TERRENO	14
4.3. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	18
<b>5. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE</b>	<b>22</b>
5.1. STEREOMICROSCOPIO	22
5.2. ANALISI DI DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)	23
5.3. ANALISI FESEM: FIELD-EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPE	24
5.4. ANALISI EDX: ENERGY DISPERSIVE X-RAY	26
5.5. ANALISI XRF: X-RAY FLUORESCENCE	28
<b>6. RISULTATI DELLE CARATTERIZZAZIONI SUPERFICIALI DELLE LAMINE IN LEGA ARGENTO-RAME</b>	<b>29</b>
6.1. RISULTATI DELLE LAMINE RIMASTE 40 GIORNI A 50°C	29
6.2. RISULTATI DELLE LAMINE RIMASTE 159 GIORNI A 50°C	43
<b>7. CONCLUSIONI</b>	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>57</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>59</b>

## ABSTRACT

Questo lavoro di tesi riguarda lo studio dei processi di degrado di superfici d'argento con applicazione nell'ambito dei beni culturali. A tale scopo sono stati realizzati ed interrati dei provini composti da una lega sterling di Ag-Cu. Il processo di degrado dei provini è stato accelerato mantenendo i campioni in una stufa a 50°C.

La prima parte del lavoro di tesi si è focalizzata sulla realizzazione di terreni simulati. A tale scopo sono state scelte una serie di combinazioni di sabbia, argilla e acidi umici adatti a rappresentare in modo accurato i terreni reali nei quali spesso rimangono interrati per lunghi anni i reperti archeologici metallici. Successivamente si è eseguita un'analisi delle superfici dei campioni tenuti in stufa per un intervallo di tempo di 40 o 159 giorni. Obiettivo delle analisi svolte è stato quello di evidenziare la presenza di prodotti di corrosione dovuti al processo di invecchiamento simulato. In particolare sono state impiegate tecniche di caratterizzazione non distruttive quali la microscopia ottica, la diffrazione di raggi X, la microscopia elettronica e l' Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Le analisi eseguite hanno messo in evidenza che nei campioni in cui nel terreno è presente un quantitativo esiguo di argilla si osserva cloruro d'argento, inoltre sulle lamine rimaste più a lungo a 50°C compaiono delle "macchie" di colore ambrato.

# 1. INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi qui presentato si colloca nell'ambito di un progetto di ricerca portato avanti dal Prof. E. Diana dell'Università di Torino e dal Prof. G. Cicero del Politecnico di Torino e riguarda lo studio dei processi di degrado di superfici d'argento con applicazione nell'ambito dei beni culturali. Lo studio è stato avviato nel 2020, precedentemente all'inizio del mio lavoro di tesi, ed ha riguardato in prima battuta l'analisi dei processi di degrado di un reliquario cinese del XII secolo, oggetto di restauro presso il centro "La Venaria Reale". I frammenti di questo manufatto si presentavano di colore nero conducendo, pertanto, i restauratori ad ipotizzare che sulla superficie si fosse formato solfuro d'argento; tuttavia in seguito ad analisi più accurate e approfondite si è riscontrato come questi, in realtà contenessero prevalentemente fasi di cloruro e bromuro d'argento in forma complessa. La presenza di zolfo sulla superficie risultava molto bassa (circa il 3% at) e inoltre si riscontrava anche una resina che, con tutta probabilità, era stata aggiunta in seguito con l'obiettivo di proteggere il reperto stesso.

La presenza di questo composto complesso ha messo in difficoltà i restauratori nella scelta della tecnica di restauro più adatta per restaurare il reperto di origine cinese. Infatti l'assenza di provini su cui poter riscontrare prodotti caratterizzati dagli stessi elementi del prodotto ha complicato il lavoro dei restauratori: essi infatti avrebbero avuto bisogno di tali campioni per testare la tecnica di pulitura e poter così condurre delle analisi più accurate per stabilire se, a quella determinata intensità, la tecnica laser utilizzata avrebbe effettivamente pulito la superficie del reperto oppure avrebbe condotto un processo di degradazione ulteriore aumentando i danni alla reliquia.

Questo modo di approcciarsi al restauro dei reperti storici si sposa perfettamente con la visione di collaborazione tra diverse figure professionali, con l'obiettivo di selezionare la migliore tecnica di restauro utilizzabile per quel particolare reperto, ma allo stesso tempo sviluppare tecniche innovative che ad oggi i restauratori e i lavoratori nel mondo dei beni culturali non si fidano ad utilizzare proprio per mancanza di provini su cui testarle.

Il vantaggio di poter analizzare i prodotti di degradazione che si sono formati in seguito ad una sepoltura in terreni simulati aiuta ad avere risultati in tempi molto brevi senza dover utilizzare un reperto storico. L'utilizzo di un manufatto storico presenta due svantaggi importanti: il primo in termini di tempo di sepoltura, che nei reperti risulta essere di centinaia di anni; il secondo in termini di valore del reperto rispetto ad un semplice provino composto da una lega simile a quella utilizzata nel manufatto.

Per questi motivi l'obiettivo del lavoro di tesi è l'analisi dei prodotti di degradazione che si sono formati su lamine di Ag-Cu in seguito alla loro sepoltura in terreni simulati con diverse caratteristiche, per un tempo massimo di sei mesi.

## 2. LEGHE D'ARGENTO E I SUOI PRODOTTI DI CORROSIONE

In questo capitolo verranno presentate le caratteristiche dell'argento e della lega AgCu impiegata in questo studio per simulare frammenti di leghe che si riscontrano in manufatti artistici. Successivamente saranno messi in evidenza i possibili prodotti di corrosione/degradazione che si potranno incontrare in seguito all'interazione tra la lega e l'ambiente esterno. In fine verranno illustrate le varie tipologie di terreni e verranno spiegate le motivazioni che hanno portato alla scelta dello stesso

In questo capitolo non si esauriranno tutti gli argomenti citati precedentemente ma si cercherà di inquadrare, a livello generale, il punto di partenza e quali prodotti potremmo osservare sulle lamine in lega Ag-Cu inseguito all'invecchiamento simulato.

### 2.1. Leghe Argento-Rame

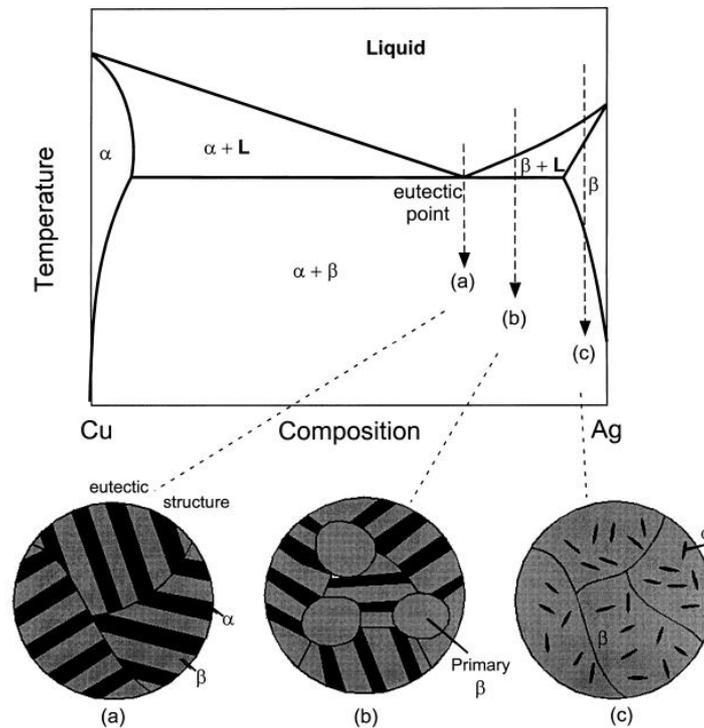
L'Argento, uno dei materiali più preziosi e nobili che la natura ci offre, è impiegato fin dall'antichità per monete, gioielli e utensili preziosi. Proprio per questi motivi molti oggetti in argento venivano sepolti insieme al defunto o venivano conservati in maniera accurata, infatti sono stati ritrovati molti reperti archeologici in questo materiale. Nell'antichità non si avevano le tecnologie necessarie ad ottenere oggetti in Ag puro e quindi questo, in tutti i reperti storici, ha sempre una percentuale, anche se molto piccola, di impurezze o di altri elementi che venivano inseriti per motivazioni specifiche. Piombo e bismuto sono le impurità più presenti mentre invece il rame veniva utilizzato come elemento in lega per migliorare le proprietà meccaniche della lega.

L'argento, come tutti i materiali metallici, viene estratto da minerali come la galena, PbS, da cui si spiegano le tracce di Pb presenti in quasi tutti i reperti storici. [1, 2, 3]

La maggior parte degli oggetti in argento venivano fabbricati in lega Ag-Cu, ci sono diverse tipologie di leghe Ag-Cu: Argento sterling che contiene il 92,5% di Ag e il 7,5% di Cu; Lega da conio che contengono il 90% di Ag e il 10% di Cu e una lega utilizzata per i cordoni di saldatura che contiene il 71,9% di Ag e il 28,1% di Cu detta lega di composizione eutettica. [1]

Per capire il deterioramento degli oggetti in lega Ag-Cu è fondamentale studiare le diverse strutture in cui può presentarsi la lega. Dal diagramma di stato Ag-Cu (figura 1) si può vedere come i due elementi siano immiscibili a temperatura ambiente e come le fasi presenti abbiano una struttura diversa a seconda della composizione. Il diagramma di stato Ag-Cu è un diagramma di stato a due componenti immiscibili, in cui sull'asse orizzontale abbiamo la percentuale di Ag, infatti all'estremo sinistro si ha il 100% di Cu mentre all'estremo destro il 100% di Ag, sull'asse verticale invece viene riportata la temperatura. La fase alfa è la fase ricca in Cu mentre la fase beta è la fase ricca in Ag e ad alta temperatura abbiamo la fase liquida. A seconda della composizione della lega e della temperatura possiamo ottenere diverse strutture nel metallo a temperatura ambiente. Come si può osservare dal diagramma di stato: (a) rappresenta la lega di composizione eutettica in cui al raffreddamento tutta la fase liquida, quando arriva alla temperatura di 780°C si solidifica istantaneamente dando una struttura a lamelle alternate di fase alfa e beta; (b) rappresenta una struttura che si ottiene aumentando la percentuale di Ag in lega (lega da conio), in questo caso partendo da temperature maggiori, all'interno della fase liquida, prima solidifica la fase beta, ricca in Ag, formando zone di sola fase beta intorno alle quali è presente il liquido e poi solo quando si raggiunge la temperatura dell'eutettico (780°C) la fase liquida rimasta inizia a solidificare in lamelle alternate di fase alfa e beta; (c) rappresenta la composizione più comune negli oggetti in argento,

ovvero la lega sterling in cui la percentuale di Ag in lega è ancora maggiore e in questo caso la fase beta è predominante e la fase alfa è presente solo tra i grani di fase beta. [1, 2]



**Figura 1:** Diagramma di stato della lega Ag-Cu [1]

## 2.2 Prodotti e fenomeni di corrosione

La corrosione è un fenomeno naturale che causa il deterioramento del metallo in seguito a reazioni chimiche o elettrochimiche che portano il metallo dallo stato elementare allo stato di composto. Questo processo comincia dalla superficie del metallo, che per via delle sue caratteristiche chimico-fisiche risulta essere molto reattiva, questa dipende dalla tipologia di materiale, dalla quantità di difetti presenti e dalle condizioni ambientali come umidità e radiazioni UV.

In particolare, l'argento allo stato metallico è termodinamicamente instabile e fin dalla sua estrazione è soggetto a processi volti a riconvertirlo al suo stato d'origine, ovvero la forma ossidata, che risulta molto più stabile. [1]

L'ossidazione è quindi il processo più comune quando si tratta l'argento, questo tipo di reazione è alla base dei processi di corrosione che si verificano in tutti i metalli. In questo processo il metallo aumenta il suo numero di ossidazione cedendo elettroni all'ambiente circostante che quindi si riduce di conseguenza aumentando il numero di elettroni. L'ossidazione può essere causata da reazioni chimiche, ovvero reazioni dirette tra l'ambiente (liquido o gas) e il metallo, oppure per reazioni elettrochimiche. La corrosione di tipo elettrochimico si sviluppa in condizioni di umidità elevata in cui si adsorbe sulla superficie del metallo uno strato acquoso che funge da elettrolita creando un elemento galvanico costituito da un anodo e un catodo. Con due metalli e due potenziali elettrochimici diversi, il materiale meno nobile fungerà da anodo, portando ioni  $M^+$  in soluzione e corrodendosi mentre il catodo rimarrà intatto.

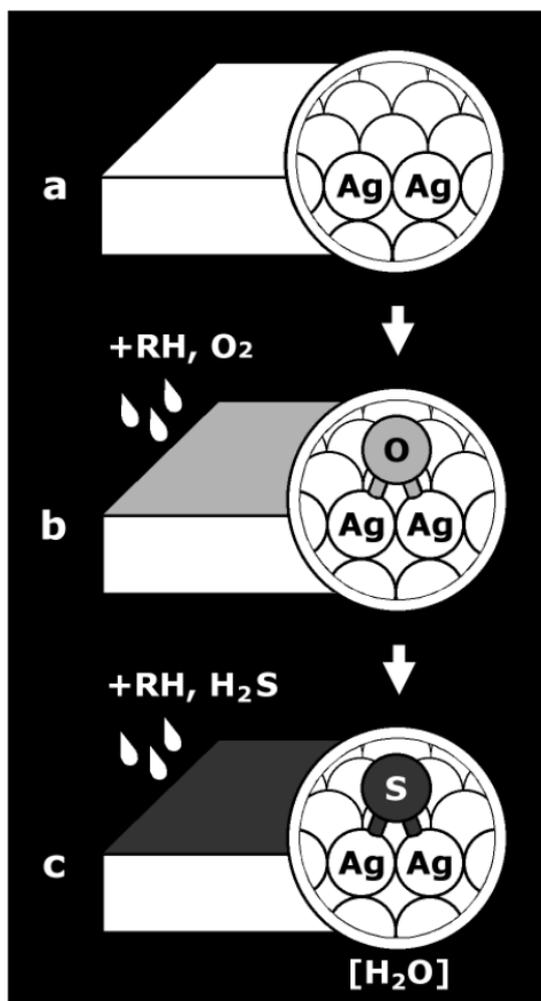
Gli oggetti in lega d'argento possono dar vita a diversi meccanismi di corrosione a seconda dell'ambiente in cui si trovano e delle sollecitazioni a cui sono sottoposte. La ricercatrice Virginia

Costa divide il deterioramento dell'argento in diversi fenomeni: tarnishing, mineralization, localized corrosion, selective corrosion e stress-induced corrosion. [1, 4]

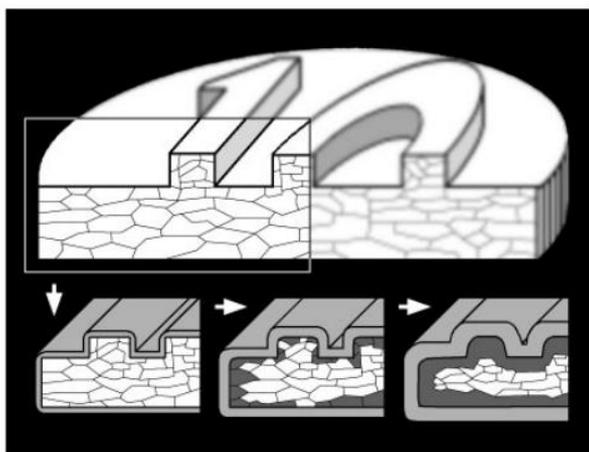
La superficie dei reperti metallici antichi, in generale, risulta ricoperta da una patina che ne peggiora le caratteristiche estetiche. Questa è dovuta alla presenza di concomitanti processi di ossidazione, accumulo di specie aerodisperse e di apporto di materiale da parte dell'uomo durante processi di restauro. Se non viene aggiunto materiale in seguito a tentativi di restauro, il fenomeno degradativo a cui è sottoposto l'oggetto viene definito tarnishing che si verifica quando la superficie dell'oggetto in argento si ricopre di un film scuro in seguito ad un'esposizione all'atmosfera. Questo film di colore scuro è dovuto all'interazione dell'argento con agenti reattivi presenti nell'ambiente circostante come agenti inquinanti. Il colore del film cambia intensità partendo marrone per arrivare a nero quando l'oggetto è sottoposto a questo tipo di corrosione per moltissimi anni. Il tarnishing non va a danneggiare il manufatto in argento rendendolo inutilizzabile ma provoca solo un effetto anti-estetico che provocherebbe solo la non leggibilità di eventuali scritte presenti. Nella maggior parte dei casi il film che si forma ha come componente principale il solfuro d'argento  $\text{Ag}_2\text{S}$ , chiamato anche acantite, oppure il cloruro d'argento  $\text{AgCl}$ , noto come clorargirite. [1, 5]

Gli studi effettuati sui meccanismi di degrado dell'argento, e in particolare sulla solforazione, evidenziano come responsabili di questo fenomeno i gas di zolfo ridotto come  $\text{H}_2\text{S}$  e composti organici come il solfuro di carbonile  $\text{COS}$  e solfuro dimetile  $\text{DMS}$ . Per spiegare il meccanismo di tarnishing si deve tenere in considerazione che l'argento è considerato un metallo nobile e che la sua superficie risulta estremamente reattiva. La reazione chimica alla base di questo meccanismo non è diretta ma avviene mediante uno strato d'acqua adsorbito sulla superficie che funge da elettrolita favorendo la diffusione delle specie gassose e la dissoluzione degli ioni d'argento. In particolare, come mostrato in Figura 2 gli atomi d'argento sono in uno stato di non equilibrio e presentano legami pendenti che catturano l'ossigeno presente in superficie formando legami  $\text{Ag-O-Ag}$  e quindi uno strato sottile e irregolare di ossido (figura 2b). In questo stato, quando arriva una molecola di  $\text{H}_2\text{S}$  avviene un'altra reazione che porta alla formazione di un legame molto più forte e stabile tra  $\text{Ag}$  e  $\text{S}$  formando uno strato di solfuro d'argento  $\text{Ag}_2\text{S}$  e liberando una molecola d'acqua. Un livello di umidità residua molto alta e una condensazione della stessa sulla superficie forma uno strato adsorbito anche maggiore di un singolo monolayer formando un elettrolita in cui si dissolvono gli agenti inquinanti e aumenta la mobilità degli ioni metallici. Questi due fattori sono fondamentali per le reazioni che portano al tarnishing. [1, 6]

La mineralization è un processo che si presenta negli oggetti che rimangono seppelliti sottoterra o in acqua per molto tempo. Entrambi gli ambienti sono molto ricchi in cloro e i processi degradativi che si verificano, anche se lenti, portano ad un'elevata mobilità degli ioni d'argento. Queste condizioni possono conservare i segni di lavorazione e le decorazioni eseguite in superficie, mentre in altri casi, in cui gli agenti sono più aggressivi o il tempo di sepoltura dell'oggetto è maggiore, l'argento superficiale si può trasformare completamente in  $\text{AgCl}$ . Il grado di corrosione dell'argento aumenta all'aumentare della concentrazione di ossigeno e acqua. Durante il processo di mineralizzazione l'argento si muove verso l'esterno dell'oggetto mentre ioni cloro e altre impurità fanno il percorso opposto andando a prendere il posto dell'argento. A questo punto si verifica una ridistribuzione e il cloruro d'argento va ad occupare un volume doppio rispetto all'argento elementare e questo provoca delle zone del manufatto più sporgenti rispetto alla superficie originale come si evince dalla Figura 3. [7, 8]



**Figura 2:** Stage di formazione di un tarnish layer: (a) superficie pulita di Ag; (b) reazione della superficie con ossigeno formando l'ossido; (c) formazione di una specie più stabile, solfuro d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), dalla dissociazione di  $\text{H}_2\text{S}$  in presenza di umidità. [1]



**Figura 3:** Processo di mineralizzazione: migrazione verso l'esterno dell'argento e ingresso di ioni cloro e altre impurità che portano alla modifica delle decorazioni superficiali dell'oggetto. [1]

Nel caso dell'argento in lega i fenomeni di corrosione sono molto diversi rispetto a quelli dell'argento puro descritti fino ad ora. In particolare, per leghe Ag-Cu si hanno fenomeni di precipitazione del rame a bordo grano e quindi la formazione di zone ricche in argento e zone ricche in rame. Queste zone sono dovute alla bassa solubilità dei due elementi che presuppone la coesistenza di zone con diverso potenziale elettrochimico che in presenza di un elettrolita formano una cella galvanica. Il fenomeno di corrosione per via elettrochimica quindi, grazie alla presenza di uno strato di acqua adsorbito sulla superficie, provoca l'ossidazione del rame dal momento che è meno nobile dell'argento. Quindi al termine della corrosione elettrochimica si osserva una superficie rugosa e ricca in argento siccome il rame, depositato a bordo grano, è entrato in soluzione. Questo tipo di corrosione viene definita corrosione localizzata per via elettrochimica. Con le leghe Ag-Cu, oltre alla corrosione elettrochimica, è possibile che avvengano anche reazioni chimiche in superficie specialmente tra rame e specie gassose che portano alla formazione di aree di colore verde e rossiccio. La formazione di queste aree è legata sempre al fatto che il rame è meno nobile dell'argento e quindi subisce una corrosione selettiva dove le aree verdi sono probabilmente costituite da carbonato di rame mentre le aree rossicce sono dovute alla presenza di ossido di rame. Questi prodotti di corrosione sono azzurrite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  e cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Inoltre, il rame risulta reattivo con specie che solitamente non reagiscono con l'argento, come ad esempio  $\text{SO}_2$ , formando  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Secondo alcuni studiosi il rame è attaccato preferenzialmente dai cloruri, perciò è possibile la formazione di prodotti contenenti cloro come  $\text{CuCl}$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Questi fenomeni mantengono attivo il ciclo di corrosione e quindi influenzano la stabilità chimico-fisica del metallo. Questa reazione è chiamata "bronze disease" che porta alla formazione di polvere verde di  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  che con il tempo causa la disgregazione del manufatto. [1, 2, 3, 9]

Lo stress-induced corrosion è un meccanismo che si manifesta quando vengono fatte delle lavorazioni a bassa temperatura, come ad esempio decorazioni, che quindi inducono uno stress sulla superficie dell'oggetto che però non viene rilassata in seguito e quindi incide anche sulla successiva corrosione che si sviluppa. Questo meccanismo però non risulta di interesse nel lavoro di cui si tratta in questa tesi. [1, 4]

### 3. TIPOLOGIE DI TERRENI

Esistono diverse tipologie di terreni sulla superficie terrestre, che dipendono da cinque fattori principali: tempo, clima, origine, topografia e organismi. La combinazione di questi cinque fattori determina la tipologia di terreno anche se l'influenza relativa di ogni fattore varia a seconda del luogo in cui ci si trova.

