

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Interazione materiale-ambiente: studio
del comportamento a corrosione nel suolo
di manufatti archeologici in ferro**



Relatori

Prof.ssa Sabrina Grassini

Prof.ssa Emma Paola Maria Virginia Angelini

Candidato

Ilaria Corso

Marzo 2022

Indice

Premessa.....	1
1. Introduzione.....	3
1.1 Fenomeno di corrosione	3
1.2 Corrosione nel suolo	8
1.3 Corrosione di manufatti archeologici in ferro	10
1.3.1 Natura chimica dei prodotti di corrosione.....	12
1.3.2 Sviluppo della corrosione nel suolo: fasi attive e influenza dei cloruri	14
1.3.3 Conservazione dell'artefatto dopo lo scavo	16
1.4 Caratterizzazione dei prodotti di corrosione.....	17
1.4.1 Spettroscopia Raman.....	17
1.4.2 Diffrattometria a raggi X (tecnica XRD)	20
1.4.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	23
2. Materiali e Metodi.....	27
2.1 Campioni in ferro.....	27
2.1.1 Chiodi fenicio-punici di Tharros	27
2.1.2 Campioni di riferimento in ferro ARMCO	28
2.1.3 Chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte trattati con protettivi	30
2.2 Analisi mediante spettroscopia Raman.....	35
2.2.1 Analisi ed elaborazione dei dati	36
2.3 Diffrattometria a raggi X	36
2.4 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM).....	37
3. Presentazione e discussione dei dati	39
3.1 Analisi dei manufatti archeologici in ferro mediante spettroscopia Raman.....	39
3.2 Analisi del suolo mediante diffrattometria a raggi X	49
3.3 Campioni di riferimento in ferro ARMCO invecchiati artificialmente.....	50
3.4 Chiodi di epoca romana e medievale.....	52
3.4.1 Analisi al Raman	52
3.4.2 Analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione.....	61
4. Conclusioni.....	69
Lista simboli.....	71
Bibliografia	73
Appendice A.....	75

Premessa

Il presente lavoro di Tesi sperimentale verte sullo studio della caratterizzazione dei prodotti di corrosione presenti su manufatti storici e propone una tecnica conservativa di quest'ultimi. I campioni analizzati provengono dal sito archeologico di Tharros, situato sulla costa centro-occidentale della Sardegna nella penisola di Sinis (OR). L'antica città di Tharros vide un susseguirsi di dominazioni lungo i secoli, e visse una particolare prosperità durante il periodo fenicio-punico. Sono proprio di questo periodo le necropoli dalle quali provengono moltissimi reperti di vario genere, tra cui manufatti in ferro e bronzo [1].

Dal punto di vista artistico-storico, risulta essere molto importante mantenere inalterato l'aspetto estetico dei reperti rinvenuti dal terreno per conservarne il loro valore nel tempo. Gli oggetti in ferro seppelliti nel terreno, in quanto il suolo risulta essere un ambiente particolarmente aggressivo, subiscono un processo corrosivo che cambia irreversibilmente il loro aspetto estetico e fisico-chimico; i fattori che maggiormente influenzano la corrosione dei manufatti nel suolo sono l'acqua, l'ossigeno, l'idrogeno e gli ioni metallo. La velocità di corrosione di un oggetto in ferro interrato dipende dalla velocità del processo catodico che dipende dalla diffusione dell'ossigeno nel terreno.

Nel seguente lavoro di Tesi è stata effettuata la caratterizzazione dei prodotti di corrosione presenti sui manufatti in ferro in seguito all'interazione con il suolo. L'analisi è svolta con il fine di individuare la tipologia degli ossidi di ferro formati sulla superficie originaria del chiodo e confrontarla con altri studi presenti in letteratura per realizzare una catalogazione per ciascuno. Le analisi in questione sono state eseguite tramite spettroscopia Raman che, focalizzando un fascio laser sul campione, è in grado di determinarne il composto. Si sono effettuate inoltre alcune analisi tramite diffrazione a raggi X (XRD) del suolo nel quale i campioni erano interrati, al fine di caratterizzarne le differenti fasi contenute. In accordo con la letteratura, le principali fasi rinvenute sui chiodi sono ossidi ed ossi-idrossidi di ferro, in particolare goethite ($\alpha - FeOOH$), magnetite (Fe_3O_4), carbonati e inclusioni del terreno.

Successivamente al fine di confrontare i meccanismi di degrado dei manufatti archeologici in ferro ed in particolare i meccanismi di corrosione che intervengono sulla superficie di un manufatto per brevi periodi di interazione con il suolo, è stato effettuato uno studio con l'uso della spettroscopia Raman su alcuni campioni in ferro ARMCO invecchiati artificialmente nel suolo di Tharros ed esposti in camera climatica al fine di accelerare il processo corrosivo.

Infine, l'ultima parte del progetto di Tesi, ha riguardato lo studio dei protettivi da depositare sugli oggetti archeologici in ferro nell'ottica di una conservazione. È importante valutare l'eventualità di trattare con un protettivo i manufatti estratti dal terreno in quanto, a causa della possibile presenza di fasi attive nei prodotti di corrosione e di ioni cloruro, che possono portare alla formazione di akaganéite ($\beta - FeOOH$). L'akaganéite è un ossi-idrossido termodinamicamente più stabile rispetto ad un altro ossido $FeOOH$ che si forma sull'interfaccia metallo/DPL. Tale ossi-idrossido è in grado di provocare delle fessurazioni visibili sulla parte superficiale del manufatto, alterandone così l'aspetto estetico. Sono stati analizzati alcuni chiodi di epoca romana e di epoca medievale provenienti da siti archeologici del Piemonte, trattati con alcuni protettivi al fine di valutare l'efficacia del protettivo sia a breve che a lungo periodo. A distanza di tempo è possibile, infatti, valutare l'efficacia dei diversi trattamenti, con l'obiettivo di selezionare il miglior protettivo per la conservazione dei reperti archeologici analizzati nel progetto di Tesi. Tramite spettroscopia

Raman e microscopia a scansione elettronica (SEM) si riscontra che l'efficacia protettiva dei rivestimenti, in particolare quelli a base di acrilati, non è più convalidata.

1. Introduzione

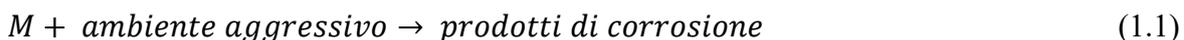
In questo capitolo sono analizzati due aspetti: in primo luogo vengono esposti i principali aspetti del processo corrosivo; In particolare, è analizzato il processo corrosivo di oggetti in ferro interrati nel suolo per lungo periodo. In una seconda parte è descritto il funzionamento delle diverse strumentazioni adoperate per lo svolgimento del lavoro della seguente Tesi.

1.1 Fenomeno di corrosione

Il termine “corrosione” indica un processo mediante il quale un metallo subisce un degrado chimico e fisico. L’aria e l’acqua presenti nell’ambiente hanno la capacità di reagire con il metallo scalzando via a poco a poco tutti gli atomi metallici formando composti più stabili. Infatti, la maggior parte dei metalli non è stabile in atmosfera in quanto la loro forma termodinamicamente più stabile è sotto l’aspetto chimico di ossidi o di altri composti. In ambito metallurgico, per la creazione di un metallo, è necessario un approvvigionamento di energia esterna al materiale affinché lo trasformi in un composto termodinamicamente meno stabile: per questo motivo la corrosione è anche chiamata *metallurgia inversa*, poiché un metallo che si corrode restituisce all’ambiente i corrispettivi ossidi di partenza utilizzati per la sua creazione [2].

La corrosione cambia le proprietà chimico-fisiche del metallo che non garantisce più la sua funzione nel sistema nel quale è inserito. Questo comporta una manutenzione o sostituzione del materiale corrosivo e quindi ad un consumo di denaro. Nel 2017 si stima che il costo globale della corrosione in USA sia stato di 2,5 trilioni di dollari [3].