La formazione del suolo è un processo continuo anche se i cambiamenti più significativi si possono osservare solo dopo migliaia di anni. La temperatura, le precipitazioni e la formazione di ghiaccio influenzano notevolmente il terreno, infatti la tipologia di clima determina gli agenti atmosferici che si possono sviluppare in una regione. Sicuramente il clima è strettamente correlato alla tipologia di flora e fauna che si può sviluppare e quindi agli organismi presenti. Con il termine origine si intende rappresentare i depositi minerali e organici non consolidati che vanno a modificare la composizione del terreno e influiscono sulle caratteristiche chimico-fisiche del terreno stesso. Questi depositi provengono da vento, fiumi, frane, alluvioni e altri eventi che trasportano materiale. La topografia del territorio influisce notevolmente sul terreno che si andrà a formare, poiché la forma e l'inclinazione del territorio portano a radunare il materiale depositato in punti diversi a seconda della morfologia della superficie terrestre in quella determinata regione. [10, 11, 12, 13]

Oltre a questi cinque fattori che determinano la tipologia di terreno, nel caso della sepoltura, si deve tenere in considerazione anche la profondità a cui si trova l'oggetto sepolto. In strati molto profondi i reperti storici ritrovati sono in numero molto inferiore rispetto al numero di reperti ritrovati nel primo metro di profondità. Questo perché la maggior parte dei reperti in lega d'argento sono riconducibili ad oggetti preziosi, personali o funerari. I casi in cui gli oggetti si trovano a profondità superiori al metro sono più rari e legati a eventi catastrofici e/o naturali, come l'eruzione di un vulcano (come a Pompei ed Ercolano). [14]

In generale il terreno è un sistema molto complesso e di difficile simulazione, perciò per semplificarne lo studio si fa riferimento al triangolo della tessitura (Figura 4). La tessitura viene misurata attraverso la granulometria delle particelle minerali presenti nel terreno ed è correlata alle percentuali di limo, argilla e sabbia. All'interno del triangolo sono identificate 12 zone che rappresentano 12 categorie diverse di suolo. A seconda della tipologia di suolo che si vuole ottenere e quindi delle proprietà chimico-fisiche del terreno, si sceglieranno percentuali diverse dei 3 componenti. [15, 16]

## 4. MATERIALI E METODI

In questo capitolo si evidenzieranno le ipotesi di lavoro che si sono fatte e le variabili prese in considerazione per preparare i vari campioni. Inoltre verranno descritti i processi per la preparazione dei componenti utilizzati nella formazione del terreno. Il tutto con l'obiettivo di far comprendere il punto di partenza e in quali situazioni particolari si è scelto di portare avanti il lavoro.

Le scelte fatte e le variabili considerate non sono le uniche possibili ma sono in continuità con il lavoro sperimentale da cui si è partiti.

### 4.1 Assunzioni fatte e variabili considerate

I manufatti artistici e i reperti in Argento non sono costituiti da Ag puro ma presentano sempre impurezze di altri elementi quali piombo, bismuto e rame per i limiti tecnologici di estrazione. Nel caso in esame si è scelto di realizzare provini con una lega Ag-Cu, poiché il rame nell'antichità era aggiunto volontariamente all'argento per migliorarne le proprietà meccaniche. [1, 2, 14]

Come esplicitato precedentemente ci sono tre diverse tipologie di lega d'argento che si differenziano a seconda della percentuale di rame nella stessa. Nell'antichità la percentuale di rame in lega dipendeva a seconda dell'oggetto che si voleva produrre, le monete, ad esempio, avevano circa il 30% wt di Cu mentre gli oggetti funerari o i gioielli avevano una percentuale di Cu che era tra 3,6 e 7,6 % wt.

Siccome il reliquiario cinese oggetto d'esame del lavoro di ricerca che ha preceduto questa tesi, era costituito da una lega con 92,5% wt di Ag e 7,5% wt di Cu, per la realizzazione dei provini si è impiegata una lega sterling con le stesse percentuali in peso di Ag e Cu.

La lega è stata scelta sotto forma di lamina di spessore 0,5 mm, in modo da aumentare l'area di contatto con il terreno. Non è stato necessario utilizzare uno spessore superiore poiché gli eventuali prodotti di corrosione sarebbero stati solamente in superficie.

La lamina è stata inizialmente suddivisa in provini da 1 x 2,5 cm per far sì che questa potesse essere interamente interrata nel terreno disposto all'interno di una fiala falcon. Si è scelto di utilizzare la falcon come contenitore perché può essere utilizzata fino a 60°C, e la temperatura è un parametro fondamentale per l'accelerazione dell'invecchiamento.

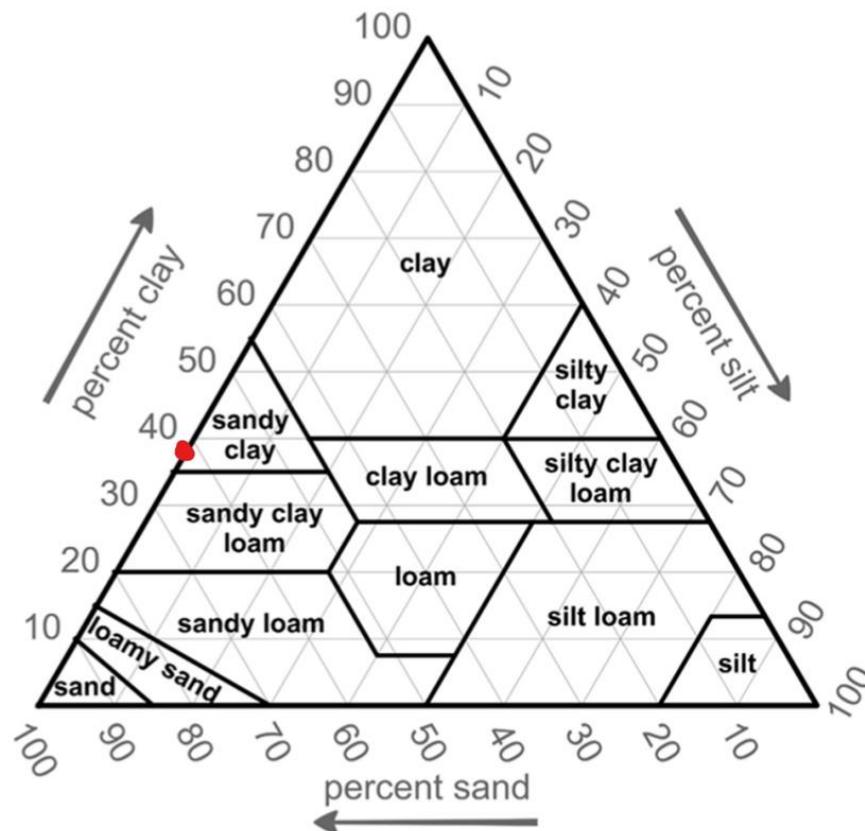
Per la preparazione dei terreni si è partiti dalla scelta della composizione. L'obiettivo è quello di avere un terreno che abbia una composizione standard e quindi molto comune in modo da non limitare l'esperimento ad una tipologia ristretta di terreno. Per decidere la composizione del terreno si è partiti dal triangolo della tessitura (Figura 4): si è pensato di scegliere un terreno neutro ma argilloso. È stata fatta questa scelta per sfruttare il fatto che l'argilla, tra i tre componenti del terreno, sia l'unica non inerte e quindi fondamentale per l'interazione con il metallo.

Per evitare di aumentare notevolmente il numero di variabili e supportati dal fatto che il silt si differenzia dalla sabbia solo per una granulometria inferiore, si è ipotizzata zero la percentuale di silt nel terreno. In questo modo, osservando la Figura 3 è bastato muoversi lungo la linea di Alkemade dell'argilla per ottenere la composizione del terreno. Per ottenere un terreno argilloso senza entrare nella zona "clay" si doveva stare al di sopra del 25% ma sicuramente al di sotto del 55%. Per cui si è scelto di posizionarsi circa a metà, ovvero 38% di Argilla [14, 16]. Di conseguenza la sabbia dovrebbe essere il 62% seguendo il grafico, ma si è scelto di metterne solo il 58% per inserire anche 4% di acidi umici.

Gli acidi umici sono solo una frazione delle sostanze umiche presente nel terreno. Le sostanze umiche hanno una struttura che si compone di diverse molecole con nuclei aromatici con sostituenti fenolici e carbossilici collegati insieme. Le strutture a cui danno vita sono molto complesse e con una massa molecolare molto elevata. I gruppi fenolici e carbossilici sono quelli responsabili della reattività superficiale delle sostanze umiche.

In particolare, gli acidi umici si comportano come acidi di-basici o tri-basici, ovvero acidi che hanno rispettivamente due e tre atomi di idrogeno sostituibili. Nel caso in esame sono stati utilizzati sali sodici di acidi umici commercializzati dalla Merck (H16752). Questi acidi umici in particolare complessano i metalli pesanti. [14]

Si è scelto di utilizzare questi acidi umici per rappresentare la parte organica del terreno e siccome derivano dalla biodegradazione di piante, resti animali e dall'attività microbica contengono la maggior parte delle sostanze organiche che si possono trovare negli strati superficiali del terreno, ovvero a profondità inferiori al metro, zona di interesse nel caso in esame. Gli acidi umici della Merck si presentano sotto forma di piccole sferette nere e a contatto con acqua si disciolgono dando una soluzione basica. [17]



**Figura 4:** Triangolo della tessitura con indicazione, tramite un puntino rosso, della composizione scelta per il terreno utilizzato nell'esperimento.

Al terreno composto da 38% di argilla, 58% di sabbia e 4% di acidi umici si è aggiunta una parte di soluzione acida, questo per abbassare il pH già basico per la presenza di argilla, ma soprattutto per la presenza degli acidi umici che se disciolti solamente in acqua avrebbero dato un pH del terreno estremamente basico (>9). Questo era assolutamente da evitare in quanto per far sì che il terreno possa degradare la lamina in lega di argento si deve ottenere un pH da 2 a 6 [14].

Per adattarsi alle falcon scelte come contenitori si è deciso di mantenere costante il quantitativo di terreno in modo che  $\frac{3}{4}$  della falcon fosse riempita con il terreno mentre l'altro  $\frac{1}{4}$  fosse riempito d'aria, che è un componente fondamentale per la degradazione della lamina.

Per questo motivo il quantitativo di terreno introdotto all'interno della falcon è stato sempre di 50 g. Si è scelta in seguito la quantità (in ml) di soluzione acida da dover introdurre per far sì che il terreno risultasse compatto ma malleabile, in modo da poter introdurre la lamina agevolmente, ma senza che fosse troppo morbido o con una consistenza fangosa. Inoltre, si è pensato di introdurre una soluzione acida con una molarità non troppo elevata in modo da introdurre anche acqua all'interno del terreno, questo perché l'acqua funge da elettrolita nella reazione di corrosione della lamina e quindi si è ipotizzato che la presenza d'acqua potesse facilitare la degradazione della lega d'argento. Perciò si è deciso di introdurre 5 ml di soluzione acida nella composizione standard del terreno.

Come acido si è scelto un acido abbastanza forte per abbassare il pH ma che non complessasse l'argento, ovvero l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Si è utilizzata una soluzione 2 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dopo aver verificato che questa concentrazione fosse sufficiente a garantire un pH nel range sopra indicato.

La composizione base del terreno in cui interrare i provini di Argento è stata dunque definita come segue:

- 19 g di Argilla
- 29 g di Sabbia
- 2 g di Acidi Umici
- 5 ml di una soluzione 2 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Partendo da questa composizione sono stati preparati diversi terreni considerando variazioni delle seguenti grandezze:

1. Quantità di  $\text{H}_2\text{O}$ : Introducendo 2ml di  $\text{H}_2\text{O}$  si pensava che potesse aumentare la degradazione della lamina siccome l'acqua avrebbe fatto da elettrolita nel sistema studiato.
2. Composizione del terreno; in questo caso si sono variati i quantitativi di:
  - a. Acidi umici: diminuendo gli acidi umici (2%) rispetto allo standard del 4%, si è ipotizzato che il pH fosse più acido e che quindi la degradazione sulla lega d'argento potesse essere maggiore
  - b. Argilla: spostandoci nella zona del triangolo della tessitura corrispondente a "clay", in modo da avere un terreno molto argilloso.
  - c. Sabbia: spostandoci nella zona del triangolo della tessitura corrispondente a "sand", in modo da avere un terreno con pochissima argilla.
3. Molarità della soluzione acida: Diminuendo la molarità della soluzione si ipotizzava un aumento di pH.
4. Tipologia di acido:
  - a.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : acido inorganico forte
  - b.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : acido organico decisamente più debole rispetto all'acido solforico; l'acido acetico essendo più debole dovrebbe dare un pH superiore rispetto alla stessa quantità di acido solforico in soluzione.

5. Utilizzo di H<sub>2</sub>O marina simulata: si è ipotizzato di utilizzare acqua di mare simulata per verificare se la formazione del composto complesso Ag(Cl,Br) sulla superficie del reliquiario analizzato nel lavoro che precede questa tesi fosse dovuta alla sepoltura dello stesso in un luogo marino.

6. Tempo di Mantenimento in stufa a 50°C: si è pensato di produrre due provini uguali per ogni variabile modificata in modo che uno dei due fosse lasciato in stufa per un tempo superiore allo scopo di verificare se, come ci si aspetterebbe, la degradazione dei provini rimasti più tempo in stufa fosse più avanzata.

## 4.2 Preparazione dei componenti per la formazione del terreno

Una volta determinata la composizione standard del terreno e scelte le variabili da tenere in considerazione per la preparazione dei provini si è proceduto con la preparazione delle componenti necessarie alla preparazione dei terreni in cui inserire le lamine in lega d'argento.

### ○ Sabbia

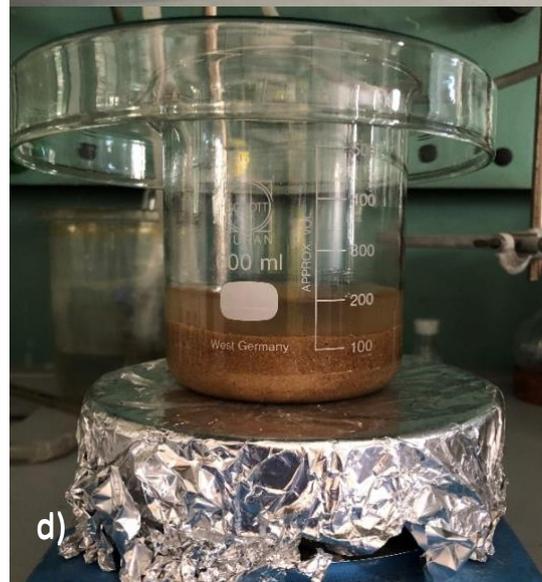
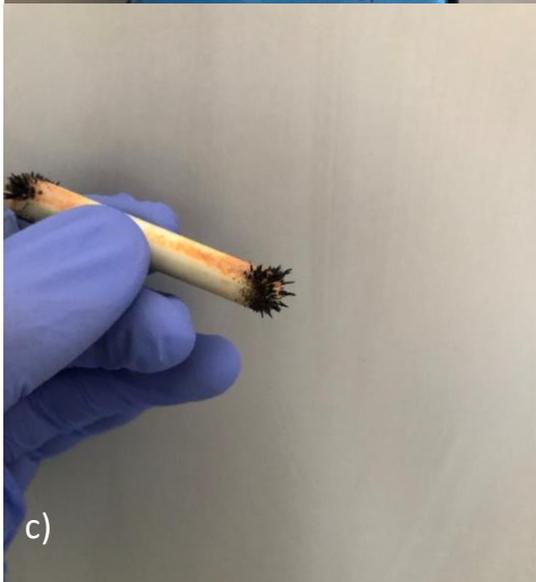
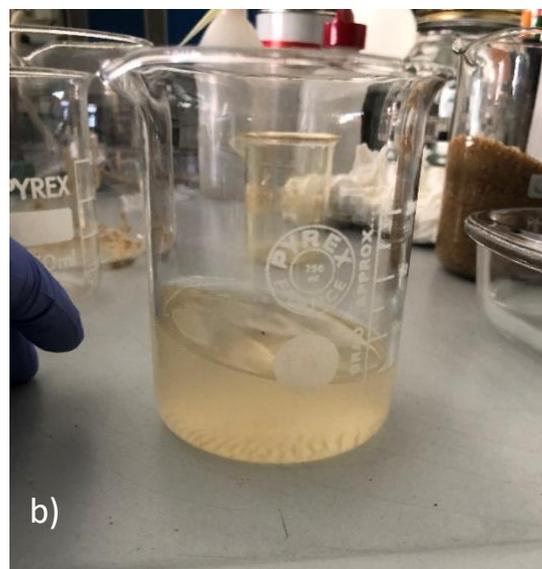
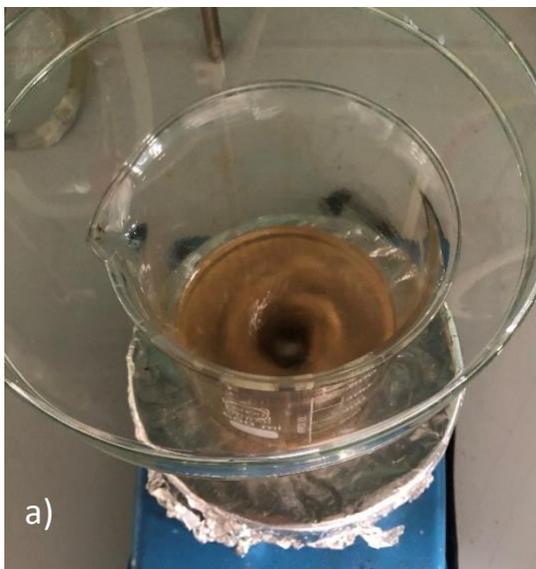
La sabbia utilizzata è una sabbia specifica, ovvero la sabbia utilizzata nei campi da beach volley. Il primo passaggio fondamentale è stato il lavaggio della sabbia con acetone per andare ad eliminare tutte le tracce organiche presenti.

In particolare, si sono seguiti i seguenti passaggi:

- Utilizzando un beker grande da 500ml si è introdotto un volume di sabbia di 100 ml e poi si è aggiunto acetone fino al raggiungimento di 200 ml in totale.
- Il beker è stato posto su un agitatore magnetico e all'interno del beker è stata inserita un'ancoretta per agitare la sospensione di sabbia e acetone in modo che l'acetone venisse in contatto con tutti i granelli di sabbia e andasse ad eliminare le tracce organiche (Figura 5a)
- Il beker viene coperto in modo tale che l'acetone non evapori durante l'agitazione perché se evaporasse l'ancoretta non sarebbe in grado di agitare una sospensione in cui la fase liquida è in rapporto molto inferiore rispetto alla fase solida.
- Dopo 30 minuti in agitazione si è decantata la sospensione in modo da eliminare l'acetone.
- L'acetone decantato non è più trasparente ma appare opaco, questo perché probabilmente alcune impurezze organiche presenti nella sabbia sono rimaste in sospensione con esso (Figura 5b).
- Una volta tolta l'ancoretta si notano dei frammenti di colore nero che rimangono magneticamente attaccati all'ancoretta, questi potrebbero essere costituiti da magnetite, materiale che potrebbe essere presente nella sabbia e che viene raccolto dall'ancoretta per attrazione magnetica (Figura 5c).
- Infine, la sabbia ancora umida viene disposta in un contenitore in cui possa essere stesa per asciugare.
- L'operazione è stata ripetuta più volte in modo da ottenere circa 700 g di sabbia lavata.
- Una volta asciutta la sabbia è stata sottoposta ad un secondo lavaggio, questa volta utilizzando una soluzione di acido nitrico. Si è deciso di procedere al lavaggio in acido nitrico perché elimina le impurezze metalliche adsorbite sulla superficie dell'ossido di silicio. In particolare gli ioni metallici trovano dei siti carichi negativamente (O<sup>-</sup>) in cui vanno ad attaccarsi e dai

quali vengono scalzati dal catione proveniente dall'acido che è più forte. Questo processo cerca di riprodurre il meccanismo di lisciviazione che avviene in natura con le piogge acide, queste percolando nel terreno portano via i metalli adsorbiti sulla superficie. [14]

- Viene utilizzato nuovamente il beker da 500 ml in cui inserire un volume di 100 ml di sabbia asciutta e 100 ml di soluzione 0,1 M di acido nitrico.
- La sospensione viene lasciata sull'agitatore magnetico con la rispettiva ancoretta all'interno del beker per 30 minuti (Figura 5d).
- Al termine la sospensione viene decantata per allontanare la soluzione 0,1 M di acido nitrico.
- Infine dopo un lavaggio con acqua deionizzata per evitare che rimangano tracce di acido la sabbia viene messa nuovamente ad asciugare. (Le operazioni di asciugatura possono essere eseguite mettendo il contenitore in stufa per accelerare il processo.) (Figura 5e).
- Anche in questo caso il processo di lavaggio viene ripetuto in modo da lavare tutti i 700 g di sabbia necessari per la preparazione dei provini.





**Figura 5:** fotografie di diversi passaggi fondamentali del lavaggio della sabbia in acetone e in una soluzione 0,1 M di acido nitrico. In particolare: (a) beker contenente sabbia e acetone in sospensione posto su un agitatore magnetico; (b) acetone decantato al termine del lavaggio; (c) probabili frammenti di magnetite attratti magneticamente dall'ancoretta; (d) beker contenente sabbia e soluzione 0,1 M di acido nitrico in sospensione posto su un agitatore magnetico; (e) sabbia disposta in un contenitore largo pronta per l'asciugatura.

- **Soluzione 2 M di  $H_2SO_4$**
  
- **Soluzione 2 M di  $CH_3COOH$**
  
- **Acqua di mare sintetizzata**

La principale caratteristica dell'acqua di mare è il contenuto di sale in forma dissociata, che viene misurato in salinità che indica appunto la quantità di sali disciolti nell'acqua. Questi in natura provengono da un costante apporto di sostanze saline da fiumi, vulcani sottomarini e da organismi marini in decomposizione. In particolare la salinità misura il quantitativo di sale presente in 1 Kg di acqua di mare e viene misurata in (per mille), in media per le acque oceaniche è il 35 (per mille). Siccome il reliquiario analizzato nel lavoro precedente a questo proveniva dalla Cina e poiché l'obiettivo era quello di avvicinarsi il più possibile alle condizioni di provenienza del manufatto, si è pensato di prendere come salinità quella del Mar Giallo che è 31 per mille.