Il fenomeno corrosivo dei metalli può avvenire per esposizione ad alta temperatura o per contatto con acqua. L’ultima tipologia, chiamata *corrosione ad umido*, è la corrosione di nostro interesse in quanto ha luogo nel momento in cui il metallo è a contatto con un elettrolita, tipicamente l’acqua. Il meccanismo chimico di una corrosione segue la seguente reazione generale:



L’ambiente aggressivo varia a seconda del tipo di fenomeno corrosivo. Nel caso di una corrosione ad umido l’ambiente aggressivo è un elettrolita, per cui la reazione di corrosione risulta essere la combinazione di una coppia di reazioni elettrochimiche: una reazione di ossidazione del metallo (processo anodico) e una reazione di riduzione di un’altra specie (processo catodico). Le specie che si riducono sono tipicamente l’ossigeno o gli ioni idrogeno. La corrosione si dimostra essere il risultato di una reazione di ossido-riduzione. Prendendo come esempio il ferro, la reazione anodica di ossidazione del metallo è:



Mentre le reazioni di riduzione in riferimento al ferro, rispettivamente dell’ossigeno e degli ioni idrogeno sono:



La reazione (1.4) avviene per la presenza di ioni idrogeno.

Nel processo anodico (1.2) si generano ioni metallo, ma questi possono anche essere separati in una reazione che produce composti insolubili sotto forma di ossidi, idrossidi e

sali. Quest'ultima avviene inserendo il metallo in intervalli specifici di pH o in presenza di particolari specie. Infatti, il ferro in presenza dell'anione carbonato dà origine a carbonato di ferro, liberando due elettroni [2]:



Il carbonato di ferro prodotto da (1.5) è conosciuto con il nome di *siderite* [4].

Il processo catodico utilizza gli elettroni che vengono rilasciati dalla reazione anodica per ridurre le specie chimiche presenti nell'ambiente circostante. Nel caso in cui il processo corrosivo avvenga in soluzione acida, la reazione di riduzione interessa gli ioni idrogeno in quanto sono maggiormente presenti (1.4). D'altro canto, in ambienti neutri o basici (come atmosfera, suolo e acque), la reazione di riduzione più rilevante è quella che riguarda l'ossigeno (1.3).

La schematizzazione del processo elettrochimico è visibile in **Figura 1.1**; Nella figura il ferro metallico è a contatto con un elettrolita. La reazione anodica si sviluppa nella parte sinistra dell'immagine, in riferimento alla reazione (1.2), dalla quale si ha generazione di ioni ferro ed elettroni. Gli elettroni liberati dalla reazione viaggiano nel ferro e vengono consumati dal processo (1.3) catodico (a destra in riferimento a **Figura 1.1**). I due siti possono occupare aree vicine, ma anche lontane, in relazione della circostanza [2]. Una volta liberati gli ioni di ferro questi possono reagire con l'ossigeno ridotto creando l'idrossido di ferro $Fe(OH)_2$, comunemente chiamato *ruggine*, mostrato nella reazione (1.6):



L'idrossido di ferro prodotto in (1.6) può a sua volta ossidarsi in presenza di acqua e dare origine ad idrossido di ferro (III), cioè:

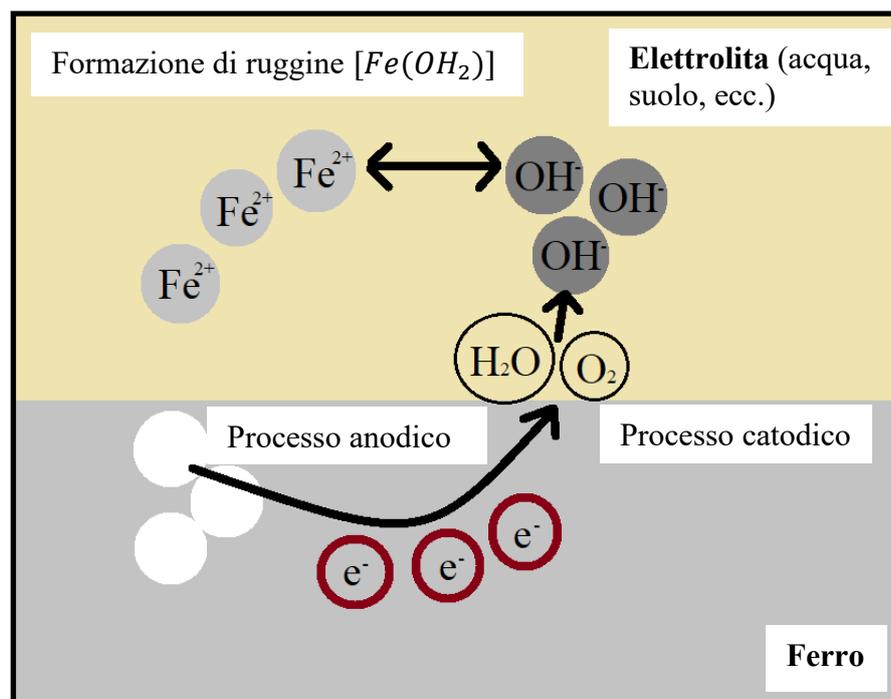


Figura 1.1 Meccanismo di corrosione del ferro in presenza di elettrolita. Tratta da [5] con modifiche.

All'interno del metallo si verifica un passaggio di elettroni che si traduce in una generazione di corrente elettrica. Tramite tecniche elettrochimiche è possibile risalire dal valore della corrente registrata alla velocità di corrosione in quanto una maggiore densità di corrente di scambio implica una maggiore velocità di reazione e quindi una cinetica di corrosione rapida [5].

La corrosione è dunque una reazione elettrochimica che coinvolge il passaggio di elettroni. Gli elettroni sono resi disponibili dal processo anodico e consumati dal catodico. Il processo si comporta come una cella elettrochimica, composta da due elettrodi:

- L'*anodo*, area in cui avviene l'ossidazione;
- Il *catodo*, area in cui avviene la riduzione.

L'anodo e il catodo possono avere segni differenti in base al tipo di cella considerata; in generale, il polo positivo è il punto di potenziale più alto (più nobile) [2]. La reazione di corrosione è rappresentata da una *cella galvanica*, in quanto è una reazione spontanea in grado di utilizzare l'energia libera di Gibbs resa disponibile dalle reazioni trasformandola in energia elettrica. Quando un metallo si corrode, una parte del materiale si comporta come anodo, mentre un'altra si comporta come catodo chiudendo il circuito elettrico. La chiusura del circuito viene completata poiché vi sono degli elettroni che scorrono all'interno del metallo stesso [6].

Nel momento in cui un metallo (M) è immerso in una soluzione contenente i suoi ioni (M^{n+}) il metallo può corrodersi rilasciando ioni o elettroni, oppure può ridursi andando ad acquistare gli elettroni presenti nella soluzione. La termodinamica favorisce il rilascio o l'acquisizione di elettroni nel metallo al fine di andare a bilanciare i potenziali chimici dalle due parti, in modo che all'equilibrio la velocità di riduzione e la velocità di corrosione sia nulla. La differenza che si misura tra il *potenziale applicato* (E_{app}) alla cella di corrosione, ad esempio applicando un flusso di corrente, e il *potenziale di corrosione* (E_{corr}), è chiamata *potenziale dell'elettrodo* η :

$$\eta = E_{app} - E_{corr} \quad (1.8)$$

Il termine η rappresenta la misura in cui l'interfaccia elettrodo-soluzione si discosta dal valore del potenziale di corrosione. Il potenziale dell'elettrodo η dipende dal valore della densità di corrente. Se ad esempio venisse applicato un flusso di corrente catodico all'elettrodo, si avrebbe l'accumulo di elettroni sul metallo causando una *polarizzazione catodica* e quindi un η_c negativo. Al contrario, se si applicasse un flusso di corrente anodico, cioè quando gli elettroni vengono rimossi dal metallo, si avrebbe una polarizzazione positiva (η_a positivo).

Lo studio dell'evoluzione dell'aumento o diminuzione del potenziale di due elettrodi in una cella galvanica è rappresentata dai diagrammi di *Evans* (**Figura A1**). Questi diagrammi relazionano la tensione misurata con la corrispondente corrente mediante delle rette. Tramite queste rette è possibile risalire al potenziale di corrosione, dato dall'intersezione della retta tracciata per sovratensione anodica e quella tracciata per sovratensione catodica. Il valore della corrente che si misura al potenziale di corrosione è la *corrente di corrosione* (I_{corr}) ed è il parametro utilizzato per misurare la velocità di corrosione [5].