Si è deciso di sintetizzare l'acqua di mare in laboratorio invece di prenderne un campione per evitare di considerare tutta la parte organica presente nell'acqua di mare naturale.

I sali presenti in maggiore quantità nell'acqua marina sono quelli elencati in Tabella 1, dove nella prima colonna sono riportate le quantità in grammi di ogni sale riferiti ad 1 kg di acqua di mare. Le quantità nella seconda colonna sono quelle riferite alla salinità media degli oceani (35 per mille) mentre nella terza colonna ci sono le quantità in riferimento alla salinità del Mar Giallo (31 per mille).

[18]

SALI	Salinità media [g/Kg]	Salinità del Mar Giallo [g/100 g]
Cloruro di sodio	27,123	2,402
Cloruro di magnesio	3,087	0,337
Solfato di magnesio	1,658	0,147
Solfato di calcio	1,260	0,112
Solfato di potassio	0,863	0,076
Carbonato di calcio	0,123	0,011
Bromuro di magnesio	0,076	0,007
Totale	35,000	3,100

**Tabella 1:** Sali disciolti nell'acqua di mare sintetizzata con la relativa quantità per la salinità media degli oceani e in particolare per la salinità del Mar Giallo (Cina). [18]

I sali presenti in tabella erano tutti disponibili in laboratorio a parte il Bromuro di magnesio, che è stato sostituito con il bromuro di sodio.

Questa variazione è consentita dal momento che il rapporto Cl/Br = 1000 è rispettato ugualmente.

Questi sali sono stati poi miscelati all'acqua deionizzata fino ad ottenere una miscela trasparente. Per disciogliere completamente i sali in acqua è stato utilizzato sia il miscelatore magnetico che il sonicatore come mostrato in Figura 6a e 6b.

Si è misurato anche il pH dell'acqua di mare sintetizzata, che dopo numerose prove, è risultato essere identico a quello dell'acqua deionizzata, ovvero 7,7.



**Figura 6:** Miscelazione dei sali elencati in Tabella 1 e acqua deionizzata mediante l'utilizzo di un agitatore magnetico (a) e un sonicatore (b).

### 4.3. Preparazione dei campioni

I vari componenti sono stati miscelati e una volta ottenuto il terreno questo è stato inserito all'interno della falcon contrassegnandola con un'etichetta.

Nella tabella 2 vengono riportati: il numero del campione, la composizione del terreno e alcuni dati raccolti al termine della preparazione.

Il dato del peso netto rappresenta il peso netto del terreno che si trova all'interno della falcon. Questo dato risultava interessante da misurare per dimostrare come il quantitativo di terreno fosse quasi sempre lo stesso in tutti i campioni e quindi la composizione fosse effettivamente rispettata.

Il pH riportato è indicativo in quanto non è stato ottenuto uno strumento apposito per misurare il pH nei terreni ma con un pH-metro per soluzioni. Quindi i dati riportati non sono molto accurati ma sono sufficienti per mostrare come il pH nella maggior parte dei terreni è leggermente acido, mentre invece è basico nei terreni contenenti acqua marina simulata. In quest'ultimo caso non viene aggiunta la soluzione acida di acido solforico e prevale la basicità impartita dagli acidi umici. Invece il pH diminuisce nel terreno sabbioso, questo è probabilmente dovuto alla bassissima percentuale di argilla che è la parte basica all'interno del terreno.

Come ultimo passaggio sono state inserite le lamine in lega d'argento all'interno di ogni falcon. Prima di inserirle le lamine sono state lavate con una soluzione 0,1 M di acido solforico e poi sciacquate con acqua distillata per evitare di influenzare il pH del terreno e infine asciugate.

Come mostrato in Figura 7 le falcon riempite con il terreno e le lamine in lega d'argento all'interno, vengono disposte tutte all'interno di una stufa in cui sono impostati 50°C costanti. È stata scelta questa temperatura siccome intorno ad un metro di profondità il suolo presenta una temperatura che si aggira intorno ai 30-40°C ma dal momento che l'obiettivo era quello di ottenere una degradazione accelerata si è pensato di spingere la temperatura fino a 50°C [14]. Nella stufa utilizzata non è stato possibile controllare l'umidità residua e quindi l'ambiente risultante è secco.

I campioni dal n°1 al n°6 e dal n°8 al n°12 sono rimasti in stufa per 40 giorni.

I campioni, invece, la cui sigla termina con “\_5m” sono rimasti in stufa 159 giorni, ovvero poco più di 5 mesi, sempre ad una temperatura costante di 50°C.

Come si evince dalla Tabella 2, il campione n°1 e n°7 non sono stati interrati ma sono solo stati inseriti all'interno della falcon per avere un campione da confrontare con gli altri, il cosiddetto bianco.

Numero Provino	Composizione	Dati
01	Bianco (solo lamina in lega di Ag)	P <sub>netto</sub> =14,37 g
02	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)	P <sub>netto</sub> =53,08 g pH=6,5
03	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) 2 ml di H <sub>2</sub> O	P <sub>netto</sub> =52,36 g pH=6,2
04	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 1 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)	P <sub>netto</sub> =54,34 g pH=5,87

05	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =52,52 g pH=6,0
06	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di CH <sub>3</sub> COOH (2M)	P <sub>netto</sub> =55,30 g pH=5,7
08	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M) 2 ml di H <sub>2</sub> O	P <sub>netto</sub> =54,07 g pH=5,4
09	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> O marina simulata	P <sub>netto</sub> =50,08 g pH=8,3
10	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 7 ml di H <sub>2</sub> O marina simulata	P <sub>netto</sub> =55,76 g pH=8,3
11	14 g di Sabbia 34 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =52,67 g pH=6,4
12	44 g di Sabbia 4 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =54,39 g pH=2,1
01_5m	Bianco (solo lamina in lega di Ag)	P <sub>netto</sub> =14,37 g
02_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)	P <sub>netto</sub> =54,75 g pH=6,5
03_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) 2 ml di H <sub>2</sub> O	P <sub>netto</sub> =53,13 g pH=5,87
05_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =53,45 g pH=6,0
06_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di CH <sub>3</sub> COOH (2M)	P <sub>netto</sub> =53,05 g pH=5,7

08_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M) 2 ml di H <sub>2</sub> O	P <sub>netto</sub> =54,09 g pH=5,4
09_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> O marina simulata	P <sub>netto</sub> =56,77 g pH=8,3
10_5m	29 g di Sabbia 19 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 7 ml di H <sub>2</sub> O marina simulata	P <sub>netto</sub> =55,55 g pH=8,3
11_5m	14 g di Sabbia 34 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =53,05 g pH=6,4
12_5m	44 g di Sabbia 4 g di Argilla 2 g di Acidi Umici 5 ml di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M)	P <sub>netto</sub> =51,44 g pH=2,1

**Tabella 2:** Tabella riassuntiva della composizione dei campioni preparati in laboratorio con il peso e il pH del terreno.



**Figura 7:** Falcon riempita con il terreno preparato al cui interno è stata inserita anche una lamina in lega d'argento.

Al termine del periodo in stufa le falcon sono state svuotate dal terreno ed è stata prelevata la lamina. Su di essa rimaneva adeso il terreno e quindi si è proceduto con una pulizia meccanica della lamina. Non si sono utilizzati solventi o acqua per evitare che questi potessero asportare o modificare i prodotti di degradazione.

Il primo lotto di campioni, ovvero quelli tolti dalla stufa dopo 40 giorni, è stato pulito con facilità perché il terreno era ancora umido e l'asportazione meccanica mediante i guanti in lattice risultava semplice. Nonostante questo però su alcuni campioni è rimasto ben adeso un quantitativo elevato di terreno, che non è stato volontariamente asportato mediante l'utilizzo di spatole per evitare di asportare i prodotti di degradazione che in seguito al poco tempo di mantenimento in stufa potavano essere poco adesi alla superficie della lamina. Il terreno all'interno della falcon che conteneva il campione n°10 era il più umido tra tutti i campioni, infatti il quantitativo di terreno rimasto sulla lamina era veramente basso.

Il secondo lotto, invece, dopo 159 giorni in stufa presentava un terreno molto secco, questo ha comportato difficoltà notevoli nella rimozione del terreno dalla lamina.

Per questi campioni, infatti, non era sufficiente l'uso dei guanti ma si è dovuto ricorrere all'uso di spatole per andare a rimuovere meccanicamente il terreno adeso alla superficie della lega. Agendo in questo modo si rischiava non solo di danneggiare la lamina provocando solchi sulla superficie ma anche di andare a rimuovere l'effettivo prodotto di degradazione presente su di esso. La rimozione era però necessaria in quanto gli strumenti utilizzati per caratterizzare i campioni avrebbero potuto registrare solo il segnale proveniente dal terreno. L'unico campione che presentava un terreno ancora umido era il campione n°20 ma soprattutto il campione n°21, ovvero i campioni in cui è stata utilizzata acqua di mare simulata invece della soluzione 2 M di acido solforico.



**Figura 8:** Terreno dopo 159 giorni in stufa, una volta estratto dalla falcon ne mantiene la forma a causa dell'umidità residua estremamente bassa

## 5. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE

L'obiettivo delle analisi effettuate è quello di osservare gli eventuali prodotti di corrosione presenti sulla superficie delle lamine.

Sono state impiegate le seguenti tecniche di caratterizzazione:

5.1. Analisi stereomicroscopiche

5.2. Analisi di diffrazione di raggi X (XRD)

5.3. Analisi FESEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope

5.4. Analisi EDX: Energy Dispersive X-Ray

### 5.1. Stereomicroscopio

Lo stereomicroscopio a differenza dei microscopi ottici tradizionali utilizza la luce riflessa dal campione e non la luce trasmessa, e ciò costituisce un enorme vantaggio perché permette di analizzare campioni massivi e/o opachi che non sarebbero esaminabili con un microscopio a trasmissione. Quindi in questo microscopio la luce proviene da sopra il campione e viene riflessa da esso per essere analizzata ed è quindi perfetto per analizzare campioni metallici, come nel nostro caso.

Il microscopio utilizzato per la caratterizzazione delle lamine in questo esperimento è lo stereomicroscopio Leica MZ16 (Wetzlar, Germany) con aggiunta di due fibre ottiche per aumentare l'illuminazione del campione. La luce proveniente dalla parte alta dello strumento e dalle fibre ottiche viene riflessa dal campione in esame e viene raccolta, focalizzata e indirizzata tramite delle lenti in modo da produrre un'immagine ingrandita del campione stesso. Lo stereomicroscopio Leica utilizzato possedeva obiettivi da 0,5x a 10x che garantivano ingrandimenti notevoli e a seconda dell'inclinazione e dell'intensità luminosa prodotta dalle fibre ottiche si possono ottenere immagini a video più o meno illuminate. Le fibre ottiche possono essere di grande aiuto per un'illuminazione accurata del campione ma allo stesso tempo devono essere posizionate in modo che non ci siano punti che risultino totalmente bianchi a causa di una sovraesposizione alla luce, soprattutto se l'oggetto analizzato è in materiale metallico.

Nel caso in esame si è utilizzato questo stereomicroscopio con l'obiettivo di analizzare come si presentavano le lamine dopo il dissotterramento e per osservare che il quantitativo di terreno sulla superficie del campione non fosse troppo elevato rendendo inutili le indagini superficiali condotte successivamente. In particolare, si sono ottenute immagini utilizzando l'obiettivo 1,25x e 8x in modo da verificare se fosse possibile osservare eventuali prodotti di corrosione anche con lo stereomicroscopio.

## 5.2. Analisi di diffrazione di raggi X (XRD)

La tecnica di diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi non distruttiva che consente di ricavare informazioni sulla struttura cristallina di un materiale e permette di individuare eventuali fasi presenti nel campione. La tecnica si basa sulla diffrazione di una radiazione X incidente sulla superficie del campione. I centri di scattering sono proprio gli atomi posizionati in maniera ordinata all'interno della fase cristallina da cui si è in grado di riconoscere le fasi cristalline presenti.

Lo strumento è composto da una sorgente di raggi X, un monocromatore e un collimatore, un goniometro e un rivelatore di raggi X.

Si è scelto di utilizzare questa tecnica per riconoscere le fasi cristalline presenti all'interno della lamina in lega Ag-Cu e per confrontarle con quelle presenti negli altri campioni rimasti interrati per diverso tempo.

Si è utilizzato un PANalytical X'Pert Pro instrument con radiazione Cu-K $\alpha$  in configurazione Bragg-Brentano; in tale configurazione la sorgente e il rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che rimane fisso.

In particolare, si è scelto di posizionare il campione in lega di Ag direttamente sul portacampioni senza utilizzare il solito supporto polimerico sul quale viene fissato il campione. In questo modo si evita di rovinare una delle due facce del campione e il portacampioni e la lamina dovrebbero essere sullo stesso piano. Se ciò non avvenisse si riscontrerebbero degli sfasamenti dei picchi registrati dallo strumento rispetto ai picchi riportati nelle schede di riferimento.



**Figura 9:** Strumento XRD presente al Politecnico ed utilizzato per le analisi dei campioni di questo lavoro

### 5.3. Analisi FESEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope

Il Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) è un microscopio ottico a scansione con effetto di campo che permette di aumentare l'intensità del flusso di elettroni che incide sulla superficie del campione ottenendo una risoluzione che si avvicina al nm. Esattamente come un SEM permette di studiare la microstruttura di un campione dal punto di vista morfologico e topologico. Rientra nella categoria delle tecniche di imaging non distruttive che utilizzano un fascio elettronico che interagisce con la materia. [19] Il fascio elettronico che colpisce la superficie può dare delle interazioni elastiche e anelastiche con essa. Dalle interazioni elastiche si ricavano le informazioni provenienti dagli elettroni back scattered tramite i quali si ricostruisce un'immagine sensibile alla composizione chimica della superficie del campione. Questo accade poiché gli elettroni retrodiffusi provenienti da atomi con elevato numero atomico ( $Z$ ) danno origine ad un segnale più intenso che sul monitor dello strumento risultano più chiare, il contrario accade per gli elettroni retrodiffusi provenienti da atomi con  $Z$  piccolo. Dalle interazioni anelastiche invece si hanno diversi tipi di segnali tra cui gli elettroni secondari che avendo un'energia inferiore rispetto a quella incidente danno informazioni sulla morfologia del campione. Si ricava questa informazione dagli elettroni secondari siccome questi hanno una profondità di campo molto elevata, che permette di mettere a fuoco superfici molto rugose e tridimensionali.

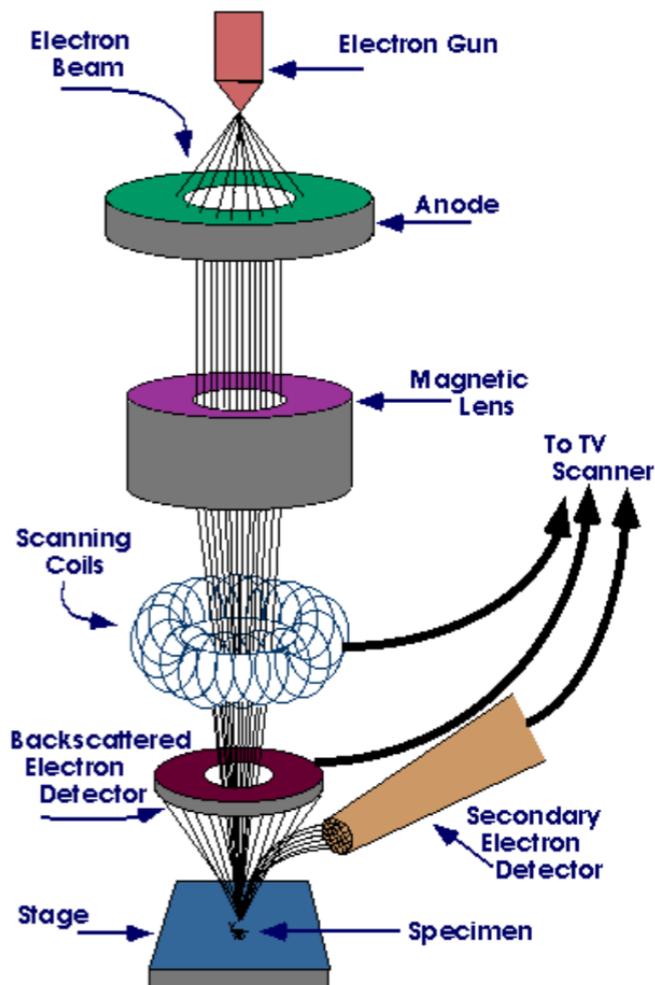
Il FESEM a differenza del SEM ha una sorgente a catodo freddo in tungsteno (W) che quindi non necessita del raggiungimento di elevate temperature ma è in grado di emettere elettroni grazie all'elevato potenziale applicato. Invece la maggior parte dei SEM ha una sorgente termoionica.

Il FESEM rappresentato schematicamente in Figura 10 è composto principalmente da:

- Sorgente di elettroni a forma di cuspidi con una punta estremamente fine. La sorgente è in tungsteno e viene chiamata a catodo freddo
- Due anodi per focalizzare elettrostaticamente il fascio. Tra la punta della sorgente e il primo anodo c'è una tensione di estrazione che controlla la corrente di emissione, mentre tra la punta ed il secondo anodo c'è una tensione di accelerazione che influenzerà la risoluzione spaziale dell'immagine
- Due lenti magnetiche per focalizzare il fascio che hanno la funzione di migliorare la risoluzione dell'immagine
- Un diaframma che consiste in un'apertura del condensatore per bloccare le radiazioni più esterne e rifinire il fascio
- Uno scanning coils che ha la funzione di deviare il fascio permettendo la scansione del campione
- Camera porta-campioni
- Sistema che permette di fare vuoto all'interno della camera per evitare che gli elettroni possano essere sottoposti a scattering a causa di particelle presenti nell'ambiente circostante ai campioni stessi. Nel FE-SEM il livello di vuoto richiesto è ultra alto vuoto che consiste in una pressione  $<10^{-7}$  Pa
- Detector che raccolgono il segnale proveniente dal campione e lo traducono sotto forma di immagine. Ci sono diverse tipologie di detector e ognuno è adibito alla raccolta di una sola tipologia di segnale, ovvero c'è un detector per gli elettroni retrodiffusi e uno per gli elettroni secondari.

Si è scelto di utilizzare il FESEM in questo lavoro per osservare l'eventuale presenza di prodotti di corrosione e per osservare la morfologia della lamina in lega Ag-Cu.

Lo strumento a disposizione per questo lavoro di tesi è uno ZEISS Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy in cui si è impostata una tensione di accelerazione di 5 KV e una distanza di lavoro che andava dai 3,9 nm ai 6,0 nm a seconda del campione analizzato.



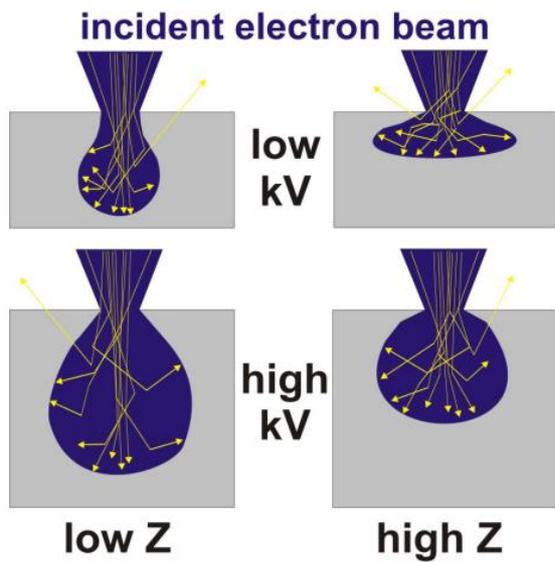
**Figura 10:** Schema riassuntivo di un microscopio elettronico a scansione con effetto di campo FESEM [19].

#### 5.4. Analisi EDX: Energy Dispersive X-Ray

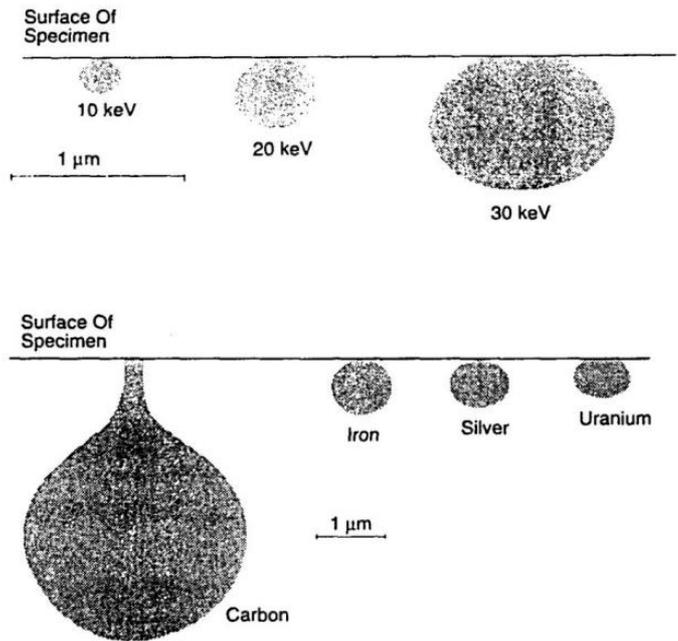
L'analisi EDX è un'analisi non distruttiva che accompagna molto spesso la microscopia elettronica. Questa tecnica fornisce informazioni qualitative e semi-quantitative sulla composizione elementare della superficie che si vuole analizzare. Durante la scansione della superficie del campione da parte del fascio di elettroni del SEM o FE-SEM si producono anche raggi X che vengono generati dall'interazione anelastica degli elettroni con il campione stesso. Lo spettro di radiazioni emesse è formato da un fondo continuo di raggi X che non fornisce alcuna informazione (Bremsstrahlung continuum) e da raggi X caratteristici di ogni elemento presente. Queste informazioni vengono ottenute grazie al fatto che quando un elettrone primario incidente arriva sulla superficie scade via un elettrone appartenente ad un orbitale interno dell'atomo e fa sì che un elettrone di una shell più esterna vada a ricoprire lo spazio lasciato dall'elettrone. Durante la transizione l'elettrone perde energia sotto forma di un fotone X (con maggior probabilità) e l'energia del fotone X prodotto è pari alla differenza di energia tra i due stati energetici. Tali transizioni sono specifiche per ogni elemento. Misurando i fotoni X emessi è possibile dunque ricavare la composizione chimica del campione. Questa analisi non riesce a rilevare idrogeno (H) ed elio (He) siccome hanno un numero atomico ( $Z$ ) molto piccolo non possono generare raggi X; mentre per tutti gli elementi con  $Z < 11$ , che è il numero atomico del sodio (Na), le informazioni che si ottengono sono solo qualitative, poiché il segnale è molto debole e quindi non è possibile risalire ad una percentuale reale di quell'elemento nel campione. In generale il segnale dei raggi X proviene da un volume di interazione, chiamato anche "pila di interazione", che dipende sia dall'energia del fascio incidente sia dal numero atomico degli atomi che compongono il campione. Infatti, come si evince dalla Figure 11 e 12, per gli atomi con  $Z$  minore, ovvero gli atomi più leggeri, il segnale proviene da un volume d'interazione grande e quindi da profondità che possono raggiungere anche 1 micron dalla superficie. Se  $Z$  è grande il collo d'interazione presente con elementi leggeri scompare e il volume d'interazione diminuisce. Questo accade poiché il fascio incidente interagisce con un numero elevato di elettroni perdendo energia fin dai primi nanometri di profondità. Aumentando l'energia del fascio incidente la "pila d'interazione" diminuisce in volume sempre per una maggiore perdita di energia nei primi strati superficiali. [20]

Il detector utilizzato per intercettare il segnale dei raggi X è costituito da un semiconduttore drogato, in particolare da un monocristallo di silicio drogato con litio rivestito alle estremità da uno strato conduttivo in oro. Il sistema è tenuto a  $-192^{\circ}\text{C}$  utilizzando azoto liquido, la bassa temperatura risulta fondamentale per raffreddare il detector in modo da ridurre il rumore termico che andrebbe ad inficiare sulla misura siccome i segnali sono deboli.

Il detector associato al FE-SEM utilizzato per questo lavoro è un Oxford EDS microanalysis (Liquid-N<sub>2</sub> cooled Si(Li) detector). In questo lavoro si è scelto di utilizzare questa tecnica per caratterizzare i campioni soprattutto per analizzare eventuali variazioni di composizione delle lamine.



**Figura 11:** volume di interazione di un fascio di elettroni con la superficie del materiale da analizzare al variare dell'energia del fascio incidente e del numero atomico (Z).



**Figura 12:** dimensioni della “pera di interazione” al variare dell'energia del fascio incidente e del numero atomico (Z)

Oltre alle analisi sulla superficie delle lamine sono state condotte delle analisi anche sui componenti del terreno di cui non si avevano informazioni certe, ovvero la sabbia e l'argilla, mentre per gli acidi umici questi sono dotati di un certificato di analisi in cui compaiono gli elementi presenti all'interno del prodotto [scheda tecnica].

Nel caso di sabbia e argilla sono state eseguite:

- 5.2. Analisi di diffrazione di raggi X (XRD)
- 5.5. Analisi XRF: X-Ray Fluorescence

L'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) si è condotta per stabilire i segnali di sabbia e argilla in modo che confrontando questi con quelli del campione fosse possibile attribuire eventuali picchi presenti nello spettro del campione ai segnali di sabbia e argilla. Questo poiché potrebbero rimanere adese alla superficie in seguito al dissotteramento della lamina dal terreno. Per analizzarle si sono utilizzati dei portacampioni appositi per l'analisi delle polveri e perciò non si dovrebbe verificare lo sfasamento dei picchi come nel caso delle lamine.

## 5.5. Analisi XRF: X-Ray Fluorescence

La tecnica XRF utilizzata per analizzare la composizione di sabbia e argilla è una tecnica non distruttiva e si basa sullo studio della radiazione di fluorescenza X. Questa radiazione è emessa dagli atomi del campione in esame in seguito ad un'eccitazione per mezzo prevalentemente di raggi X. Quando un atomo è investito da una radiazione incidente di energia opportuna vi è una probabilità diversa da zero che un elettrone dell'atomo in questione venga espulso dal livello energetico al quale si trova ( $E_1$ ) lasciando una lacuna che verrà riempita da un elettrone che si trova ad un livello energetico superiore ( $E_2$ ) liberando un fotone di energia ( $E=E_2-E_1$ ). La radiazione di fluorescenza emessa da un determinato elemento chimico ha uno spettro caratteristico che dipende dai suoi livelli energetici e lo rende riconoscibile. I livelli energetici sono indicati con le lettere K, L, M... partendo dalla shell più interna e il livello di partenza dell'elettrone che sostituirà la lacuna è indicato da lettere dell'alfabeto greco  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... dove  $\alpha$  indica che l'elettrone proviene dal livello ammesso immediatamente superiore. [21]

Nello specifico lo strumento utilizzato per queste analisi è il THERMO Niton XL3T GOLDD (East Greenbush, NY) che è dotato di un detector Large Drift Detector con superficie di 25 mm<sup>2</sup> e risoluzione energetica di 135 eV. Lo strumento opera con un target in Ag, con corrente massima di 100  $\mu$ A e tensioni comprese tra 6 e 50 kV. Ogni analisi prevede 4 misure sequenziali con 4 voltaggi e 3 filtri differenti in modo da migliorare la risposta del materiale nell'intervallo energetico dello spettro per la durata di 120". Lo strumento utilizzato può rilevare gli elementi fino al magnesio, tutti quelli con numero atomico inferiore non vengono rilevati.

Lo strumento ha quattro modalità di misura differenti che variano per tensione ed eventuali filtri, queste sono: main (40 kV con filtro in ferro e alluminio), low (20 kV con filtro in rame) high (50 kV con filtro in molibdeno) light (8 kV senza filtro). Ciascun punto di analisi corrisponde a un'area circolare avente un diametro di 8 mm. Dalle analisi condotte possiamo ricavare informazioni solo qualitative sugli elementi presenti perché per ottenere un risultato quantitativo è necessario elaborare i dati utilizzando materiali con composizione nota, ovvero uno standard di calibrazione mentre nel nostro caso abbiamo utilizzato solo la calibrazione interna di cui era dotato lo strumento utilizzato.

L'analisi composizionale XRF è stata utilizzata per evidenziare quali elementi fossero presenti nella sabbia e nell'argilla e per confrontare questi con quelli emersi dall'analisi EDX.

## 6. RISULTATI DELLE CARATTERIZZAZIONI SUPERFICIALI DELLE LAMINE IN LEGA ARGENTO-RAME

In questo capitolo sono presentate e discusse le analisi dei provini di Ag-Cu dopo invecchiamento accelerato ed ottenute tramite diffrazione di raggi X (XRD), microscopia ottica e microscopia elettronica. Verranno prima analizzati i campioni del primo lotto, ovvero le lamine rimaste interrate in stufa 40 giorni a 50°C e successivamente verranno analizzati i campioni del secondo lotto di cui fanno parte quei campioni rimasti 159 giorni in stufa a 50°C. Infine si procederà con un confronto tra i due lotti, in particolare si metteranno a confronto i risultati ottenuti dalle lamine interrate nella stessa tipologia di terreno ma per tempi diversi di invecchiamento. Ci si aspetta di osservare una maggiore corrosione dei campioni che sono rimasti per circa 5 mesi in stufa a 50°C.

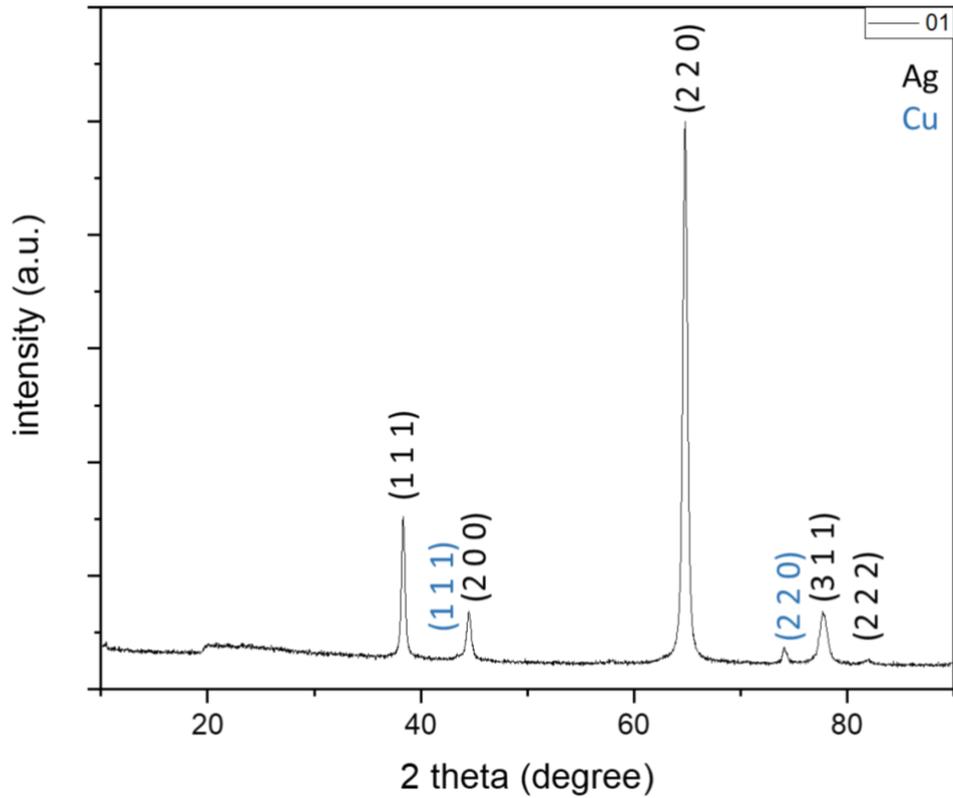
### 6.1. Risultati delle lamine rimaste 40 giorni a 50°C

Per il primo lotto di campioni si è iniziato ad analizzare il campione n°1, ovvero il bianco dell'esperimento, cioè una lamina tenuta in stufa alla stessa temperatura degli altri campioni ma non interrata. Dallo spettro XRD mostrato in Figura 13 si evince come tutti i picchi originino da Ag e Cu, ovvero gli elementi presenti nella composizione della lega.

I picchi dell'Ag e del Cu più intensi, nelle schede di riferimento, sono quelli corrispondenti alla famiglia di piani (1 1 1), nel nostro caso invece il picco più intenso corrisponde alla famiglia di piani (2 2 0), questo potrebbe essere dovuto al fatto che quella determinata lega sia cresciuta in direzione preferenziale 2 2 0. Il secondo picco più intenso è quello 1 1 1 come si evince bene dall'immagine XRD.

Come si evince dall'immagine allo stereomicroscopio la superficie risulta omogenea e con parecchi graffi e solchi probabilmente dovuti alla lavorazione all'utensile che è stata fatta per tagliare la lamina in campioni di più piccole dimensioni.

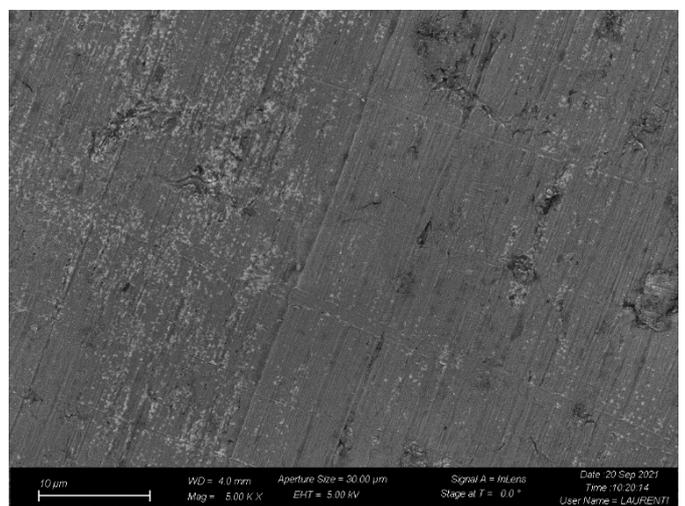
Dallo spettro EDX si riscontra la presenza di Ag e Cu, come ci si aspettava, ma anche di C che probabilmente è dovuta a tracce organiche sulla superficie del campione.



**Figura 13:** Spettro XRD della lamina in lega Ag-Cu non interrata, ovvero il bianco del primo lotto di campioni, in cui sono evidenti i picchi corrispondenti all'Ag e al Cu.



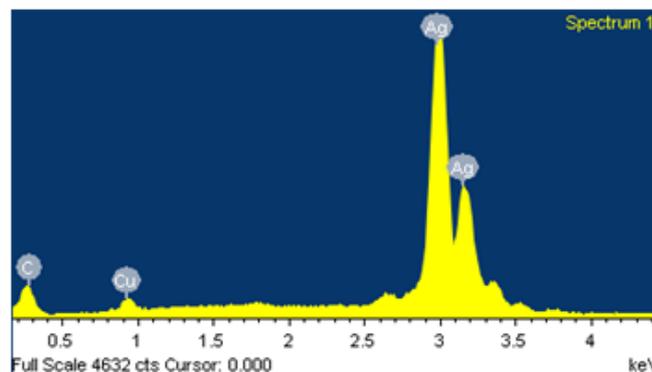
**Figura 14:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x della lamina in lega Ag-Cu non interrata, il bianco del primo lotto di campioni.



**Figura 15:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 5kx della lamina in lega Ag-Cu non interrata, il bianco del primo lotto



Element	Weight%	Atomic%
CK	3.59	24.35
Cu L	5.34	6.85
Ag L	91.07	68.80
Totals	100.00	



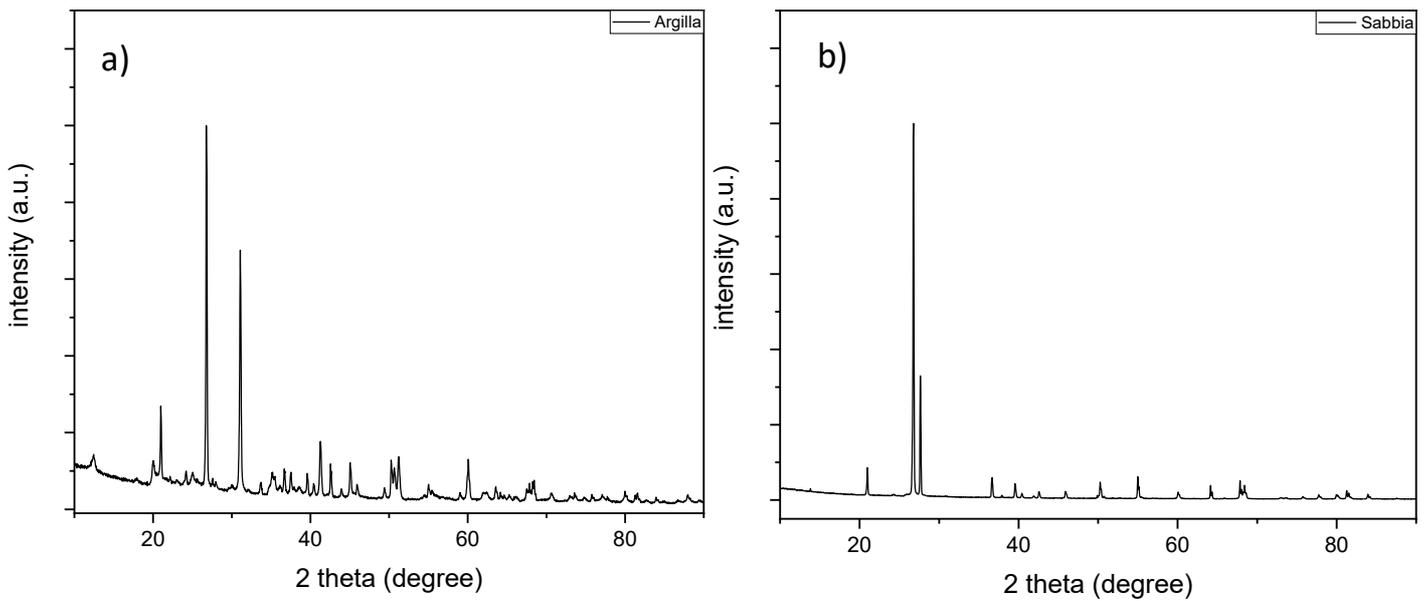
**INCA**

**Figura 16:** spettro EDX su un'area della lamina in lega AgCu in cui è evidente la presenza di Ag e Cu

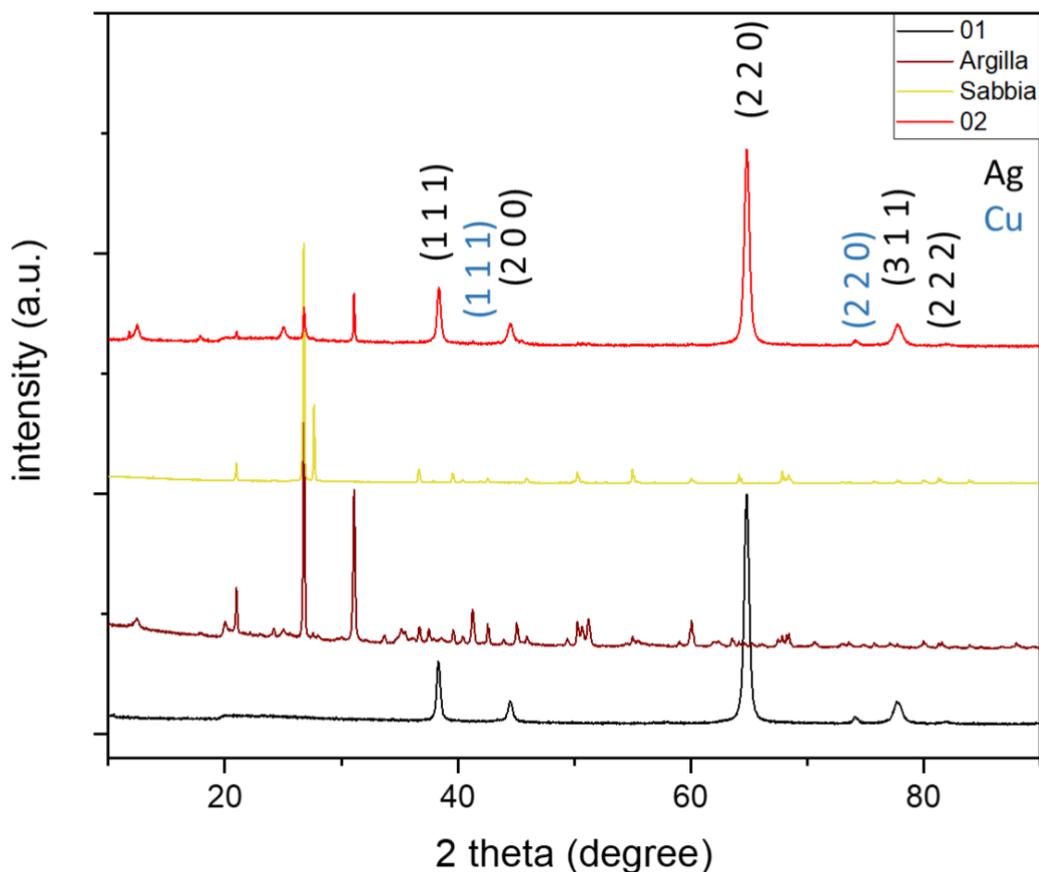
Gli spettri di tutti gli altri campioni del primo lotto sono stati normalizzati all'intensità del picco maggiore del campione n°1 in modo che si potessero confrontare tra loro le intensità. Paragonando lo spettro XRD del campione n°2 con quello del bianco (campione n°1) si può osservare come tutti i picchi ad alti angoli, fino a circa  $2\theta=40^\circ$ , corrispondono ai picchi di Ag e Cu presenti anche nel campione n°1. I picchi ad angoli inferiori, invece, sono dovuti probabilmente a tracce di terreno che sono rimaste adese alla lamina in lega d'argento a seguito della riesumazione dei campioni.

Per verificare questa ipotesi, in Figura 17 sono stati riportati gli spettri XRD della sabbia e dell'argilla utilizzati nella preparazione dei terreni: I segnali più intensi, come si evince dalla figura\_17, sono a bassi angoli e alcuni di questi coincidono tra le due specie analizzate, in particolare il picco a  $26,75^\circ$  è il più intenso e si ripete sia nello spettro della sabbia sia in quello dell'argilla. Lo spettro della sabbia risulta con picchi molto più stretti e due di essi risultano molto più intensi degli altri, nello specifico i picchi a  $26,75^\circ$  e  $27,64^\circ$ . Lo spettro dell'argilla, invece, risulta molto più complesso e ha picchi molto più larghi.

Quindi è possibile ottenere un riscontro osservando gli spettri XRD di sabbia e argilla e confrontandoli con quello del campione n°2, come si evince dalla Figura 18 in cui sono raccolti gli spettri di sabbia, argilla, lamina n°2 e lamina n°1. Quello che è possibile osservare è che tutti i picchi presenti nello spettro XRD del campione n°2 corrispondono a picchi presenti nello spettro o della sabbia o dell'argilla.



**Figura 17:** spettri XRD di: (a) Argilla e (b) Sabbia utilizzate per comporre il terreno in cui sono state interrate le lamine in Ag-Cu.

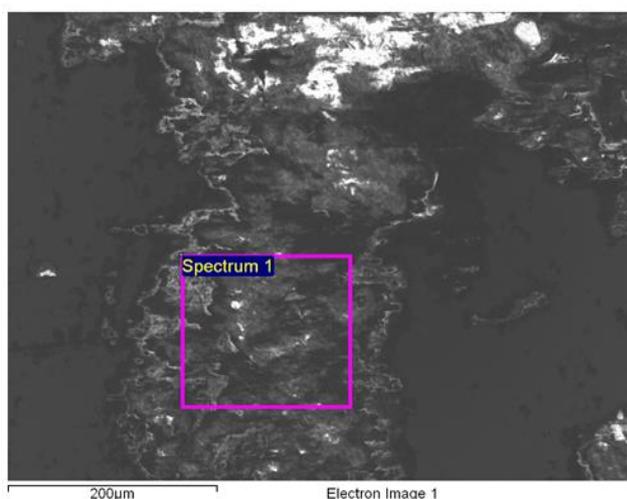


**Figura 18:** Grafico in cui sono raccolti gli spettri XRD di: campione n°1, ovvero il bianco del primo lotto (spettro colore nero); argilla (spettro colore bordeaux); sabbia (spettro colore giallo); campione n°2 (spettro colore rosso) in cui si evince come tutti i picchi dello spettro siano presenti o nello spettro del campione n°1 (picchi ad angoli maggiori di  $38^\circ$ ) o negli spettri di sabbia o argilla (picchi ad angoli inferiori a  $38^\circ$ ).