Nel momento in cui il metallo si ossida va incontro a corrosione. Questa dipende dalle condizioni della superficie, dalla presenza di ossidi e prodotti di corrosione, i quali definiscono il comportamento alla corrosione nella pratica. Un metallo che resiste alla corrosione forma strati di ossido di metallo (spessi alcuni nm) tramite un processo chiamato *passivazione*. Il film di ossido, chiamato *strato passivo*, porta ad un arresto della corrosione

e il metallo entra in una condizione di *passività*. Lo strato passivo, dunque, protegge il materiale dall'avanzamento della corrosione, evitando la dissoluzione del metallo in atmosfera. Le proprietà di adesione e protezione del film dipendono dal tipo di metallo e dalla composizione dell'elettrolita nel quale il materiale è immerso. Se lo strato passivo che si forma è isolante, sulla superficie del metallo non si ha la possibilità di trasportare gli elettroni e quindi il materiale raggiunge potenziali più nobili rimanendo protetto.

Per studiare il comportamento del metallo a corrosione si può procedere andando a polarizzarlo in senso anodico (**Figura 1.2**). Vengono identificate quattro zone con quattro comportamenti di corrosione differenti:

- *Immunità* ($E_{app} < E_{corr}$) dove il metallo non si corrode.
- *Attività* ($E_{corr} < E_{app} < E_p$) dove il metallo si dissolve; in riferimento alla **Figura 1.2**, E_{pp} è il *potenziale di prima passivazione* che si trova nel momento in cui si registra massima corrente anodica, cioè la *densità di corrente di passivazione* (i_{cp}).
- *Passività* ($E_p < E_{app} < E_{tr}$) in cui il metallo è passivo; E_{tr} è il *potenziale di transpassività*. In questa zona la velocità di dissoluzione del metallo corrisponde alla *densità di corrente passiva* (i_p), valore inferiore rispetto i_{cp} .
- *Transpassività* ($E < E_{tr}$) in questa zona avvengono processi anodici nobili come lo sviluppo dell'ossigeno [2].

Un metallo si definisce *attivo-passivo* se possiede tutte e quattro le precedenti regioni. La stabilità dei prodotti che creano lo strato passivo del metallo, quando il metallo passivato viene immerso in una soluzione acqua, dipende dalla natura intrinseca del materiale, dal pH e dal potere ossidante della soluzione. Questa stabilità è simulata utilizzando particolari diagrammi pH-potenziale chiamati *diagrammi di Pourbaix*. I diagrammi relazionano i valori di pH della soluzione e il potenziale del metallo al quale reagisce per formare gli ossidi o gli anioni. Indicano, quindi, il punto in cui il metallo si passiva o risulta essere immune alla corrosione [5]. Per costruire questi diagrammi ci si basa sull'equazione di Nerst (1.9) con la quale è possibile calcolare il valore del *potenziale d'equilibrio* (E_M) del processo di dissoluzione:

$$E_M = E^0 + \frac{0,059}{z} \log a_{M^{z+}} \quad (1.9)$$

dove E^0 è il potenziale di reazione alle condizioni standard, z è il numero di elettroni che partecipano al processo e $a_{M^{z+}}$ è l'attività del metallo [2]. In **Figura 1.3** Diagramma di Pourbaix E-pH del ferro. Immagine tratta da [2] con modifiche. È mostrato il diagramma di Pourbaix per il ferro ed è possibile andare a identificare tre regioni:

- Zona (I), *immunità*: combinazione di potenziale e pH con il quale la corrosione risulta stabile;
- Zona (II), *corrosione*: il ferro comincia spontaneamente a dissolversi;
- Zona (III), *passività*: si producono ossidi di ferro [5].

Considerando la **Figura 1.3** è possibile notare che la corrosione si verifica a bassi ed alti valori di pH con la formazione rispettivamente dello ione ferro Fe^{2+} (o Fe^{3+} ad alti potenziali) e $HFeO_2^-$. Il ferro risulta essere stabile nella zona d'immunità la quale si verifica per bassi potenziali applicati. Infine, il ferro nella zona di passivazione è in grado di resistere a corrosione poiché il materiale forma ossidi di ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) che vanno a comporre lo strato di film protettivo [2].

La regione (III) descrive la natura e composizione degli ossidi prodotti nel fenomeno di corrosione. Tramite il diagramma di Pourbaix è possibile andare a identificare come si

comporterà in metallo a seconda delle condizioni nel quale è immerso; ad esempio, è possibile risalire alle coppie E-pH che interrompono la corrosione del metallo in quanto permettono la formazione di strati di ossido passivo. I diagrammi possono essere utilizzati per valutare le condizioni per la formazione di film di ossido, ma non valutano lo spessore e l'efficacia del film passivo per la protezione del metallo [5].

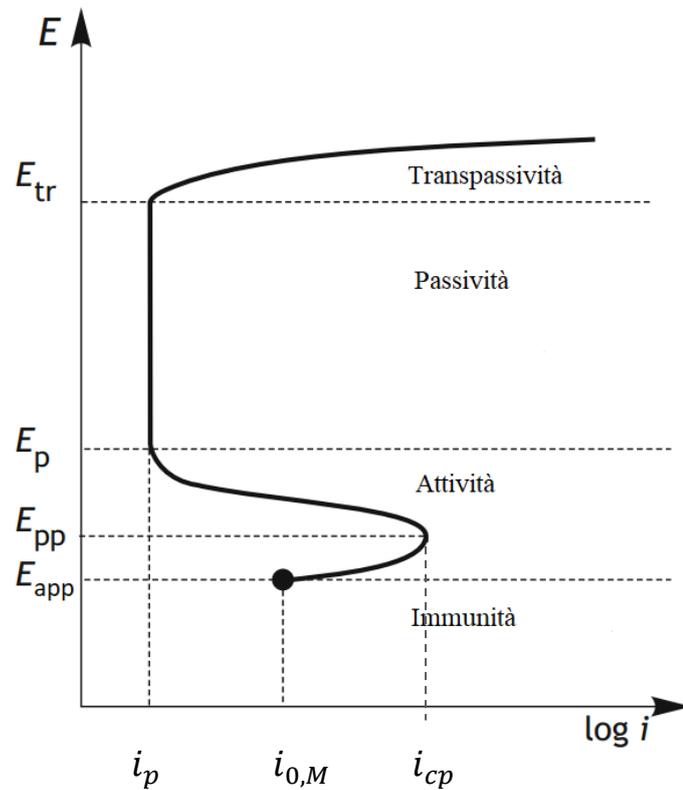


Figura 1.2 Polarizzazione in senso anodico di un metallo attivo-passivo. Immagine tratta da [2] con modifiche.

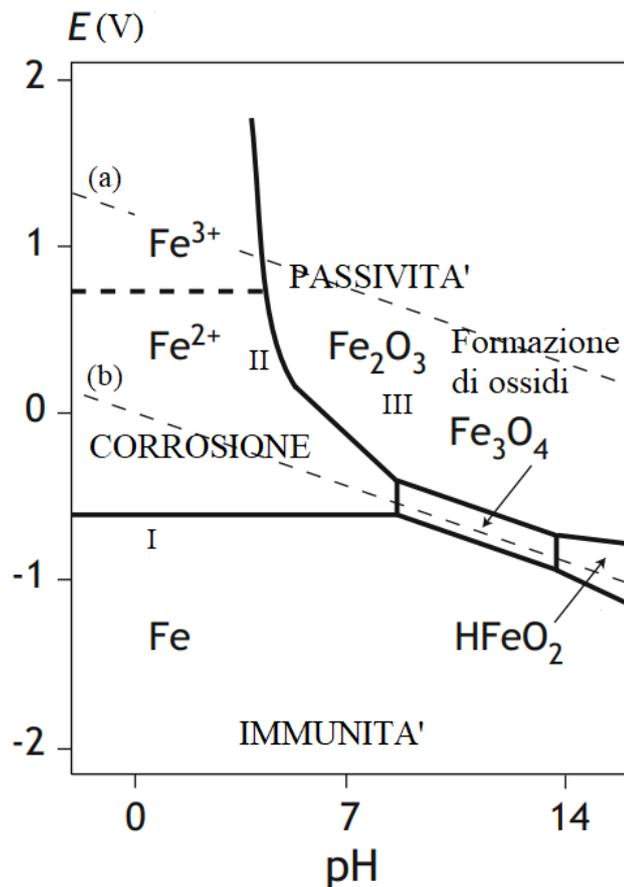


Figura 1.3 Diagramma di Pourbaix E-pH del ferro. Immagine tratta da [2] con modifiche.