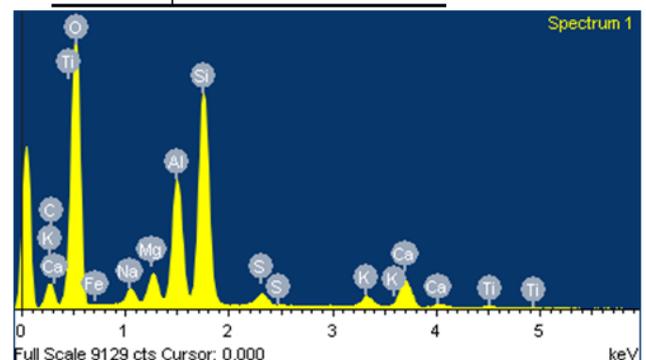
L'analisi EDX del campione n°2 conferma quanto emerso dall'analisi XRD, infatti analizzando un'area in corrispondenza di materiale rimasto adeso alla superficie della lamina, si riscontrano diversi elementi quali: Si, Al, Na, Mg, S, K, Ca, Ti e Fe. La presenza di questi elementi potrebbe essere legata all'elevato quantitativo di sabbia e argilla rimasta sul campione dopo il suo dissotterramento.

Per confermare la presenza degli elementi sopra citati si è condotta l'analisi XRF su sabbia e argilla. In seguito all'analisi XRF si sono presi i dati ottenuti in modalità "main", "high", "low" e "light". Quello che è emerso è che siccome gli elementi presenti sia nella sabbia che nell'argilla sono elementi leggeri, questi sono visibili anche solo con lo spettro "light" che ha una modalità di acquisizione che si ferma a 8 keV. Analizzando gli spettri ottenuti, Figura 20, si evince come non sia presente l'ossigeno e il carbonio, avendo numero atomico inferiore rispetto al magnesio che è l'elemento più leggero che lo strumento è in grado di identificare. L'ossigeno sarà quasi sicuramente presente sia nella sabbia sia nell'argilla siccome sono composte principalmente da ossidi, mentre c'è qualche dubbio in più per quanto riguarda C. In Figura 20 a tutti i picchi è stato attribuito un elemento, mentre al picco a circa 2,9 keV non è stato attribuito nulla siccome corrisponde all'Ag che è il materiale di cui è fatto il tubo radiogeno ed è quindi un segnale sempre presente indipendentemente dal campione indagato.

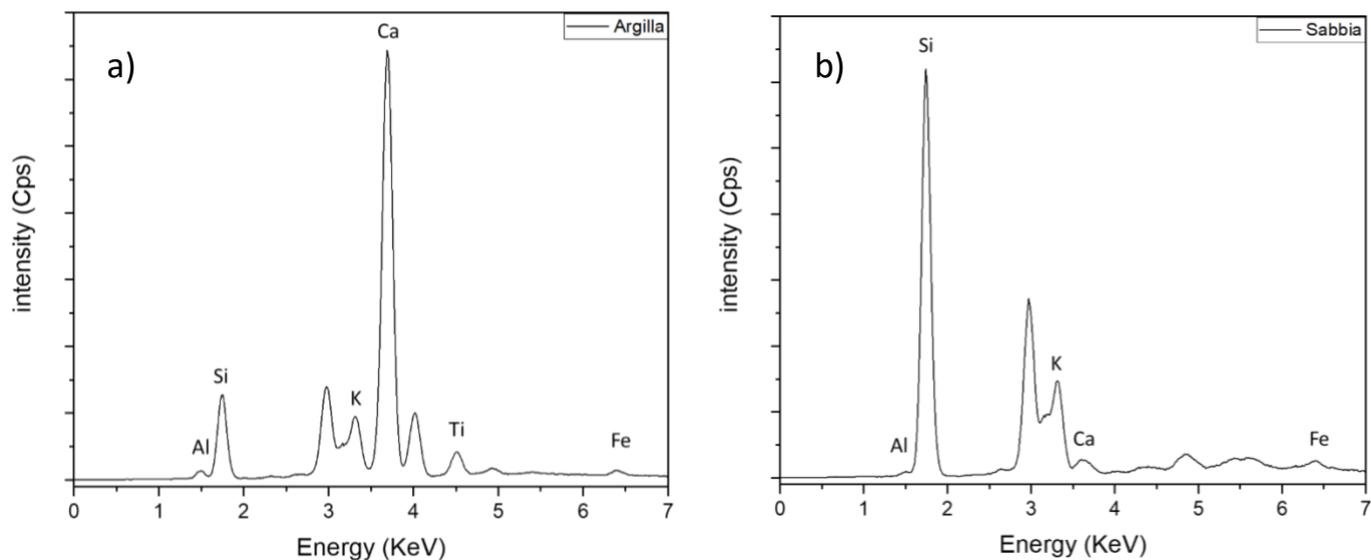
La presenza di Fe nell'analisi EDX potrebbe essere dovuta ad una piccola frazione di magnetite rimasta adesa alla lamina. Magnetite che, come è stato descritto nel capitolo riguardante la preparazione dei campioni, era presente in quantità molto elevata durante il processo di lavaggio a cui è stata sottoposta.



Element	Weight%	Atomic%
C K	15.27	22.67
O K	50.69	56.49
Na K	1.27	0.98
Mg K	2.01	1.47
Al K	7.94	5.25
Si K	15.58	9.89
S K	1.09	0.61
K K	1.27	0.58
Ca K	3.81	1.69
Ti K	0.43	0.16
Fe K	0.64	0.20
Totals	100.00	

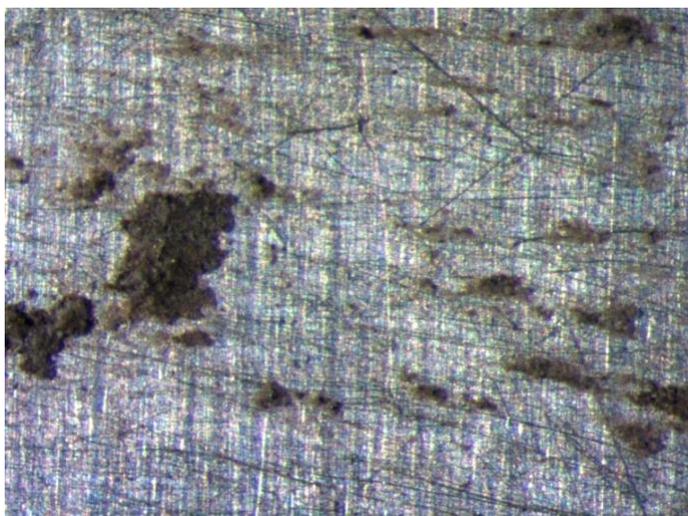


**Figura 19:** Spettro EDX del campione n°2 ottenuto in un'area in cui è presente del materiale rimasto adeso alla superficie della lamina; si osserva la presenza di moltissimi elementi, probabilmente quelli contenuti nel terreno.

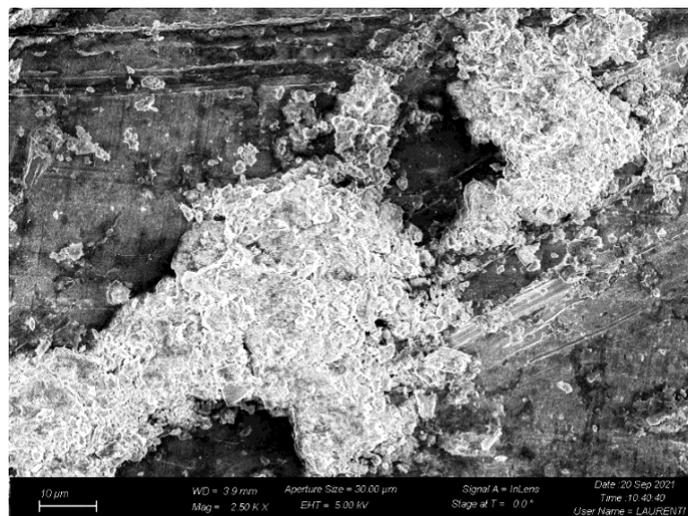


**Figura 20:** Spettri XRF in cui sono indicati anche i vari elementi che le compongono. (a) Argilla in cui l'elemento più abbondante sembra essere il Ca; (b) Sabbia in cui, come ci si aspettava, l'elemento presente in maggior quantità sembrerebbe il Si.

Le immagini allo stereomicroscopio e al FE-SEM confermano entrambe la presenza di un quantitativo elevato di terreno rimasto adeso sulla superficie della lamina. Al FE-SEM il terreno appare più chiaro rispetto alla lamina nonostante dovrebbe essere composto da elementi con numero atomico inferiore rispetto all'Ag e al Cu che compongono la lamina e quindi dovrebbe risultare più scuro. Questo accade poiché gli elettroni del fascio caricano il terreno che essendo non conduttivo come la lamina appare più chiaro.



**Figura 21:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°2 in cui si osservano tracce di terreno rimasto adeso alla superficie



**Figura 22:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 2.5kx del campione n°2 in cui si osservano degli agglomerati più chiari rispetto alla lamina in Ag-Cu.

Gli spettri XRD dei primi 12 campioni sono riportati in due grafici: nel primo (Figura 23) sono stati raccolti gli spettri dei campioni provenienti da terreni in cui i parametri variati erano: quantità d'acqua, % di acidi umici, molarità e tipologia di acido utilizzato; nel secondo grafico (Figura 28), invece, sono stati inseriti gli spettri XRD delle lamine provenienti dai terreni in cui variavano la composizione dello stesso e in cui è stata utilizzata acqua di mare simulata.

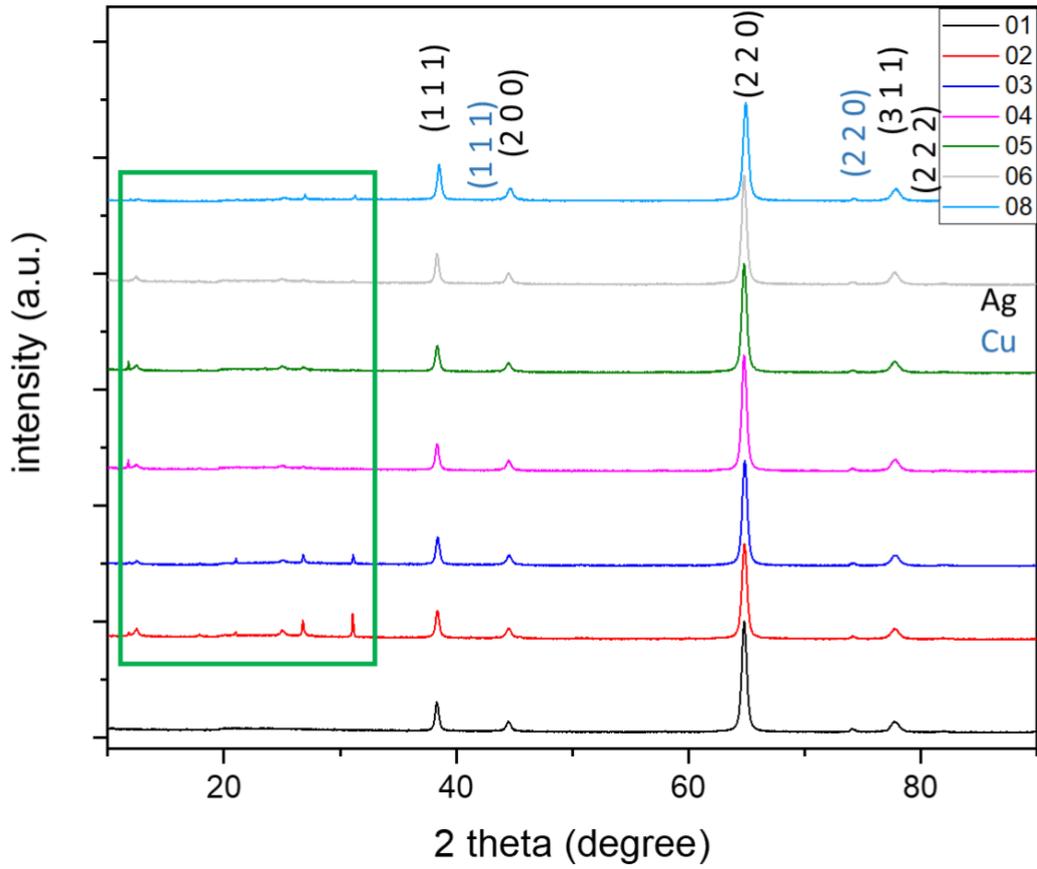
Dalla Figura 23 si evince come lo spettro XRD del campione n°3 sia molto simile allo spettro del campione n°2 analizzato in precedenza. Inoltre, per i campioni n°4,5,6 e 8, come si evince dagli spettri XRD, le tracce di terreno rimaste sulla superficie sono significativamente inferiori a quelle presenti sulla superficie dei campioni n°2 e 3, infatti i picchi che fanno riferimento a sabbia e argilla sono molto meno intensi e in alcuni campioni non sono presenti, come viene evidenziato dal riquadro verde.

A livello qualitativo questo aspetto si può comprovare anche osservando le immagini allo stereomicroscopio dei medesimi campioni, infatti per i campioni n°2 e 3 il quantitativo di terreno è molto significativo mentre invece per gli altri campioni questo risulta presente in misura inferiore. Nel campione n°6 non è presente terreno sulla superficie ma si possono osservare alcune righe di colore nero che potrebbero essere ricondotte a qualche prodotto di corrosione che si può essere formato ma non abbiamo questa evidenza in nessuna delle altre tecniche utilizzate.

Se si confrontano gli EDX si riscontra la presenza degli stessi elementi trovati sul campione n°2, ma nel caso dei campioni n° 4, 5, 6 e 8 si deve procedere con un'analisi puntuale siccome il quantitativo di terreno rimasto sulla superficie è inferiore e quindi anche al FE-SEM non si riscontrano porzioni estese di terra in cui procedere con un EDX di un'intera zona, cosa che invece era possibile nel campione n°2. Un esempio di quanto descritto si può vedere dalle immagini allo stereomicroscopio (Figura 25), FE-SEM (Figura 26) e EDX (Figura 27) del campione n°5.

Confrontano le immagini al FE-SEM per i campioni n°1, 2 e 5 si può vedere come a parità di ingrandimenti, per le immagini delle lamine 1 e 5, sul campione interrato, ovvero il n°5, si riscontri la presenza di terreno anche se in aggregati di piccole dimensioni. Invece osservando l'immagine al FE-SEM del campione n°2, che è stata registrata ad un ingrandimento inferiore, la metà dell'ingrandimento delle altre due, è già possibile osservare che il terreno ricopre una superficie molto più estesa e infatti il segnale di quest'ultima risulta molto visibile dall'XRD.

All'EDX, in seguito ad un'analisi puntuale eseguita su un granello di terreno si riscontra la presenza degli stessi elementi che si erano ritrovati nell'analisi EDX del campione n°2 nonostante quella fosse stata fatta in una regione più ampia siccome il quantitativo di terreno era significativamente maggiore.



**Figura 23:** Spettro XRD dei campioni dal n°1 al n°6 e il n°8. Nei campioni n°2 e 3 le tracce di terreno sono evidenti dai picchi che rientrano nel quadrato verde; mentre per gli altri campioni il quantitativo di terreno sembrerebbe essere molto inferiore.

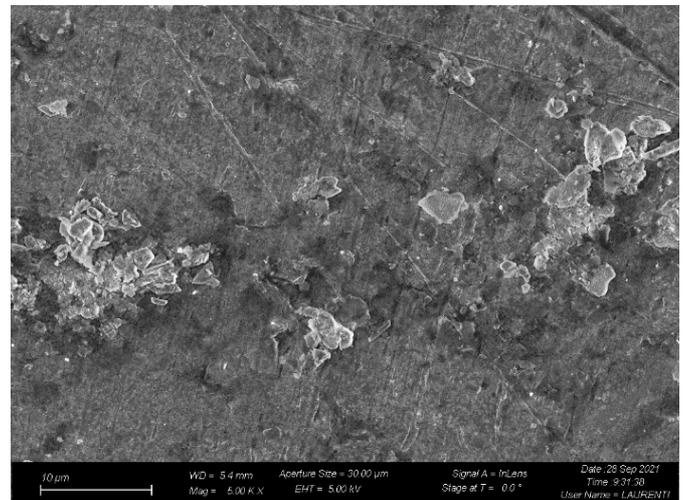




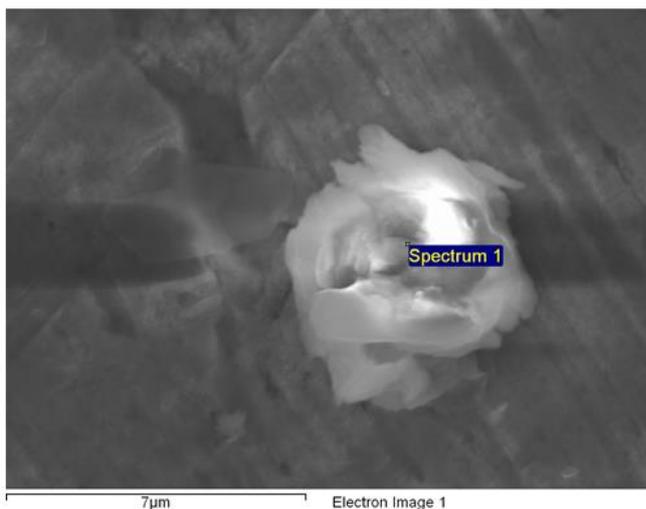
**Figura 24:** Immagini allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x di: (a) campione n°3 in cui si osserva un quantitativo importante di terreno rimasto adeso alla superficie della lamina; (b) campione n°4 e (d) campione n°8, dove il terreno rimasto adeso è significativamente inferiore; (c) campione n°6 in cui non è presente terreno sulla superficie della lamina ma si possono osservare alcune righe di colore nero.



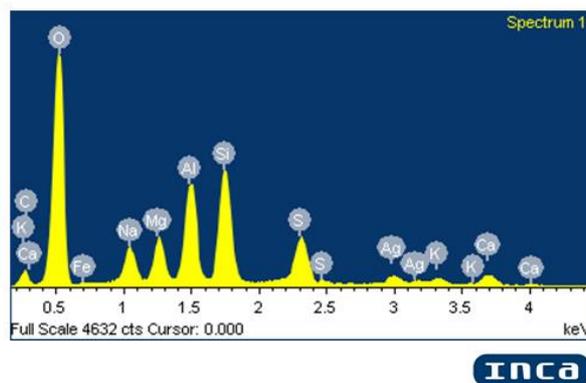
**Figura 25:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°5



**Figura 26:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 5kx del campione n°5 in cui si osservano degli agglomerati più chiari di piccole dimensioni



Element	Weight%	Atomic%
C K	1.06	1.79
O K	53.31	67.46
Na K	4.17	3.67
Mg K	4.69	3.90
Al K	9.78	7.34
Si K	12.69	9.14
S K	6.21	3.92
K K	1.05	0.54
Ca K	2.18	1.10
Fe K	1.25	0.45
Ag L	3.61	0.68
Totals	100.00	



**Figura 27:** Spettro EDX del campione n°5 ottenuto a livello puntuale su un granello di materiale rimasto adeso alla superficie della lamina; si osserva la presenza di moltissimi elementi, molto probabilmente quelli contenuti nel terreno.

In Figura 28 in cui sono raccolti gli spettri XRD dei campioni n°1, 9, 10, 11 e 12 si evince come siano presenti alcuni picchi diversi rispetto ai picchi di sabbia e argilla già presenti negli spettri raccolti in Figura 23.

In particolare, negli spettri XRD dei campioni n° 9 e 10, in cui è stata inserita acqua di mare sintetizzata invece della soluzione acida 2 M di acido solforico, si riscontra la presenza di tre picchi a 31,69°, a 45,45° e a 27,33° che potrebbero essere riconducibili alle famiglie di piani (2 0 0), (2 2 0) e (1 1 1) dell'NaCl. La presenza di AgBr è da escludere siccome i picchi più intensi del bromuro d'argento si sovrappongono a quelli del terreno e dell'Ag elementare.

Dalle immagini al FE-SEM e allo stereomicroscopio si osservano resti di terreno soprattutto sulla lamina n° 9 (Figura 29 e 30), mentre sul campione n° 10, al FE-SEM (Figura 32), siccome il quantitativo di terreno è decisamente inferiore (Figura 31), si possono osservare dei piccoli frammenti molto chiari sulla superficie, che potrebbero essere ricondotti a cristalli di NaCl.

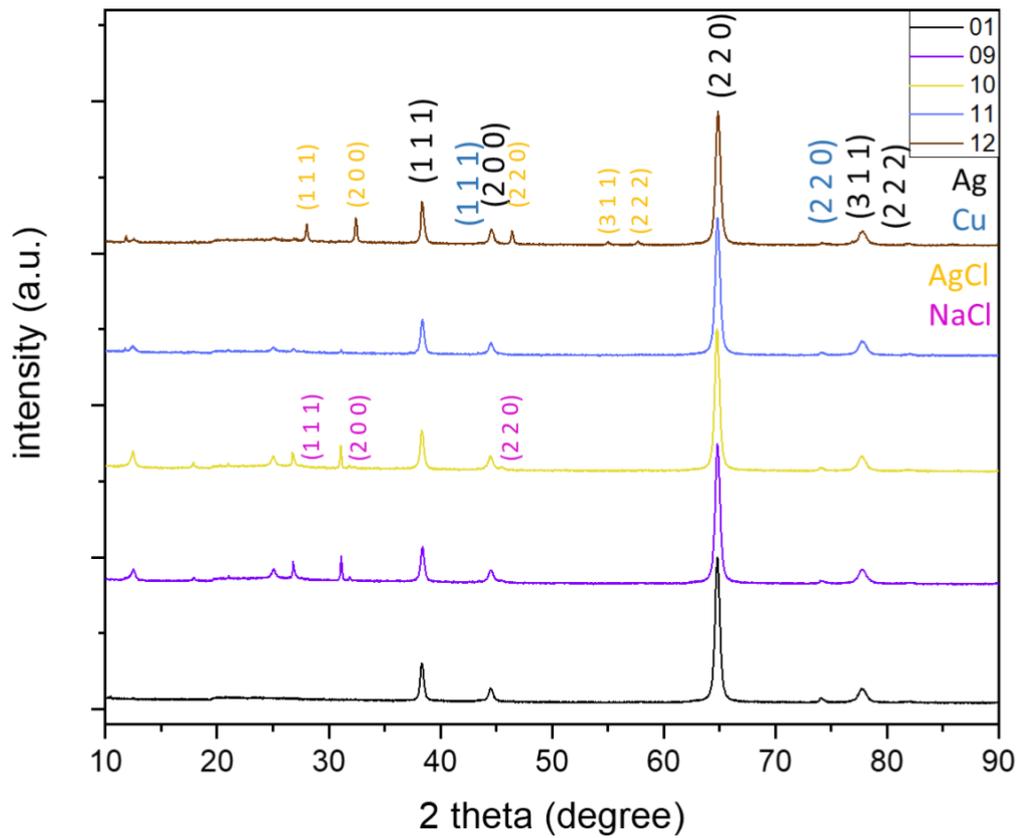
Questa ipotesi trova conferma anche dalle analisi EDX (Figura 33) fatte sul cristallo in cui si riscontra la presenza di Na e Cl in quantitativi significativi, emerge anche la presenza di Br in tracce che però potrebbe non essere riconducibile al bromuro d'argento ma semplicemente al Br presente nell'acqua marina sintetizzata trattenuto dal terreno in maniera maggiore. Infatti come si evince dall'analisi EDX condotta sul campione n°10, sembrerebbe che al di sotto dell'elemento su cui si è fatta la misura puntuale sia presente del terreno e siccome con l'EDX non siamo in grado di analizzare solo i segnali provenienti dai primissimi strati superficiali ma il detector intercetta anche quelli provenienti dagli strati sottostanti e quindi il segnale del Br potrebbe provenire proprio dal terreno presente al di sotto dell'elemento analizzato.