1.2 Corrosione nel suolo

Il suolo è un mezzo corrosivo, che presenta una struttura complessa più o meno porosa composta da particelle solide di diversa granulometria originate dalla frammentazione delle rocce, acqua e sostanze disciolte in essa. La morfologia porosa permette l'ingresso di acqua e/o aria. In generale, la corrosività del suolo è valutata mediante l'uso di indici associati a particolari fattori di corrosione, che sono:

- Resistività;
- Potenziale Redox;
- pH;
- Umidità;
- Presenza di cloruri;
- Presenza di solfati.

Il pH del terreno varia a seconda della sua composizione, solitamente il suo valore varia da 6,5-7 ma, può raggiungere situazioni più estreme come 3 (terreno acido) o 9,5 (terreno altamente alcalino). La temperatura del terreno dipende dalla sua collocazione geografica ed influenza in particolar modo lo stato fisico dell'acqua, infatti, se la temperatura scendesse al di sotto dei 0°C la corrosione si arresterebbe in quanto il terreno si ghiaccerebbe.

L'umidità del terreno dipende dalla capacità del suolo di ritenere acqua, la quale dipende dalla dimensione media delle particelle nel suolo. Tale parametro a sua volta influenza la tipologia di corrosione: un terreno sabbioso ha una scarsa ritenzione idrica, d'altro canto un terreno argilloso ha una maggiore possibilità di trattenere acqua. La presenza di acqua nel suolo rende anossico il terreno (corrosione in condizioni anaerobiche), poiché l'acqua impedisce la diffusione dell'ossigeno attraverso i pori; al contrario un terreno asciutto è più areato (corrosione in condizioni aerobiche). Un tipico caso studio è un metallo immerso in un terreno metà argilloso e metà sabbioso riportato in **Figura 1.4**, che rappresenta un esempio di corrosione per areazione differenziale, in quanto la distribuzione di ossigeno non è omogenea. Il metallo di sinistra è immerso nell'argilla che, non essendo permeabile all'ossigeno, è la parte di terreno anossico; questa parte si comporta come la zona anodica del processo corrosivo del metallo e quindi il metallo si dissolve come in (1.2). A destra, il metallo è a contatto con il terreno sabbioso che ha un'alta permeabilità all'ossigeno ed è quindi il luogo dove avviene la riduzione catodica come in (1.3). La velocità di corrosione dipende dalla velocità del processo catodico e quindi dalla diffusione dell'ossigeno nel terreno. Per questo motivo un manufatto mantenuto per un lungo periodo in un terreno completamente anossico ha una maggiore probabilità di conservarsi e mantenere il suo aspetto inalterato nel tempo.

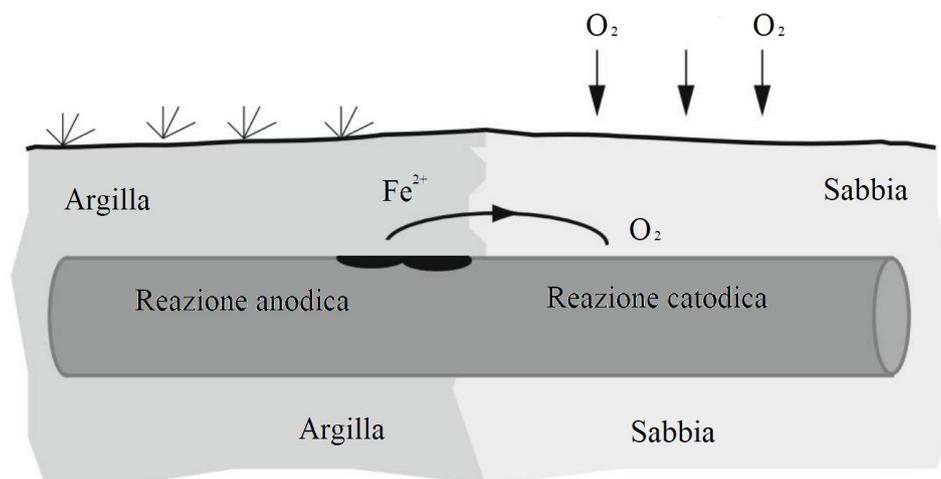


Figura 1.4 Caso studio di corrosione per areazione differenziale. Tratta da [2] con modifiche.

Misurando la corrente di corrosione, è possibile risalire alla velocità di corrosione, la quale dipende anche dalla resistività del suolo: maggiore è la resistività, minore è la corrente nella cella e quindi minore è il tasso di corrosione. La definizione può sembrare discordante se si considera che un basso valore di resistività è correlato con un alto contenuto di acqua, che non dovrebbe favorire la corrosione. In realtà un terreno saturo di acqua non permette la corrosione per diffusione di ossigeno, ma non esclude che avvenga un altro genere di corrosione. Il medesimo discorso è affrontato nella casistica opposta dove un'elevata resistività determina un terreno asciutto, che sarebbe invece un terreno areato che permette la corrosione per la presenza di ossigeno. I metalli immersi distintamente in entrambi i terreni, nonostante in modalità differente, subiscono comunque un fenomeno corrosivo [2].

1.3 Corrosione di manufatti archeologici in ferro

Lo studio della corrosione di manufatti archeologici in ferro sepolti ha più scopi: avere informazioni sullo stato di conservazione dell'oggetto e prevenirne il degrado dopo lo scavo [7].

I manufatti interrati analizzati in letteratura presentano una stratificazione generale ricorrente. Per questo motivo è stata proposta una semplice terminologia per rappresentare i manufatti ferrosi corrosi nel suolo per lungo periodo; in riferimento a **Figura 1.5**, analizzando un reperto sezionato trasversalmente, partendo dal cuore verso il perimetro esterno, si può osservare:

- Il substrato metallico (M): il quale contiene principalmente ferro e possiede anche qualche inclusione di scorie che derivano dalla fase di riduzione.
- Il *Dense Product Layer* (DPL): uno “strato denso di prodotti” costituito da ossidi di ferro, ossi-idrossidi, cloruri e/o carbonati. Questa fase è denominata “densa” in quanto le fasi che la costituiscono sono in generale ben cristallizzate e compatte. Il DPL può contenere anche inclusioni di scorie provenienti dal substrato metallico (M).
- Il *Transformed Medium* (TM): zona tra il DPL e il suolo che contiene sia prodotti di corrosione che marker provenienti dal suolo (come il quarzo).
- Il suolo (S).

Tra lo strato DPL e il TM è possibile osservare l'antica superficie originale (OS) che aveva l'oggetto prima di iniziare il processo corrosivo. Tale superficie non è solitamente regolare in quanto, probabilmente, la corrosione penetra nella matrice metallica lungo le inclusioni di scoria o lungo i bordi dei grani cambiando il perimetro di OS. La presenza di scorie incluse potrebbe favorire la migrazione ionica e incentivare il processo corrosivo.