I campioni n°11 e 12 sono quelli in cui le lamine sono state inserite in un terreno variato di composizione rispetto alla composizione standard. Questi però presentano degli spettri XRD decisamente differenti: il campione n° 11 non presenta segnali diversi rispetto a quelli di Ag, Cu e del terreno, invece la lamina n°12 ha dei picchi che non corrispondono a nessuna specie analizzata fino a questo momento. I picchi in questione sono quelli a 32,40°, 28,03°, 46,4°, 55,03° e 57,60° che sono i picchi più intensi del cloruro d'argento e corrispondono rispettivamente le famiglie di piani (2 0 0), (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2).

Quindi dall'analisi XRD si ipotizza la presenza di AgCl, questa potrebbe essere supportata dall'analisi EDX (Figura 36) in cui la presenza di Cl risulta superiore rispetto agli altri campioni anche andando ad analizzare a livello puntuale zone diverse della lamina. La presenza di AgCl con questa tipologia di terreno potrebbe essere dovuta alla minor quantità d'acqua trattenuta da parte dell'argilla, presente in quantità inferiore rispetto allo standard. La maggior presenza d'acqua a contatto con la lamina che potrebbe fungere da elettrolita e la presenza di un ambiente molto più acido, come dimostra il pH misurato per il terreno del campione n°12, potrebbero aver fatto sviluppare AgCl come prodotto di corrosione. Infine dalle immagini FE-SEM e allo stereomicroscopio (Figura 34 e 35) si evince come il quantitativo di terreno è esiguo anche se rimane adeso in porzioni piccole ma equamente distribuito su tutta la superficie.

Per concludere l'analisi di questo primo lotto di campioni si può osservare come il quantitativo di ossigeno presente in tutte le analisi EDX sia sempre molto elevato, e questo potrebbe essere ricondotto alla presenza di svariati ossidi sulla superficie della lamina. Anche il carbonio risulta sempre presente, anche nell'EDX della lamina non interrata, e ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di tracce organiche sulla lamina ma anche dalla presenza di carbonati, per i campioni interrati. Dagli spettri XRD possiamo concludere che solo il campione n°12 sembrerebbe presentare specie riconducibili a prodotti di corrosione dell'Ag mentre in tutti gli altri campioni, i picchi che non rappresentano gli elementi di cui è formata la lega analizzata, ovvero Ag e Cu, sono tutti riconducibili al terreno rimasto adeso alla superficie della lamina o ad NaCl per i campioni in cui è stata utilizzata acqua di mare sintetizzata. Quindi dopo 40 giorni in stufa ad una temperatura costante di 50°C, come ci si poteva aspettare dopo un invecchiamento così breve, le lamine non si presentano corrose dopo averle osservate allo stereomicroscopio, e solo una di queste potrebbe presentare cristalli riconducibili a prodotti di corrosione dell'Ag.

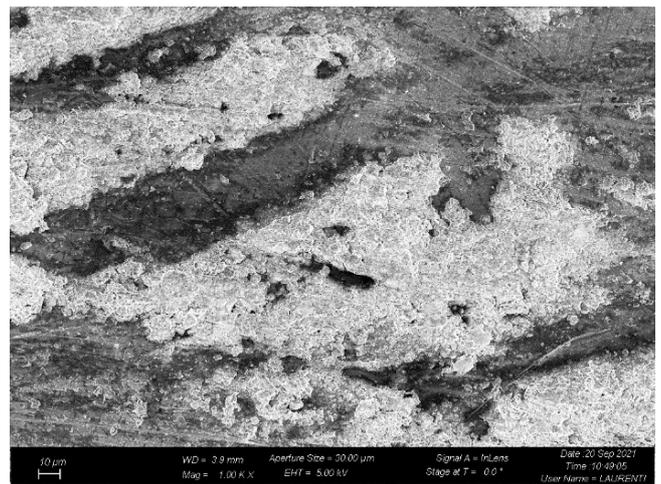
Nella maggior parte delle analisi EDX si riscontra la presenza di zolfo ma non sotto forma di Ag<sub>2</sub>S ma come elemento presente nel terreno rimasto adeso alla superficie, infatti dagli spettri XRD non vengono registrati picchi riconducibili a solfuro d'argento.



**Figura 28:** Spettro XRD dei campioni n°9-10-11 e 12. Nei campioni n°9 e 10 si riscontra la probabile presenza di cristalli di NaCl; nel campione n°12 si evidenzia la possibile formazione di un prodotto di corrosione dell'Ag, ovvero l'AgCl di cui sono presenti numerosi picchi.



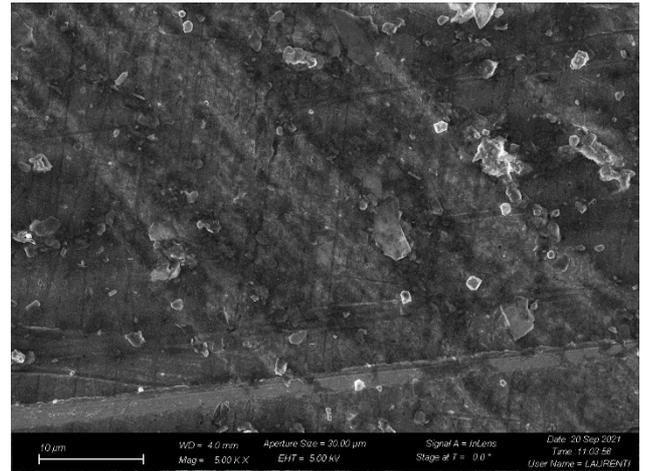
**Figura 29:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°9



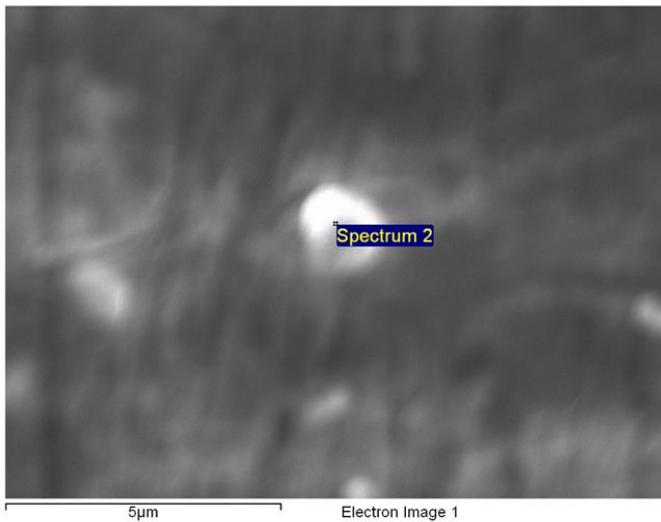
**Figura 30:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 1kx del campione n°9 in cui si osserva la presenza di terreno (agglomerati più chiari) sulla superficie della lamina



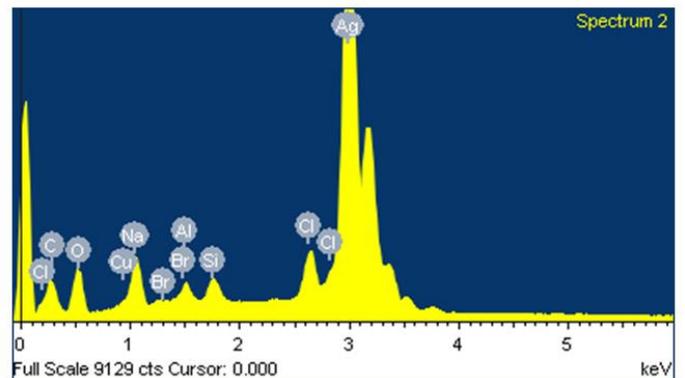
**Figura 31:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°10, in cui il terreno rimasto adeso alla superficie è esiguo.



**Figura 32:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 5kx del campione n°10 in cui si osservano dei cristalli chiari di piccole dimensioni che potrebbero essere ricondotti a cristalli di NaCl



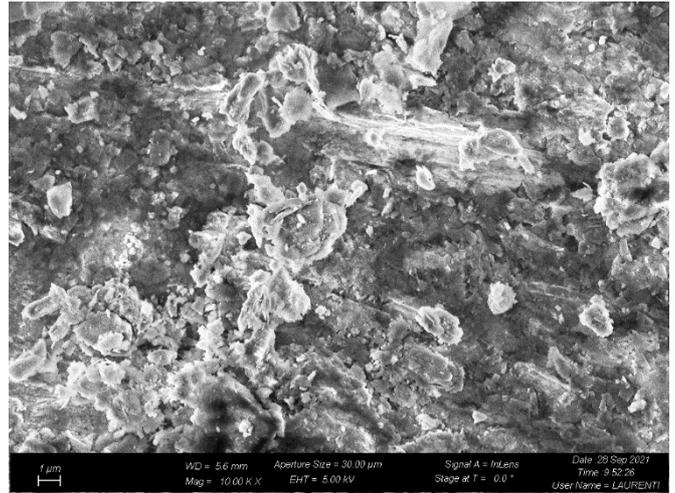
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.77	14.24
O K	14.38	40.82
Na K	3.93	7.76
Al K	0.59	0.99
Si K	1.12	1.81
Cl K	2.15	2.76
Cu L	1.22	0.87
Br L	0.58	0.33
Ag L	72.27	30.43
Totals	100.00	



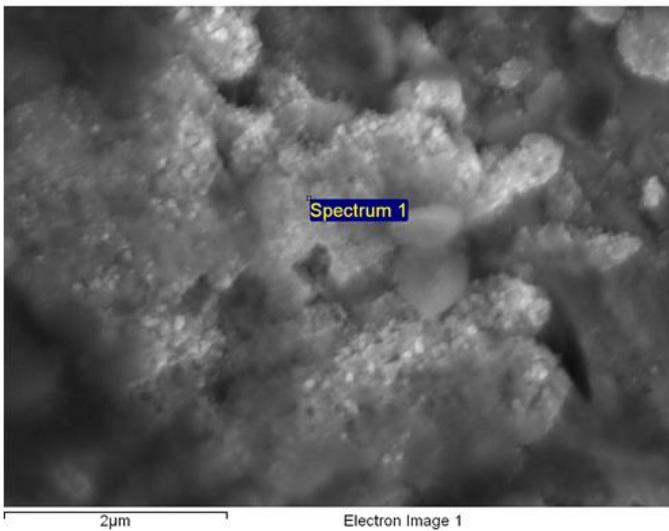
**Figura 33:** Spettro EDX del campione n°10 ottenuto a livello puntuale probabilmente su un cristallo di NaCl; gli elementi che compaiono nello spettro, oltre ad NaCl, sono gli stessi presenti anche nel terreno che probabilmente si trova al di sotto del cristallo analizzato.



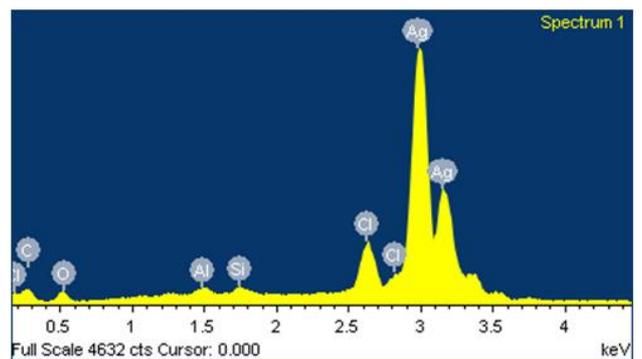
**Figura 34:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°12, in cui il terreno rimasto adeso è equamente distribuito su tutta la superficie.



**Figura 35:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 5kx del campione n°12.



Element	Weight%	Atomic%
C K	2.59	13.31
O K	6.95	26.86
Al K	0.61	1.40
Si K	0.54	1.18
Cl K	5.18	9.03
Ag L	84.14	48.22
Totals	100.00	



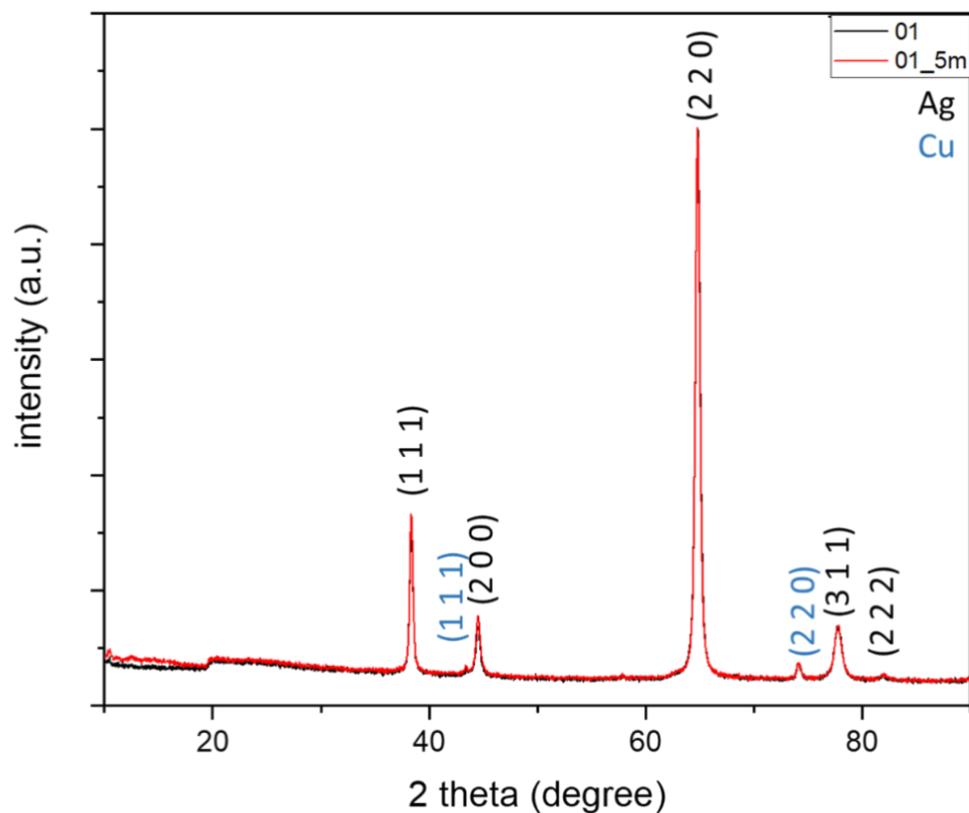
**Figura 36:** Spettro EDX del campione n°12 ottenuto a livello puntuale; quello che si osserva è una percentuale di Cl maggiore rispetto a tutti gli altri campioni.

## 6.2. Risultati delle lamine rimaste 159 giorni a 50°C

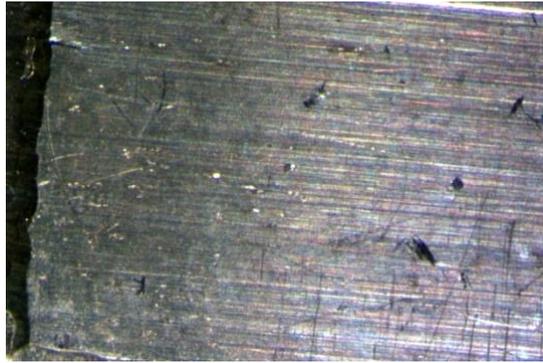
Per il secondo lotto si è scelto di raggruppare gli spettri XRD dei campioni nello stesso modo in cui erano stati divisi quelli del primo lotto, in modo da poter confrontare le lamine interrato nella stessa tipologia di terreno che però sono rimaste in stufa a 50°C per un periodo più lungo e verificare se aumentando il tempo di invecchiamento in stufa si fossero formati prodotti di corrosione differenti o se quelli già presenti fossero aumentati in quantità.

Per iniziare si è scelto di confrontare il campione n°1\_5m, ovvero quello rimasto per 159 giorni in stufa ma senza essere interrato, con il bianco dell'esperimento, il campione n°1. Quello che è emerso dal confronto degli spettri XRD è che il campione rimasto più a lungo a 50°C presenta uno spettro pressoché identico allo spettro del provino n°1 (Figura 37).

Allo stereomicroscopio (Figura 38) si evince come la superficie della lamina rimasta 159 giorni a 50°C non risulti modificata rispetto a quella del campione n°1



**Figura 37:** Spettro XRD dei campioni n°1 e 1\_5m in cui si evince come i due spettri siano quasi coincidenti.



**Figura 38:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°1\_5m.

Nel secondo lotto i campioni sono stati confrontati con il campione n°1\_5m normalizzando i picchi al picco più intenso della lamina n°1\_5m.

I campioni n°2\_5m e 3\_5m corrispondono ai campioni n° 2 e 3 se consideriamo la composizione del terreno ma sono rimasti 119 giorni in più a 50°C. Come mostrato precedentemente dagli spettri XRD dei campioni n° 2 e 3 tutti i picchi diversi da quelli corrispondenti ad Ag e Cu sono dovuti alla presenza di sabbia e argilla sulla superficie. Per i campioni del secondo lotto ci si aspettava che potessero comparire, dopo un tempo di invecchiamento maggiore, composti dovuti alla corrosione della lamina, questo è stato inizialmente supportato sia da un'osservazione macroscopica della superficie della lamina sia osservando la stessa allo stereomicroscopio. Infatti, come si può vedere in Figura 39 e 40, sulla superficie della lamina sono presenti delle "macchie" di colore ambrato in entrambi i campioni e delle parti di colore bianco nel campione n°2\_5m (Figura 39). Queste zone sono ben visibili anche a piccoli ingrandimenti e sembrano adese alla superficie della lamina senza essere imputabili a rimasugli di terreno sui campioni. Analizzando poi gli stessi all'XRD, al FE-SEM e all'EDX ci si aspetterebbe di trovare risultati diversi rispetto a quelli trovati per i campioni n°2 e 3. In Figura 41 sono stati raccolti gli spettri del primo gruppo di campioni del secondo lotto.

In particolare, gli spettri XRD dei campioni n°2\_5m e 3\_5m si presentano molto più complessi rispetto a quelli degli stessi campioni lasciati in stufa per poco più di un mese. Analizzando gli spettri effettivamente si riscontra la presenza di alcuni picchi che non sono riconducibili a sabbia e argilla. Perciò è stata eseguita un'analisi XRD del terreno in cui era interrato il campione n°3\_5m ed è stata confrontata con gli spettri XRD dei campioni n°2\_5m e 3\_5m (Figura 42), dato che il quantitativo di terreno rimasto adeso alla superficie era elevato. Quindi confrontando i picchi di cui non si aveva corrispondenza con gli spettri di sabbia e argilla con lo spettro del terreno è emerso come tutti questi fossero invece presenti nello spettro del terreno. Perciò durante i 5 mesi in stufa a 50°C si sono formate alcune specie diverse dalla sola sabbia e argilla analizzate separatamente. Questo confronto fornisce una spiegazione circa i picchi che sono comparsi dopo 5 mesi ma senza dare una risposta a quanto si era osservato allo stereomicroscopio.

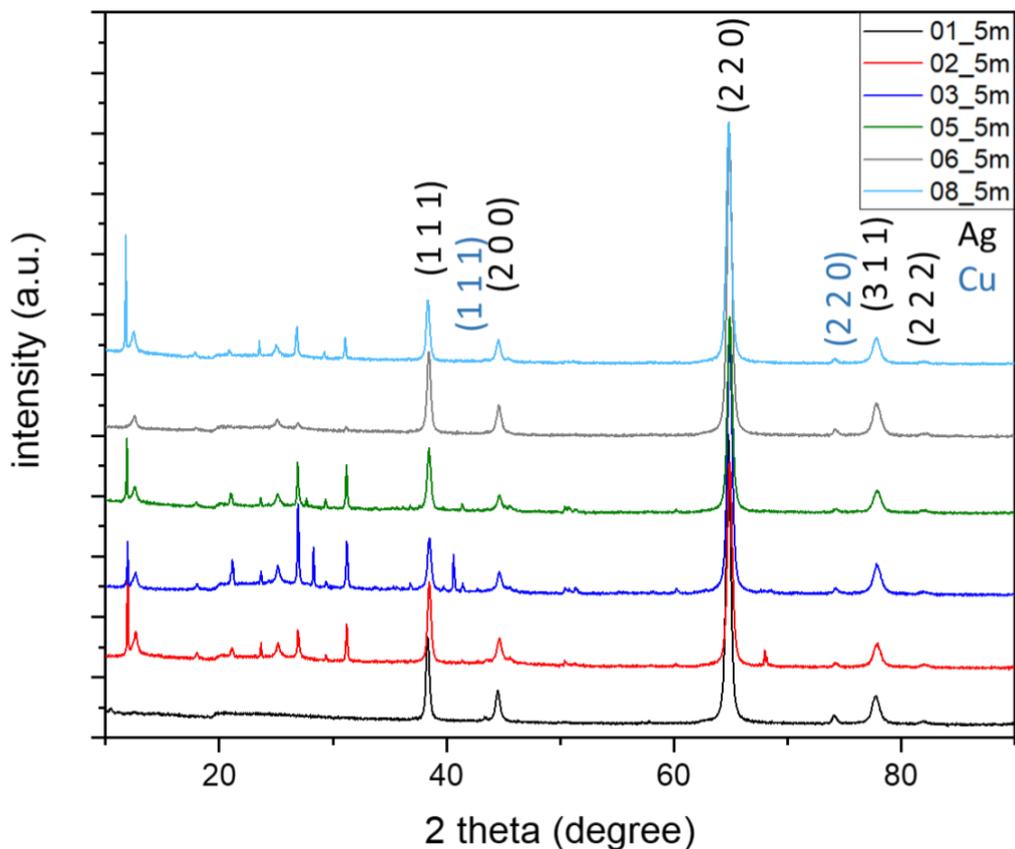
Analizzando le immagini FE-SEM dei campioni n°2\_5m e 3\_5m e confrontandole, a parità di ingrandimento, con gli stessi campioni del primo lotto (campioni n°2 e 3) si evince come nelle immagini riferite ai campioni del secondo lotto le particelle presenti sulla superficie presentino delle geometrie molto più definite e nel campione n°3\_5m geometrie non presenti per nulla nel suo corrispondente del primo lotto (campione n°3) (Figura 43). Queste differenze però non sembrano essere supportate dall'analisi EDX degli stessi (Figura 44), infatti gli elementi che emergono da un'analisi puntuale sono gli stessi presenti nei campioni rimasti solo 40 giorni in stufa.