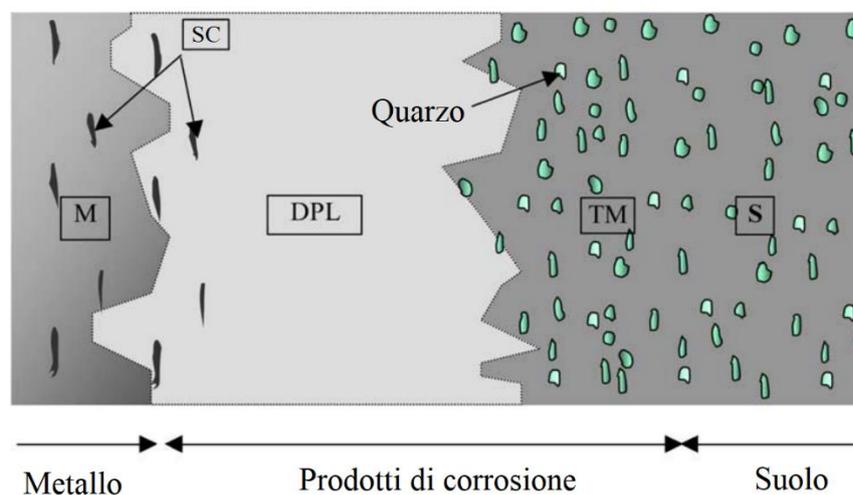


Figura 1.5 Schema della morfologia di corrosione di un manufatto archeologico in ferro interrato.

M: metallo, SC: scorie incluse, DPL: dense product layers, TM: trasformed medium, S: suolo.

Tratta da [8] con modifiche.

Il DPL ha un contenuto di ferro di circa 65% percento in massa ed i principali prodotti di corrosione che si ritrovano sono la goethite ($\alpha - FeOOH$) e la magnetite (Fe_3O_4). La magnetite è possibile trovarla anche sotto forma di miscela di magnetite-maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$). Questo particolare strato inizia a svilupparsi a livello della superficie esterna del

metallo. A causa di un alto tenore d'ossigeno presente sull'interfaccia ad inizio interrimento, la prima fase che si forma è la goethite. Nell'avanzamento del processo corrosivo, la continua formazione di goethite causa un aumento di volume che genera un aumento di pressione locale e la conseguente formazione di crepe.

In quanto la goethite è una fase non conduttiva, la corrosione può solo avvenire nel momento in cui l'ossigeno, contenuto nell'acqua, si diffonde nei pori e nelle crepe. La formazione di goethite avviene ad un potenziale relativamente alto (in riferimento **Figura 1.6**, punto 3) ma, se la corrosione procede, l'ossidazione del ferro continua a generare ioni ferro Fe^{2+} che possono migrare nelle crepe ed abbassare il potenziale locale a tal punto da non permettere la formazione di alcun prodotto di corrosione (in riferimento a **Figura 1.6** punto 1: zona non stabile). Quando, invece, si giunge ad un valore di potenziale intermedio fra la zona non stabile e la formazione di goethite, si entra in un dominio nel quale si forma principalmente magnetite (in riferimento a **Figura 1.6**, punto 2).

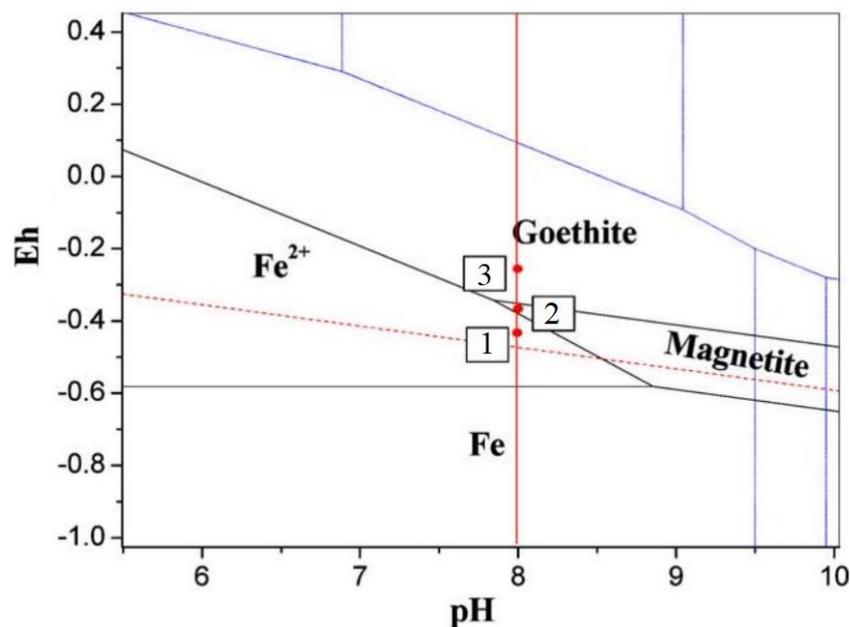


Figura 1.6 Estratto di un diagramma di Pourbaix potenziale/pH relativo agli ossidi di ferro in riferimento a un suolo di pH 8. Tratto da [8] con modifiche.

La diversa formazione di un prodotto rispetto ad un altro, fa sì che molto spesso l'aspetto morfologico del DPL si presenti come una matrice di goethite nella quale si rivelano delle striature di magnetite (**Figura 1.7**). Nelle crepe, in base alla presenza locale di ioni calcio Ca^{2+} e CO_2 , possono precipitare i carbonati, solitamente carbonati di calcio o carbonati di ferro (rispettivamente calcite $CaCO_3$ e siderite $FeCO_3$).

Per la formazione di TM, si suppone che avvenga un dissolvimento delle fasi che costituiscono il DPL, le quali migrano per opera della diffusione e convezione nell'acqua e poi riprecipitano come prodotti di corrosione.

A seconda della composizione e delle condizioni ambientali del suolo, nel quale i manufatti sono interrati, si possono produrre differenti prodotti di corrosione. In particolare, in caso di presenza locale di ioni cloro Cl^- nell'acqua del suolo, possono comparire ossidi di ferro clorinati, ovvero akaganeite ($\beta - FeOOH$), che in sede d'analisi confermano la presenza di contaminazione di cloro nel terreno [8].

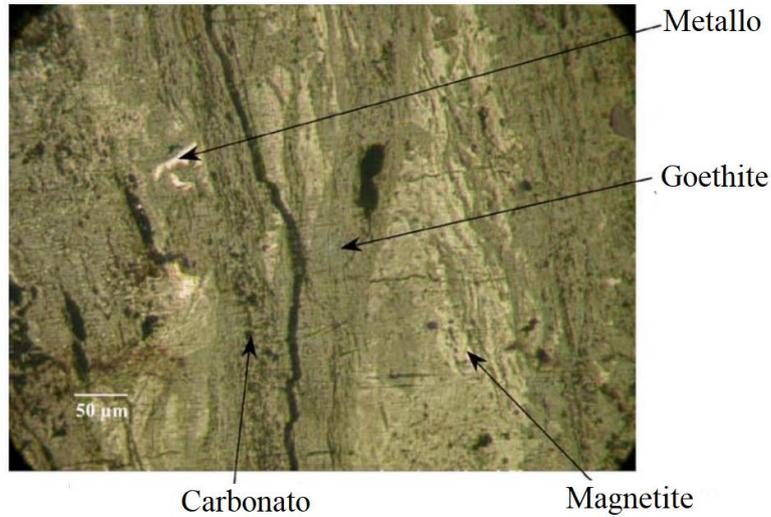


Figura 1.7 Morfologia del DPL. Tratta da [8] con modifiche.

1.3.1 Natura chimica dei prodotti di corrosione

I prodotti di corrosione del ferro sono composti di ferro che in natura possono trovarsi come ossidi, idrossidi o ossi-idrossidi. Essi sono composti, in generale, da ferro, ossigeno e dallo ione ossidrile OH^- . Sono numerosi i composti di ferro presenti in natura, alcuni di questi sono riportati nella **Tabella 1.1**. Molti di questi ossidi hanno un colore brillante, una struttura stabile e una scarsa solubilità, specialmente per gli ossidi che contengono il Fe^{III} . Gli ossidi di ferro possiedono un'elevata energia di cristallizzazione, per questo motivo il loro reticolo cristallino è molto piccolo.

OSSI-IDROSSIDI E IDROSSIDI	OSSIDI
Goethite $\alpha - FeOOH$	Ematite $\alpha - Fe_2O_3$
Lepidocrocite $\gamma - FeOOH$	Magnetite $Fe_3O_4 (Fe^{II}Fe_2^{III}O_4)$
Akaganéite $\beta - FeOOH$	Maghemite $\gamma - Fe_2O_3$
Schwertmannite $Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot H_2O$	$\beta - Fe_2O_3$
$\delta - FeOOH$	$\varepsilon - Fe_2O_3$
Feroxyhyte $\delta' - FeOOH$	Wüstite FeO
Ad alta pressione $FeOOH$	
Bernalite $Fe(OH)_3$	
$Fe(OH)_2$	
Ruggine verde $Fe_x^{III}Fe_y^{II}(OH)_{3x+2y-z}(A^-)_z$;	
$A^- = Cl^-; \frac{1}{2} SO_4^{2-}$	

Tabella 1.1 Gli ossidi di ferro. Tratta da [9] con modifiche.