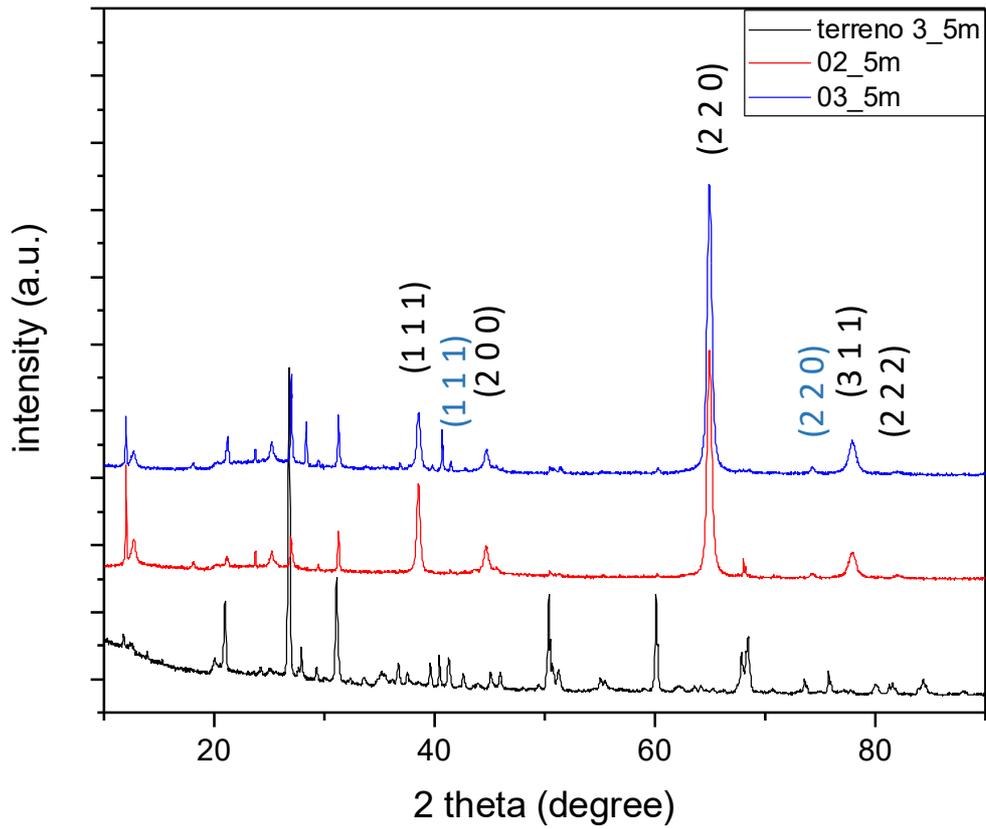
**Figura 39:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°2\_5m, in cui si osserva del terreno adeso alla superficie ma soprattutto delle “macchie” di colore scuro estese su tutto il campione.



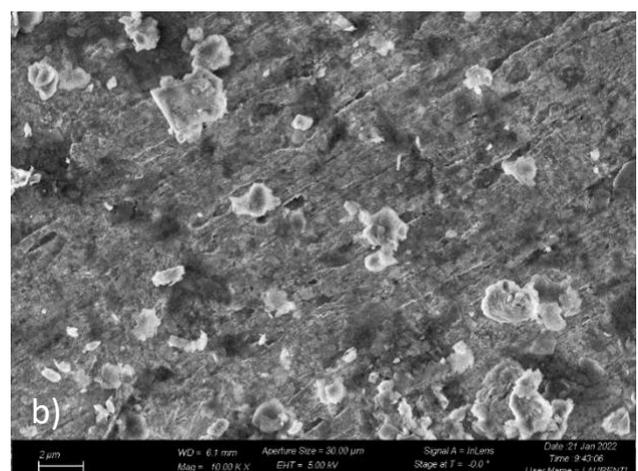
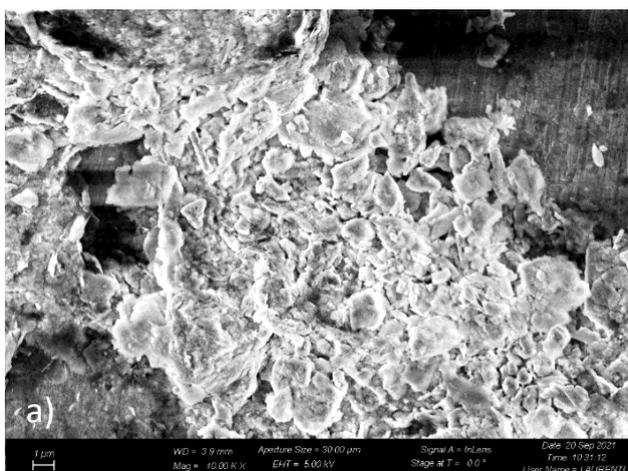
**Figura 40:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°3\_5m, in cui si osservano delle “macchie” scure sulla superficie della lamina e anche del terreno rimasto adeso su di essa.

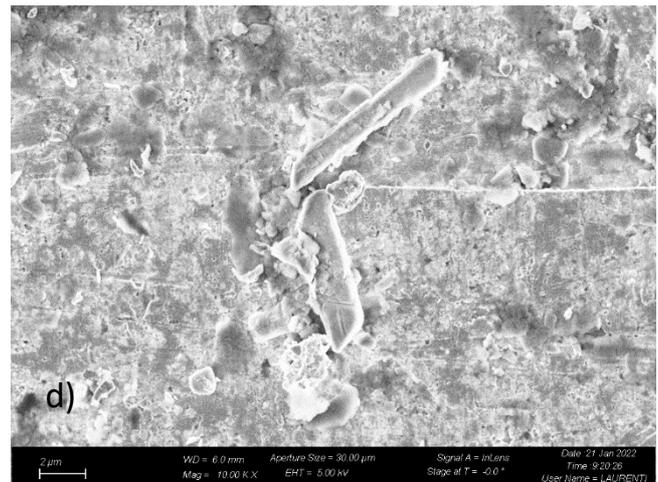


**Figura 41:** Spettro XRD dei campioni del primo gruppo. I campioni n°2\_5m, 3\_5m e 5\_5m sono quelli che presentano numerosi picchi a bassi angoli, quindi probabilmente riconducibili a terreno rimasto adeso alla superficie.

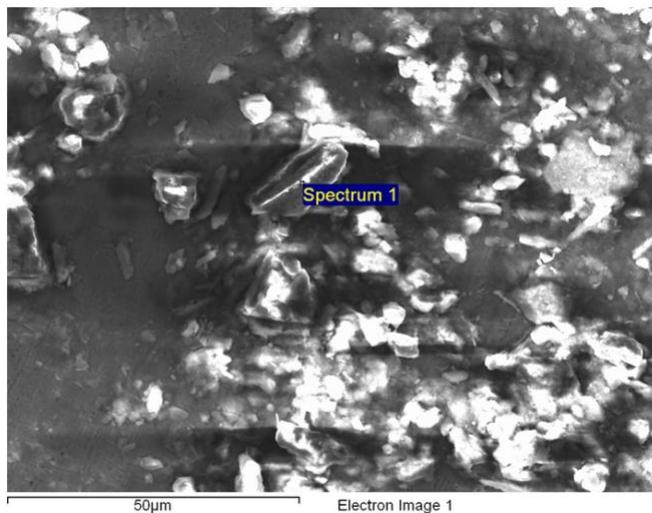


**Figura 42:** Confronto tra gli spettri XRD del terreno in cui era inserita la lamina n°3\_5m e i campioni n°2\_5m e 3\_5m. Si evince come tutti i picchi a bassi angoli dei due campioni siano coincidenti con i picchi a bassi angoli del terreno del campione n°3\_5m.

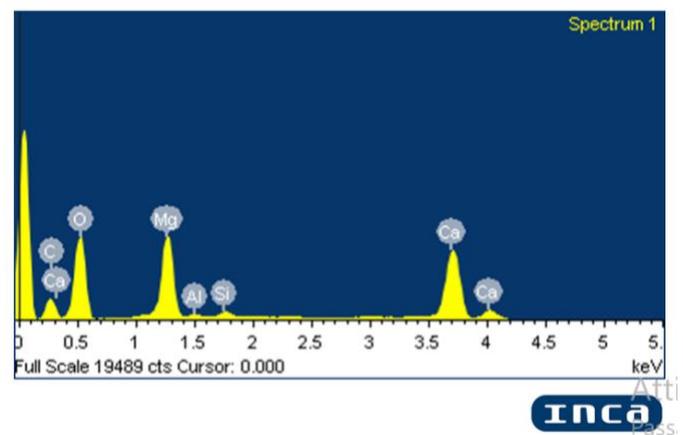




**Figura 43:** Immagini al FE-SEM con ingrandimento 10kx dei campioni: (a) n°2; (b) n°2\_5m; (c) n°3; (d) n°3\_5m. Confrontando (a) e (b) si evince come nel campione rimasto più tempo in stufa il quantitativo di terreno rimasto adeso sia minore. Confrontando (c) e (d) emergono delle geometrie che non erano presenti dopo soli 40 giorni in stufa.



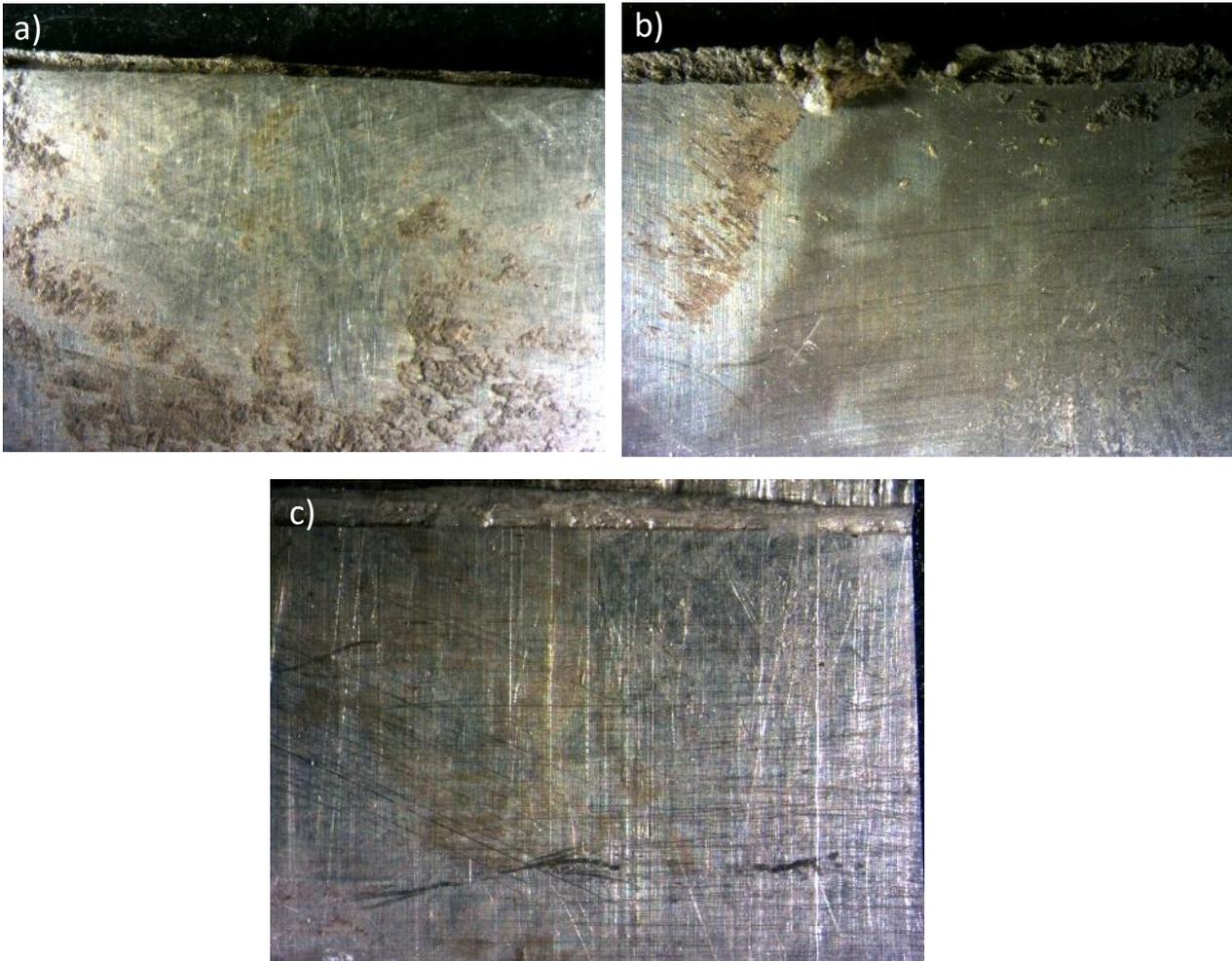
Element	Weight%	Atomic%
C K	14.02	21.67
O K	49.06	56.96
Mg K	13.39	10.23
Al K	0.37	0.26
Si K	0.74	0.49
Ca K	22.42	10.39
Totals	100.00	



**Figura 44:** Spettro EDX del campione n°3\_5m ottenuto a livello puntuale; quello che si osserva è che gli elementi che emergono sono quelli contenuti nel terreno.

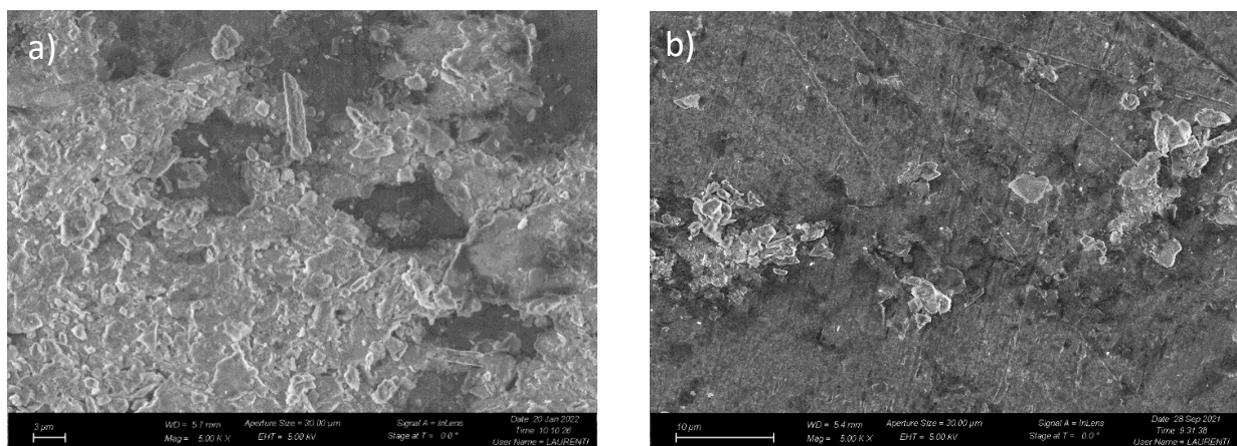
La Figura 41 mostra come i picchi presenti negli ultimi tre campioni sono gli stessi presenti nei campioni n°2\_5m e 3\_5m anche se in alcuni spettri i picchi sono meno intensi, come nel caso del campione n°6\_5m.

Come visto in precedenza per i due campioni del secondo lotto già analizzati, le immagini allo stereomicroscopio ci indicherebbero la presenza di prodotti di corrosione, siccome sono presenti le solite “macchie” ambrate sulla superficie dei campioni n°6\_5m e 8\_5m mentre le altre analisi condotte andrebbero a smentire quanto si evince a bassi ingrandimenti. Il campione n°5\_5m invece, in seguito all’osservazione allo stereomicroscopio, non presenta neppure queste “macchie” ma solo tracce evidenti di terreno che invece non sono presenti negli altri.

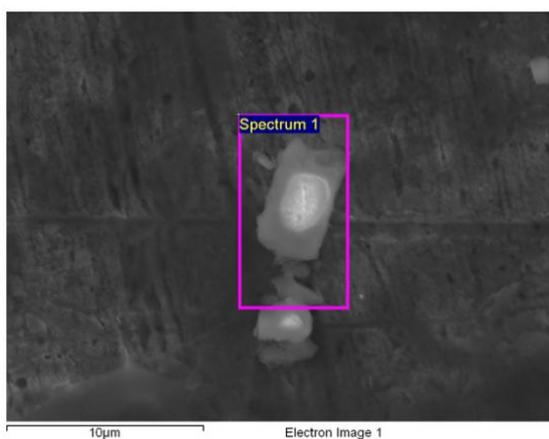


**Figura 45:** Immagini allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x dei campioni: (a) n°5\_5m; (b) n°8\_5m; (c) n°6\_5m. Nelle immagini (b) e (c) si riscontrano le solite “macchie” scure sulla superficie della lamina, mentre in (a) non si vede nulla se non dei resti di terreno.

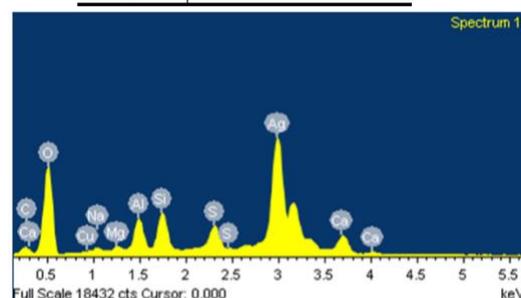
Come già accennato poco sopra le analisi FE-SEM, EDX e XRD per questi campioni sembrerebbero non supportare l'ipotesi secondo la quale sarebbero presenti prodotti di corrosione sulla superficie dei campioni, come si potrebbe pensare in seguito alla sola analisi delle immagini allo stereomicroscopio. Infatti, come è già emerso dall'analisi dei risultati ottenuti mediante le tecniche sopra citate per i campioni n°2\_5m e 3\_5m, si ipotizzerebbe che anche sui campioni n°5\_5m, 6\_5m e 8\_8m non siano presenti prodotti di corrosione della lega; anche se si riscontrano delle differenze analizzando le immagini al FE-SEM delle lamine interrate nella stessa tipologia di soil ma rimaste solo per 40 giorni a 50°C. Ad esempio nel campione n°5, del primo lotto, e nel campione n°5\_5m, del secondo lotto, si evince come le immagini al FE-SEM presentino delle geometrie allungate nel campione n°5\_5m che non vengono mai osservate nel campione n°5 (Figura 46). Queste però non sembrerebbero presentare elementi diversi rispetto agli elementi che si potevano riscontrare nel campione n°5, come si evince dall'analisi EDX condotta su entrambi. (Figura 47 per il campione n°5\_5m e Figura 27 per il campione n°5)



**Figura 46:** Immagini al FE-SEM con ingrandimento 5kx dei campioni: (a) n°5\_5m; (b) n°5. In (a) si possono osservare delle geometrie allungate non presenti nello stesso campione rimasto solo 40 giorni a 50°C (b)



Element	Weight%	Atomic%
C K	1.71	4.11
O K	38.11	68.80
Na K	0.62	0.78
Mg K	0.48	0.57
Al K	3.41	3.65
Si K	4.30	4.43
S K	3.15	2.84
Ca K	4.01	2.89
Cu L	0.49	0.22
Ag L	43.72	11.71
Totals	100.00	



**Figura 47:** Spettro EDX del campione n°5\_5m.



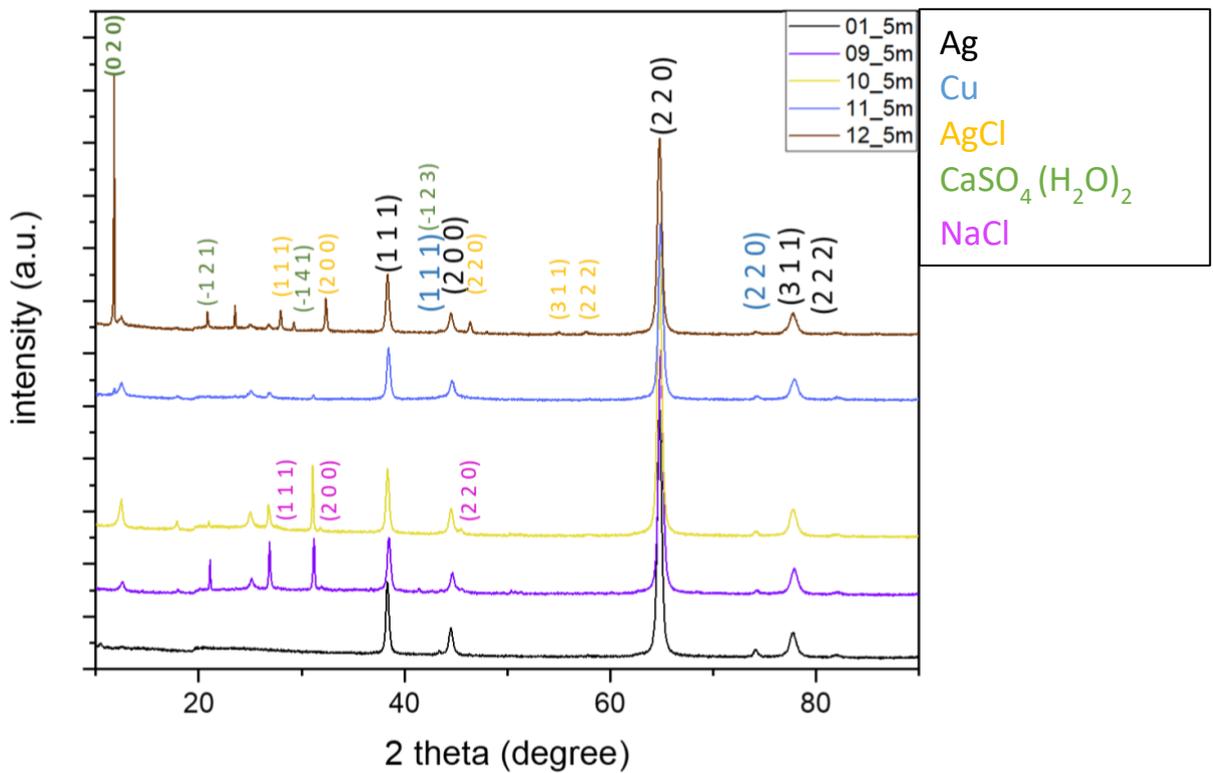
In Figura 48 in cui sono stati raggruppati gli spettri XRD dei campioni n°9\_5m, 10\_5m, 11\_5m e 12\_5m, che corrispondono a quelli interrati nella stessa tipologia di terreno ma del primo lotto (campioni n°9, 10, 11 e 12). Analizzando i picchi degli spettri presenti si osserva come alcuni di questi siano a 2 theta differenti rispetto a quelli presenti in Figura 41 e quindi probabilmente non corrispondano solo a sabbia e argilla ma che siano riconducibili ad alcuni composti come NaCl e AgCl che erano già presenti negli stessi campioni rimasti solo 40 giorni in stufa.