I prodotti di corrosione principali, che verranno successivamente caratterizzati nel progetto di Tesi, sono seguentemente descritti:

- *Goethite* $\alpha - FeOOH$: è un ossi-idrossido con una struttura cristallina ad esagonale compatto (hcp). È uno dei prodotti di corrosione più stabili a temperatura ambiente e per questo è solitamente il primo ossido che si forma. I cristalli di goethite appaiono di colore marrone scuro o neri, mentre il suo aspetto in polvere risulta essere di colore giallo. A livello industriale, la polvere di goethite è un importante pigmento.
- *Lepidocrocite* $\gamma - FeOOH$: è un ossi-idrossido con una struttura cristallina piatta, il suo reticolo cristallino è ad impaccamento cubico compatto (ccp). In natura appare di colore aranciato.
- *Akaganéite* $\beta - FeOOH$: questo ossi-idrossido si trova in maniera rara in natura, appare in colorazione rossastra; la sua struttura cristallina è a reticolo cubico a corpo centrato (bcc) e contiene una piccola percentuale di ioni cloro o fluoro. L'akaganéite si produce in ambienti ricchi di cloro, per cui principalmente in salamoie ed in ambienti marini [9]. Uno studio effettuato da Morcillo et al. afferma che le condizioni necessarie per la formazione di akaganéite sono un'atmosfera con un'umidità relativa annuale media attorno all'80% e un deposito annuale medio di cloro di almeno 60 mg/m²/d [10].
- *Ematite* $\alpha - Fe_2O_3$: è un ossido la cui struttura cristallina è ad esagonale compatto (hcp), come la goethite. Come quest'ultima, l'ematite è molto stabile ed è uno degli ossidi che si crea maggiormente. Infatti, è l'ossido di ferro più antico ed il più diffuso nelle rocce e nei suoli. L'ematite appare nera, se cristallizzata in modo fine, altrimenti, se cristallizzata in modo grossolano, appare di un grigio scintillante.
- *Magnetite* Fe_3O_4 : è un minerale ferromagnetico, appartenente al gruppo minerale degli spinelli, che contiene sia ferro Fe^{2+} che Fe^{3+} . In particolare, ha una struttura di spinello inverso. La magnetite è responsabile delle proprietà magnetiche che si individuano nelle rocce. Appare di colore nero.
- *Maghemite* $\gamma - Fe_2O_3$: è anch'esso un minerale ferromagnetico isostrutturale contenente magnetite, ma possiede siti con lacune di cationi. Si può trovare in natura come trasformazione della magnetite o somministrando calore agli ossi di ferro. La maghemite appare in natura di colore brunastro.
- *Ruggine verde o green rust*: è un gruppo di ossidi di ferro contenenti strati di $Fe^{II}OH$ in struttura reticolare ottaedrica, dove alcuni ioni di Fe^{II} sono sostituiti con Fe^{III} . Per mantenere la neutralità della struttura vi sono alcuni anioni legati tra gli strati della struttura, in particolare vi sono Cl^- e SO_4^{2-} [9]. È tipica da trovare ad inizio della fase di corrosione quando i livelli di ossigeno sono bassi e, essendo i composti di Fe^{II} relativamente instabili, questi possono subire un'ossidazione parziale e dare origine a composti intermedi di $Fe^{II} - Fe^{III}$, ovvero la ruggine verde. Essa appare con un colorito verde-bluastro, da qui l'origine del suo nome [11].

Per quanto riguarda le proprietà elettriche è importante ricordare che prodotti di corrosione come ematite, magnetite e maghemite sono semiconduttori; in particolare la magnetite mostra proprietà quasi metalliche. D'altro canto, ossi-idrossidi come goethite, lepidocrocite e akaganéite hanno una conduttività molto bassa, comportandosi quasi come se fossero dei materiali isolanti [9].

I colori associati ai prodotti di corrosione possono variare in base al loro stato fisico. Infatti, come già citato, la goethite in polvere ha un colore giallo, mentre diventa scura quando la dimensione delle particelle decresce (cioè quando si crea il minerale). Il medesimo cambiamento di tonalità avviene con il passaggio da polvere a minerale di akaganéite. Allo stesso modo anche la lepidocrocite cambia colore da arancione brillante in polvere ad

arancione-bruno nei cristalli più piccoli. Anche il colore dell'ematite cambia, da un colore violaceo in forma pulverulenta a un giallo-rosso in forma di minerale [9].

1.3.2 Sviluppo della corrosione nel suolo: fasi attive e influenza dei cloruri

In generale, la reazione di corrosione di un oggetto in ferro è un processo molto complesso. Nello svolgimento della corrosione, il metallo subisce più cicli che alternano una fase umida ad una fase secca. In particolare, vi è una prima fase in cui il metallo è immerso in un ambiente umido, poi la sua superficie si bagna e successivamente vi è una fase d'essiccazione.

Inizialmente, durante la fase di bagnatura della corrosione di ferro puro esposto in atmosfera, si possono distinguere due diverse cinetiche di corrosione:

- Cinetica elevata: caso in cui la superficie del ferro è visibilmente ricoperta di ossido poiché la dissoluzione del metallo è molto più rapida della riduzione dell'ossigeno;
- Cinetica lenta: nella casistica in cui la superficie di ferro rimane pulita siccome la reazione di riduzione dell'ossigeno bilancia quella di dissoluzione del metallo.

Quando, invece, la superficie del ferro si trova in condizioni di completa bagnatura, si riscontra quasi sempre una corrosione lenta. Infine, durante la fase di asciugatura della superficie bagnata vi è un decadimento della velocità di corrosione e la dissoluzione del metallo va a bilanciare la riduzione dell'ossigeno [12].

Una volta che il manufatto è scavato dal suolo si ritrova una stratigrafia di ossidi apparentemente stabili [8], ma prima della formazione di questi vi sono differenti trasformazioni. Nel primo momento in cui il ferro è interrato, il materiale presenta sulla superficie sia i siti anodici che quelli catodici. Nel sito anodico inizia la dissoluzione del ferro in ioni Fe^{2+} e questi reagiscono in maniera diretta con gli ioni idrossile (ioni OH^-) presenti nel suolo. Dalla reazione si forma $Fe(OH)_2$ solido e può verificarsi la passivazione che determina una diminuzione della velocità di corrosione.

Intanto che la corrosione continua, gli ioni Fe^{2+} si diffondono lontano dall'area anodica e subiscono reazioni complementari. Queste reazioni complementari sono influenzate dal valore di pH del suolo, dalle concentrazioni di altri anioni e da ioni Fe^{2+} , O_2 , H^+ . Nel caso in cui le quantità di ossigeno siano basse, i composti di Fe^{2+} , che sono instabili possono subire un'ossidazione parziale per formare ruggine verde. Al contrario, se i livelli di ossigeno sono elevati e il pH locale è inferiore a circa 6, gli ioni Fe^{2+} rimangono in soluzione. Se, invece, i livelli di ossigeno fossero elevati ma, il pH locale fosse maggiore di 6, qualsiasi fase contenente Fe^{2+} , invece di trasformarsi in ruggine verde, verrebbe rapidamente ossidata e idrolizzata a $Fe(OH)_3$. Con il tempo, quest'ultima fase può perdere acqua e trasformarsi in goethite. A mano a mano che la corrosione continua, la superficie del ferro viene ulteriormente passivata ed ingloba particelle di terreno (iniziano a distinguersi DPL e TM) e la maggior parte dei prodotti finali della corrosione del ferro sono termodinamicamente stabili; sono particolarmente stabili magnetite (Fe_3O_4) con livelli di ossigeno inferiori e la goethite con livelli di ossigeno maggiori [11].

Il primo spessore di ossido che si forma sulla superficie del ferro risulta essere molto importante in quanto ne influenza la cinetica ed è, inoltre, elettrochimicamente attivo. Alcuni studi confermano che la lepidocrocite è una fase attiva [13] e che una volta formata può trasformarsi in magnetite a causa della riduzione del ferro Fe^{3+} , contenuto in $\gamma - FeOOH$, a Fe^{2+} di Fe_3O_4 [12]. Esistono dunque delle fasi più attive che altre, infatti, i

prodotti di corrosione formati da fasi che contengono ferro Fe^{3+} sono considerate altamente attive e reattive, al contrario fasi come la goethite sono altamente stabili [13].

A corrosione appena avviata, durante l'accumulo di prodotti di corrosione per la creazione di uno strato di ossido, avviene una separazione del sito anodico e catodico. Dopo un certo tempo dall'inizio della corrosione nel suolo, come mostrato in figura **Figura 1.8**, la reazione catodica avviene nello strato di patina più esterno che si comporta come un conduttore elettrico (solitamente composto da magnetite), mentre la reazione anodica rimane sulla superficie del metallo; questa separazione diminuisce la velocità di corrosione. Come conseguenza della segregazione della regione anodica, aumentano l'acidità e la concentrazione di cloruro, e di conseguenza, i pori dei prodotti di corrosione adiacenti alla base di ferro anodico, si riempiono di una soluzione acida di cloruro di ferro $FeCl_2$. Il cloro si concentra poiché è attirato dall'esterno per ripristinare l'equilibrio di carica causato dall'eccesso di ioni positivi Fe^{2+} generati dall'ossidazione del ferro metallico. Gli ioni Cl^- sono i protagonisti del processo specialmente per la loro abbondante concentrazione negli ambienti marini, ma sono comunque gli anioni ambientali predominanti a causa della loro elevata mobilità.

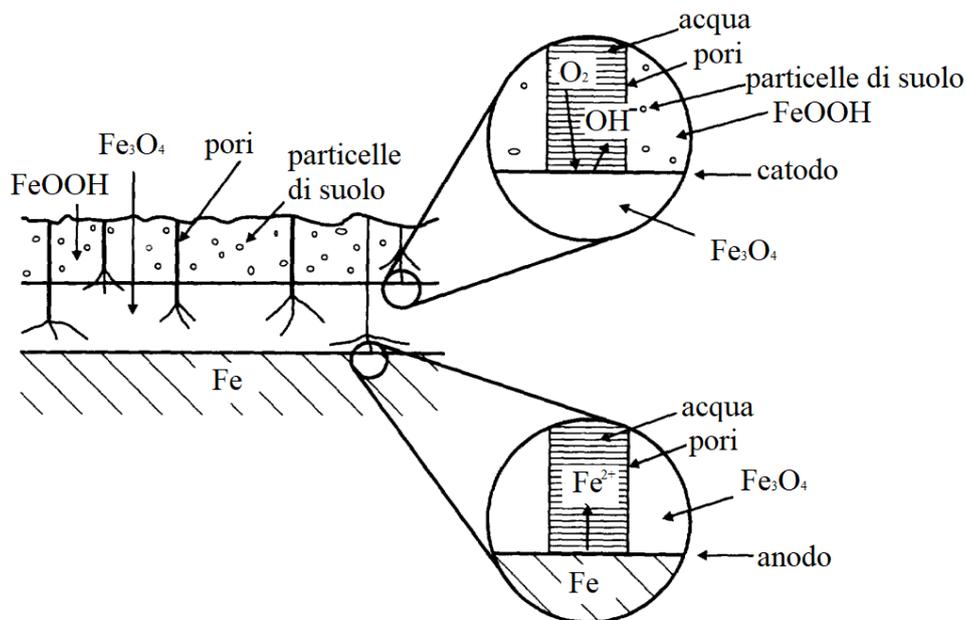


Figura 1.8 Raffigurazione della separazione della regione catodica ed anodica. Tratta da [11] con modifiche.

Il proseguire della corrosione genera anche ioni H^+ , prodotti della reazione anodica (1.7) ed a loro volta diminuiscono il valore del pH rendendo più ostile l'ambiente che circonda il ferro. D'altro canto, il cloro ha un'alta densità di carica tale creare delle specie solubili in grado di entrare nel film di ossido ed aumentare la velocità di dissoluzione del film di ossido creato. Gli ioni H^+ e Cl^- sono quindi i responsabili dell'accelerazione del processo corrosivo [11].

A causa della contaminazione del cloro, la conservazione del manufatto dopo lo scavo è uno dei maggiori problemi. L'estrazione dal terreno espone il manufatto ad un aumento d'ossigeno e ad una diminuzione di umidità. Quando il manufatto era interrato, l'alta umidità del suolo presente era in grado di prevenire l'asciugatura del manufatto e

discioglieva le forme clorurate rendendole meno aggressive per il ferro. L'asciugatura dopo lo scavo, invece, rende possibile la concentrazione degli ioni Cl^- che portano alla formazione di akaganéite $\beta - FeOOH$. L'akaganéite possiede un contenuto di cloro intorno al 2-7% molare ed è termodinamicamente preferita rispetto ad un altro ossido $FeOOH$. La formazione dell'akaganéite avviene dove gli ioni Cl^- sono concentrati, ovvero sull'interfaccia metallo/DPL. L'ossido $\beta - FeOOH$ ha un alto volume molare tale da creare una pressione così elevata da far perdere l'aderenza tra l'interfaccia metallo/DPL e provocare delle fessurazioni visibili sulla parte superficiale del manufatto. Le fessurazioni possono successivamente portare lo strato del DPL a laminarsi ed esfoliarsi, lasciando solo il nucleo metallico in vista e distruggendo così il valore del monumento storico, come si può notare nella **Figura 1.9** [14].



Figura 1.9 Esempio di laminazione per formazione di akaganéite su un chiodo archeologico.
Tratta da [14].

1.3.3 Conservazione dell'artefatto dopo lo scavo

Affinché la formazione dell'akaganéite sia controllata è necessario studiarne le cause della sua formazione: acqua, ioni Cl^- ed ossigeno; basta manchi uno dei tre composti per impedire l'avvenimento della corrosione post scavo. Ad oggi, l'eliminazione dell'ossigeno risulta essere costosa e molto complessa da gestire; lo stesso concetto vale per l'essiccazione del manufatto, in quanto nonostante sia una tecnica applicabile, risulta essere dispendiosa. È molto praticata, invece, la rimozione dei cloruri o dessalinazione, tramite sofisticate tecniche che mostrano un'elevata probabilità di ridurre i tassi di corrosione post-scavo e consentirne la conservazione del monumento in mostra in un museo [14].

Il trattamento dei manufatti con dei protettivi risulta essere una pratica piuttosto semplice da attuare e presenta dei costi contenuti. È importante sottolineare che, nel caso di Beni Culturali, un buon protettivo dovrebbe, oltre a rallentare il processo corrosivo, mantenere intatto l'aspetto esteriore.

1.4 Caratterizzazione dei prodotti di corrosione

Per la diagnostica dei manufatti archeologici in ferro è necessario dapprima analizzarne la superficie in quanto i prodotti di corrosione che si generano si espandono sulla superficie del manufatto. Questo si effettua anche poiché non sempre è possibile trasportare il manufatto in laboratorio e l'analisi superficiale può essere effettuata anche in loco. Per campioni di scarsa valenza archeologica, il pezzo può essere maggiormente studiato effettuando un campionamento sia una polverizzazione del campione sia una caratterizzazione dei prodotti di corrosione interni, sezionando il campione ed inglobandolo in resina per garantire una maggiore coesione del metallo e dei prodotti di corrosione [14]. Nei paragrafi successivi sono esaminate le tecniche d'analisi utilizzate per lo svolgimento di questo progetto di Tesi.

1.4.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia vibrazionale, che sfrutta l'interazione di un raggio monocromatico (laser) con la materia, ottenendo così informazioni sulla struttura del materiale in esame.