Nel terreno dei campioni n°9\_5m e 10\_5m è stata inserita acqua di mare artificiale, cosa che era già stata fatta per i campioni n°9 e 10 e la differenza tra le due coppie risulta solo il tempo di mantenimento a 50°C. Come nei campioni n°9 e 10, anche nei campioni n°9\_5m e 10\_5m è stata riscontrata la presenza di tre picchi a 31,69°, a 45,45° e a 27,33° che potrebbero essere riconducibili ai piani (2 0 0), (2 2 0) e (1 1 1) dell'NaCl. I picchi dei campioni del secondo lotto con acqua di mare artificiale sembrerebbero leggermente più intensi rispetto agli stessi picchi negli spettri dei campioni del primo lotto che presentano la stessa composizione del soil. L'ipotesi della presenza di NaCl viene supportata sia dalle immagini FE-SEM che presentano gli stessi cristalli osservati nei campioni n°9 e 10 del primo lotto anche se in quantità maggiore, sia dagli spettri EDX in cui Na e Cl sono sempre presenti.

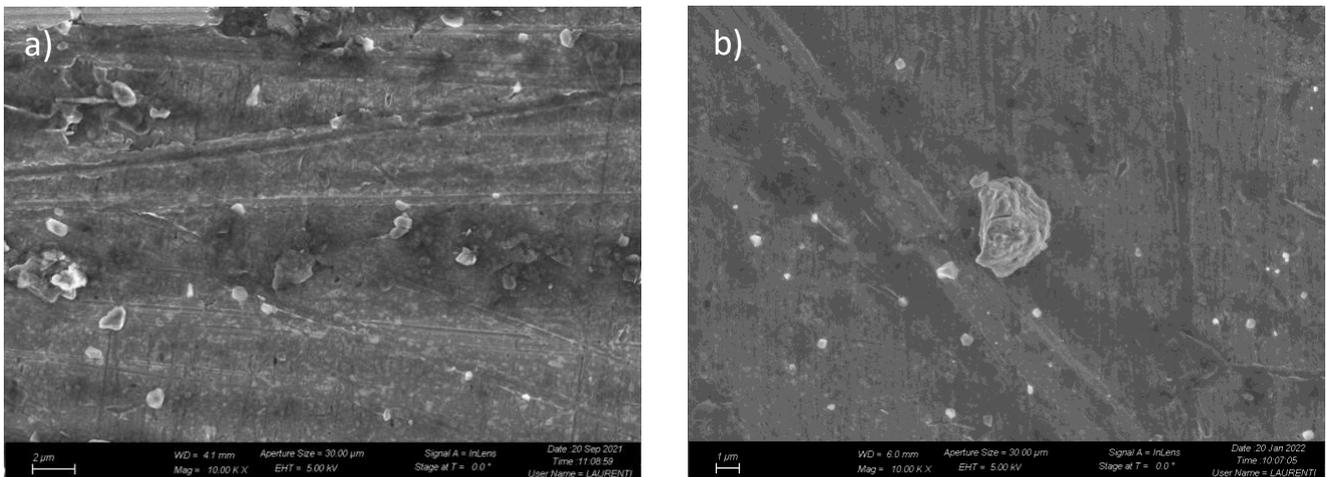
I campioni n°11\_5m e 12\_5m, come i campioni n°11 e 12 del primo lotto, sono stati ottenuti inserendo la lamina in un terreno di composizione differente rispetto a quella standard. Il campione n°11\_5m, esattamente come il campione n°11, non presenta segnali diversi rispetto a quelli di Ag, Cu ed alcune tracce di terreno rimasto sulla superficie. Il campione n°12\_5m presenta gli stessi picchi riferiti al cloruro d'argento del campione n°12 con la comparsa di altri picchi che dovrebbero corrispondere, anche in questo caso, a picchi riferiti al terreno presente sulla lamina. I picchi riferiti all'AgCl sembrerebbero più intensi rispetto al campione n°12 se vado a considerare l'intensità dei picchi dell'AgCl rispetto a quella dei segnali dell'Ag. Alcuni picchi che fanno riferimento al terreno possono essere ricondotti al solfato di calcio biidrato  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  come viene indicato in Figura 48.

Andando ad analizzare le immagini registrate in seguito all'osservazione del campione allo stereomicroscopio e al FE-SEM si evince come il quantitativo di terreno sul campione n°12\_5m sia maggiore rispetto al terreno rimasto adeso alla lamina n°12, questo perché riesumando la lamina n°12\_5m il terreno era adeso alla superficie della lamina e la rimozione di quest'ultimo risultava difficoltosa se non utilizzando delle spatole che però sarebbero andate a graffiare la superficie del campione. Quindi si è cercato di grattare più terreno possibile limitando i danni alla superficie, ma nonostante questo lavoro, come ci mostra l'immagine in Figura 51 la superficie risulta ancora con parecchio terreno adeso.

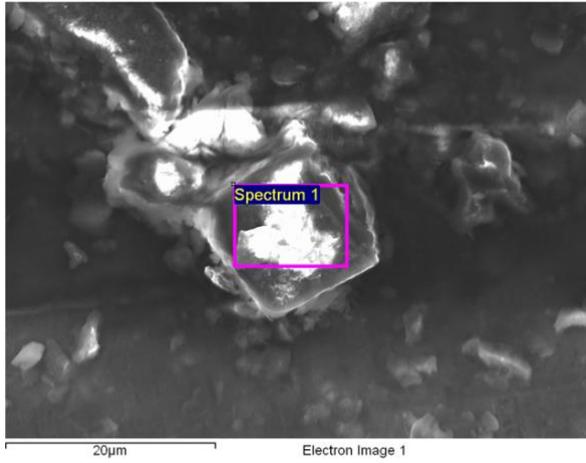
Passando alle immagini FE-SEM si osserva come nel campione n°12\_5m siano presenti particelle, dell'ordine di qualche micron di grandezza, che presentano delle forme allungate molto geometriche che si possono distinguere rispetto al resto dell'immagine, in cui sembrerebbe presente sia una parte di terreno sia la lamina stessa. Nel campione n°12 invece questi cristalli non erano per nulla distinguibili rispetto al fondo di terreno, perciò è possibile che si siano formati cristalli di dimensioni maggiori e con morfologie regolari durante i 4 mesi in cui il campione è rimasto a 50°C. (Figura 52). L'analisi EDX dovrebbe confermare quanto sembrerebbe emerso in seguito alle analisi FE-SEM e XRD, infatti facendo un'analisi puntuale sulle forme geometriche allungate emergono sia calcio che zolfo e quindi l'ipotesi della presenza di solfato di calcio biidrato è confermata.



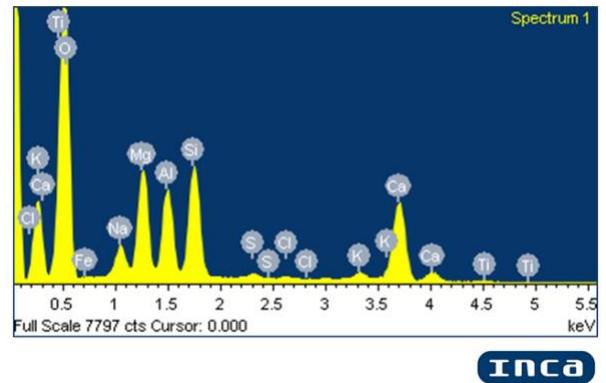
**Figura 48:** Spettro XRD dei campioni del secondo gruppo del secondo lotto. I campioni n°9\_5m e 10\_5m presentano picchi riconducibili ad NaCl cristallino, oltre ai soliti picchi di Ag e Cu. il campione n°12\_5m presenta numerosi picchi dell'AgCl ma anche alcuni del CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> oltre ai componenti della lamina.



**Figura 49:** Immagini al FE-SEM con ingrandimento 10kx dei campioni: (a) n°10; (b) n°10\_5m. Confrontando (a) e (b) si evince come nel campione rimasto più a lungo in stufa il quantitativo di cristalli, probabilmente di NaCl, sia superiore rispetto a quelli del campione del primo lotto.



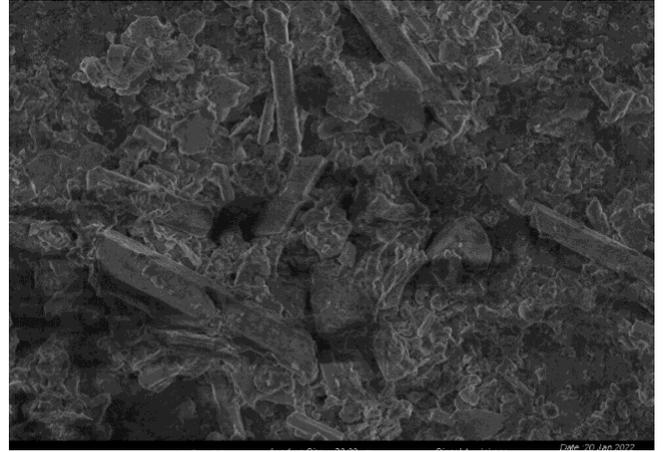
Element	Weight%	Atomic%
O K	56.30	70.52
Na K	2.92	2.54
Mg K	8.68	7.16
Al K	6.85	5.09
Si K	9.84	7.02
S K	0.45	0.28
Cl K	0.29	0.16
K K	0.91	0.47
Ca K	12.74	6.37
Ti K	0.36	0.15
Fe K	0.66	0.24
Totals	100.00	



**Figura 50:** Spettro EDX del campione n°10\_5m in cui si riscontra la presenza di Na e Cl.



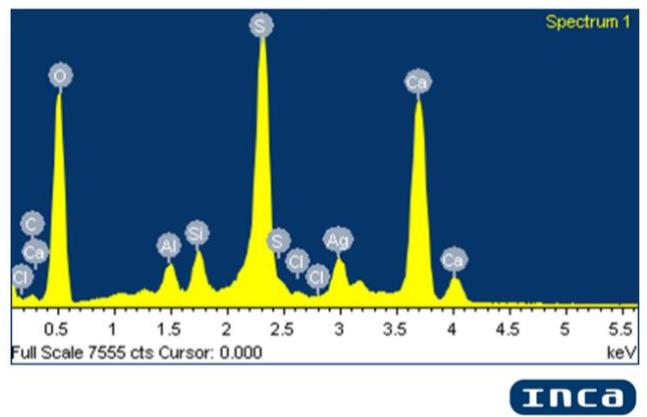
**Figura 51:** Immagine allo stereomicroscopio con ingrandimento 1,25x del campione n°12\_5m in cui si osserva come il terreno rimasto sulla superficie risulta presente su tutta la lamina.



**Figura 52:** Immagine al FE-SEM con ingrandimento 5kx del campione n°12\_5m in cui si possono osservare queste strutture cristalline allungate disposte in maniera disordinata.



Element	Weight%	Atomic%
C K	0.00	0.00
O K	45.22	67.11
Al K	1.60	1.41
Si K	2.30	1.94
S K	17.31	12.82
Cl K	0.42	0.28
Ca K	24.55	14.54
Ag L	8.59	1.89
Totals	100.00	



**Figura 53:** Spettro EDX del campione n°12\_5m in cui si riscontra la presenza di Ca e S.

Dalle analisi dei campioni del secondo lotto possiamo concludere che nonostante i 4 mesi aggiuntivi a 50°C i risultati ottenuti non sono molto differenti. Se ci fermassimo ad analizzare le lamine a livello macroscopico e utilizzando il solo stereomicroscopio quello che osserveremo è un sostanziale cambiamento dell'aspetto superficiale delle lamine per la quasi totalità dei campioni. Questo però non è supportato da tutte le altre analisi. Gli spettri dell'XRD ci indicano la presenza di un numero superiore di segnali rispetto a quelli riscontrati nel primo lotto, ma questi sembrerebbero far riferimento a elementi presenti nel terreno e non a prodotti di corrosione della lega. Anche in questo caso solo il campione n° 12\_5m potrebbe presentare segnali riconducibili a AgCl. Risultato che però non viene supportato dalle immagini FESEM e dagli spettri EDX in cui i cristalli allungati sono riconducibili a solfato di calcio biidrato che compare con alcuni picchi anche nello spettro XRD. Dopo 5 mesi nei campioni in cui è stata utilizzata acqua di mare simulata non compare nulla di diverso, infatti si riscontra solo la presenza di NaCl e non compare nessun prodotto contenente Br. In fine anche il solfuro d'argento risulta assente nonostante i 4 mesi aggiuntivi in cui i campioni sono rimasti a 50°C.

## 7. CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi si è focalizzato sulla realizzazione di campioni di terreno simulato nei quali si sono introdotte lamine in lega sterling Ag-Cu.

Questa ricerca si è sviluppata dividendo i campioni in due lotti: uno interrato per 40 giorni a 50°C, l'altro interrato per più di 5 mesi alla medesima temperatura. L'utilizzo dell'alta temperatura è stato scelto per simulare l'invecchiamento del medesimo oggetto sotterrato ad una profondità inferiore al metro. Per osservare gli eventuali prodotti di degradazione presenti sulla superficie della lamina si sono utilizzate tecniche di caratterizzazione non distruttive e invasive come: Stereomicroscopio, XRD, FESEM e EDX.

I risultati ottenuti evidenziano la presenza di un quantitativo elevato di terreno sulla superficie di tutte le lamine. Questo è evidenziato sia dalle immagini ottenute con lo stereomicroscopio che con il FESEM. Con quest'ultima tecnica il terreno risulta ben visibile perché non conduce come la lamina e quindi si carica in seguito all'irraggiamento con il fascio di elettroni. Analizzando gli spettri XRD, tutte le lamine interrate presentano i picchi caratteristici dell'argento e del rame ed alcuni picchi a  $2\theta < 30^\circ$  che sono dovuti a tracce di sabbia, argilla e terreno rimaste sulla superficie delle lamine. Gli spettri EDX evidenziano sia la presenza di Ag e Cu che di altri elementi quali: Si, Al, Na, Mg, S, K, Ca, Ti e Fe. Questi sono tutti dovuti al terreno rimasto adeso sulla superficie della lamina, alcuni di questi elementi sono stati individuati dall'XRF eseguito su sabbia e argilla mentre altri sono dovuti agli acidi umici. Compaiono anche ossigeno e carbonio, il primo è sicuramente presente nel terreno, dato che è composto per la maggior parte da ossidi, mentre il secondo è riconducibile a tracce organiche, infatti è presente anche nei campioni non interrati.

I campioni da cui emergono i risultati più interessanti sono quelli interrati in terreni per la cui preparazione è stata utilizzata anche acqua marina artificiale e quelli in cui nel terreno è presente un ridotto quantitativo di argilla.

Sulle lamine inserite nel terreno contenente acqua di mare artificiale con la salinità media del Mar Giallo, si è riscontrata la presenza di NaCl che probabilmente è precipitato in forma cristallina e si è depositato sulla superficie. Tale ipotesi è stata confermata sia dallo spettro XRD, nel quale compaiono i picchi di NaCl, sia dalle immagini FESEM in cui sono evidenti dei piccoli frammenti molto chiari riconducibili, anche grazie all'EDX, a cloruro di sodio.

Sulle lamine estratte da un terreno contenente un basso quantitativo di argilla è presente invece cloruro d'argento. Questo potrebbe essere dovuto ad un inizio del processo di mineralizzazione della superficie d'argento siccome l'acqua a disposizione della lamina è superiore rispetto agli altri campioni proprio per la limitata capacità di assorbimento dell'acqua da parte dell'argilla. La maggior presenza d'acqua a contatto con la lamina potrebbe fungere da elettrolita e quindi favorire la formazione di prodotti di corrosione dell'Ag spinta anche da un ambiente decisamente più acido. La prova della presenza di AgCl è possibile ottenerla sia dagli spettri XRD, in cui sono evidenti numerosi picchi riferiti al cloruro d'argento sia dall'EDX dove la presenza di Cl risulta superiore rispetto a tutti gli altri campioni. Dalle immagini FESEM invece, non si riscontra la presenza di AgCl probabilmente perché il processo è ancora all'inizio del suo sviluppo e quindi non è ancora iniziata la migrazione dell'Ag verso l'esterno che porta poi alla modifica della morfologia superficiale.

Risulta evidente come in nessun campione ci sia prova della presenza di solfuro d'argento.

Questo potrebbe rafforzare l'ipotesi avanzata nel lavoro di ricerca che precede questo lavoro di tesi, in cui lo strato di colore scuro che ricopriva la superficie del manufatto in argento non fosse dovuto al solfuro d'argento ma ad un composto Ag(Cl,Br). Se invece si fa riferimento a quanto emerge dalla letteratura è probabile che la degradazione delle lamine sia ancora allo step precedente la formazione di Ag<sub>2</sub>S perché compaiono delle zone scure, come si evince dalle immagini allo stereomicroscopio,

ma queste non sono ancora diventate di colore nero, lo zolfo proveniente da H<sub>2</sub>S non ha ancora reagito con l'argento che è legato solo all'ossigeno. Le "macchie" di colore ambrato che si vedono allo stereomicroscopio potrebbero essere generate dallo stadio iniziale del processo di tarnishing, ma non si può averne la certezza se non eseguendo delle analisi con tecniche di caratterizzazione superficiali. Ad esempio se si conducesse un'analisi XPS della superficie pulita della lamina in prossimità delle "macchie" ambrate si potrebbero avere informazioni composizionali dei primi strati superficiali del campione.

Il lavoro che precede questa tesi ipotizzava che il reliquiario cinese potesse essere rimasto diverso tempo in un ambiente marino, questo non trova supporto da quanto è emerso in seguito alle analisi delle lamine inserite nel terreno contenente acqua marina artificiale. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che in quella soluzione salina non si è tenuto in considerazione della parte organica presente invece negli oceani.

Un altro aspetto interessante su cui si potrebbe indagare è il processo di corrosione della lega, infatti siccome non si è riscontrato alcun prodotti di degrado sulla superficie, la corrosione potrebbe essere avvenuta a bordo grano. Infatti siccome il rame è meno nobile dell'argento potrebbe essersi verificato un impoverimento del rame in lega osservando una superficie rugosa. Questo si verifica siccome il rame, durante il raffreddamento dallo stato fuso della lega, si deposita a bordo grano e durante il processo di corrosione si allontana entrando in soluzione. Per osservare questo possibile processo però si deve procedere ad analizzare nuovamente tutti i campioni in sezione dopo una lappatura della stessa.

## BIBLIOGRAFIA

1. V. Costa, 2001, "The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation," *Studies in Conservation*, vol. 46, pp. 18-34.
2. G. Ingo, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, C. Giuliani, G. Ferro and G. D. Carlo, 2018, "Integrated analytical methodologies for the study of the corrosion products naturally grown on Roman Ag-based artefacts," *Applied Surface Science*, pp. 279-286.
3. D. Scott, 1995, "Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research", The J. Paul Getty Conservation Institute.
4. L. Campanella, 2007, "Chimica per l'Arte", Zanichelli.
5. T. Graedel, 1992, "Corrosion mechanism for silver exposed to the atmosphere," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 1963-70.
6. T. Graedel, J. Franey, G. Gualtieri, G. Kammlott and D. Malm, 1985, "On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and COS," *Corrosion Science*, pp. 1163-80.
7. G. Marchand, E. Guilminot, S. Lemoine, L. Rossetti, M. Vieau and N. Stephant, 2014, "Degradation of archeological horn silver artefacts in burials," *Heritage Science*.
8. D. Rice, P. Peterson, E. Rigby, P. Phipps, R. Cappell and R. Tremoureaux, 1981, "Atmospheric corrosion of copper and silver," *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 275-84.
9. J. Franey, G. Kammlott and T. Graedel, 1985, "The corrosion of silver in atmospheric sulfurous gases," *Corrosion Science*, pp. 133-143.
10. Hartshorn, J.H., 1960, "Geology of the Bridgewater quadrangle", *Geologic Survey Quadrangle Map GQ-127*.
11. Hansen B. P., 1992, "Geohydrology and Simulated Ground-Water Flow, Plymouth-Carver Aquifer", *Geological Survey Water Resources Investigations*, Report 90-4204
12. Kay, Clifford A., 1983, "The Autochthonous and Allochthonous Coastal Plain Deposits of Martha's Vineyard and the Marshfield-Scituate Area", *Atlantic Coastal Plain Geological Association Field Trip Guidebook Martha's Vineyard*.
13. Burks, R.J., Mosher, S., and Murray D.P., 1998, "Characterizing the Alleghanian Orogeny in Southeastern New England: A west to East Traverse Across the Southern Narragansett Basin: in Murray, D.P., ed., *Guidebook to Field Trips in Rhode Island and Adjacent Regions of Connecticut and Massachusetts*, New England Intercollegiate Geological Conference", 90<sup>th</sup> Annual Meeting, p. B4-1:2.
14. Willard Lyman Lindsay, 1979, "Chemical equilibria in soils".

15. H. Bormann, 2010, "Towards a hydrologically motivated soil texture classification", *Geoderma*, p. 142-153.
16. Mostafa, Larry Boersma, "A Unifying Quantitative Analysis of Soil Texture", *Soil Science Society of America Journal*, vol. 48, p. 142-147.
17. Beatrice Allard, 2006, "A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions", *Geoderma*, vol. 130, p. 77-96.
18. Vega, "Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di mare", *Appunti di Meteorologia*, p. 30-32.
19. Areef Billah, 2016, "Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by ultrasonication", *Thesis for: Master of Science in Physics*.
20. Frank Krumeich, "Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy".
21. Eva Marguì, Van Grieken, 2013, "X-Ray Fluorescence spectrometry and related techniques", *Momentum Press*.

## RINGRAZIAMENTI

Il primo ringraziamento è diretto ai Professori Giancarlo Cicero e Eliano Diana per la disponibilità nel portare avanti questo lavoro di tesi iniziato con non poche difficoltà

Un ringraziamento va sicuramente al Professor Marco Laurenti per l'apertura al confronto e la professionalità dimostrata durante tutto il percorso della ricerca.

Un grazie va sicuramente alla mia famiglia che mi ha permesso di poter studiare e laurearmi in questo periodo non facile che ha caratterizzato questi anni di Laurea Magistrale.

Un piccolo ringraziamento mi sento di farlo al Master Club, luogo di lavoro, che mi ha permesso di crescere a livello personale e caratteriale in questo anno e mezzo.