Lo spettroscopio Raman, schematizzato in **Figura 1.10**, consta di una sorgente laser, di un microscopio, di uno spettrometro e di un rivelatore CCD (Charge Couple Device). Il fascio laser è focalizzato sul campione tramite il microscopio e successivamente riflesso. Il fascio riflesso viene separato da un notch filter e in ultimo pilotato verso il rivelatore CCD grazie a uno specchio all'interno di un sistema di filtri e lenti. Il notch filter è un filtro con il compito di bloccare la trasmissione di alcune emissioni complementari a quella Raman (analizzate in seguito) che andrebbero a coprirne l'effetto. Il rivelatore CCD registra l'intensità del fascio ed ha il compito di trasformare i fotoni in un segnale elettrico.

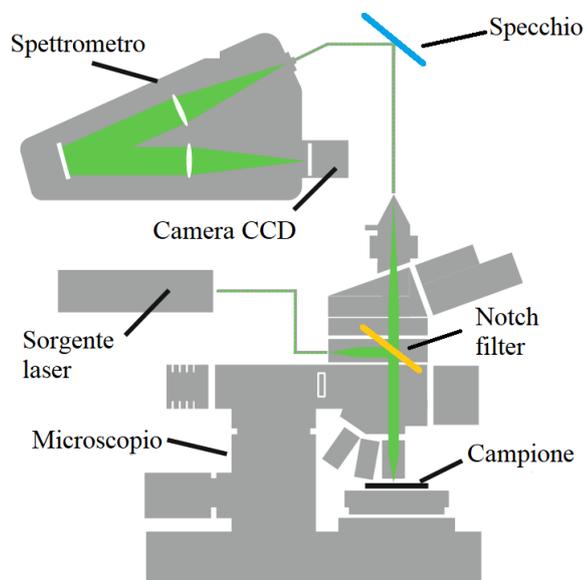


Figura 1.10 Strumentazione per misure di spettroscopia Raman. Tratta da [15] con modifiche.

Affinché si generi il segnale Raman è necessario che si fornisca abbastanza energia da avere un processo di diffusione, o scattering, della luce. L'energia del fascio incidente E può essere definita come:

$$E = h\nu_0 \quad (1.10)$$

dove h è la costante di Plank e ν_0 la frequenza d'onda incidente. Nel momento in cui un fotone attraversa il mezzo e colpisce gli elettroni di legame tra gli atomi, vi è un'eccitazione della molecola tramite la quale gli elettroni passano da livelli energetici vibrazionali verso stati virtuali (stati non stabili) di energia superiore. Questo fenomeno prende il nome di *scattering* ed in questi livelli energetici gli elettroni possono rimanere solamente per un breve periodo poiché spontaneamente ritornano agli stati vibrazionali di partenza. Andando a definire l'energia incidente (E_{in}) e l'energia uscente (E_{out}) si possono andare a identificare tre differenti casistiche identificabili in **Figura 1.11**:

- 1) $E_{in} = E_{out}$: caso in cui la medesima energia che entra si allontana dal mezzo. Questo fenomeno viene chiamato *scattering di Rayleigh* o scattering elastico. In questo caso l'onda che incide la molecola del campione la eccita facendola vibrare; dopodiché l'onda fuoriesce e la molecola ritorna al suo stato di riposo.
- 2) $E_{in} > E_{out}$: in questo caso rimane dell'energia nel mezzo e la frequenza dell'onda uscente $\nu_{0_{out}}$ diminuisce. Tale fenomeno di assorbimento è chiamato *Stokes Raman Scattering*. Anche in questo caso, l'onda che incide la molecola la eccita e la fa vibrare; l'onda in uscita ha, invece, una frequenza più bassa. L'energia in eccesso rimane nella molecola che rimane in uno stato eccitato.
- 3) $E_{in} < E_{out}$: caso opposto nel quale il mezzo cede energia all'onda uscente e la frequenza $\nu_{0_{out}}$ uscente aumenta. Quest'ultimo è un fenomeno di emissione e prende il nome di *Anti-Stokes Raman Scattering*. In quest'ultima casistica, a differenza delle due precedenti, la molecola si trova già in uno stato vibrazionale e, quando il fascio incidente giunge alla molecola, la eccita maggiormente; l'onda che fuoriesce dalla molecola si trova in uno stato eccitato in quanto assorbe l'energia in ingresso della molecola.

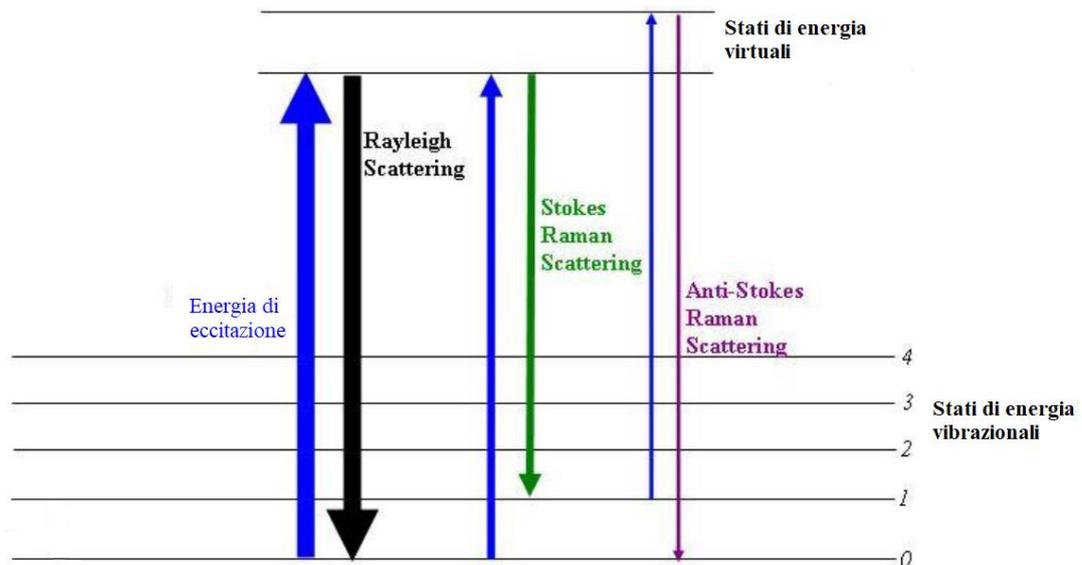


Figura 1.11 Effetto Raman, livelli energetici di una molecola ed assorbanza IR (spiegata in seguito). Tratta da [16] con modifiche.

Nelle condizioni standard la diffusione di Stokes è più intensa di quella di Anti-Stokes ed entrambi sono più deboli dello scattering di Rayleigh come dimostrato in **Figura 1.12**. Circa l'1% del fascio incidente viene diffuso elasticamente, quindi con la stessa frequenza (effetto di Rayleigh). Una percentuale ancora inferiore (1 ppm) viene diffusa anelasticamente, con una frequenza più bassa o più alta di quella originaria (effetto Raman). I fenomeni che si verificano in un'analisi spettroscopica Raman sono molto deboli, ed è quindi necessaria una strumentazione molto sensibile per rilevare gli spettri.

Matematicamente il fenomeno che avviene in un'analisi Raman coinvolge il momento dipolo μ , definito come:

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E} \quad (1.11)$$

dove α è la polarizzabilità ed E nuovamente l'energia. Nel caso di un'onda vibrazionale l'energia si può definire nella seguente maniera:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (1.12)$$

E la polarizzabilità può essere nuovamente scritta:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{vib} \cdot \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (1.13)$$

dove α_0 è la polarizzabilità in posizione d'equilibrio della molecola e α_{vib} la derivata di (1.13) valutata lungo la direzione del moto vibrazionale con frequenza ν_1 in eccitamento durante la transizione. Combinando (1.13) e (1.12) ed utilizzando le formule di prostaferesi si può dedurre la seguente formula:

$$\bar{\mu} = \alpha_0 \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \alpha_{vib} \bar{E}_0 \cos[2\pi(\nu_1 + \nu)t] + \frac{1}{2} \alpha_{vib} \bar{E}_0 \cos[2\pi(\nu_1 - \nu)t] \quad (1.14)$$

In riferimento a (1.14) il primo termine si riferisce all'effetto Rayleigh, il secondo all'effetto Anti-Stokes ed il terzo all'effetto di Stokes.

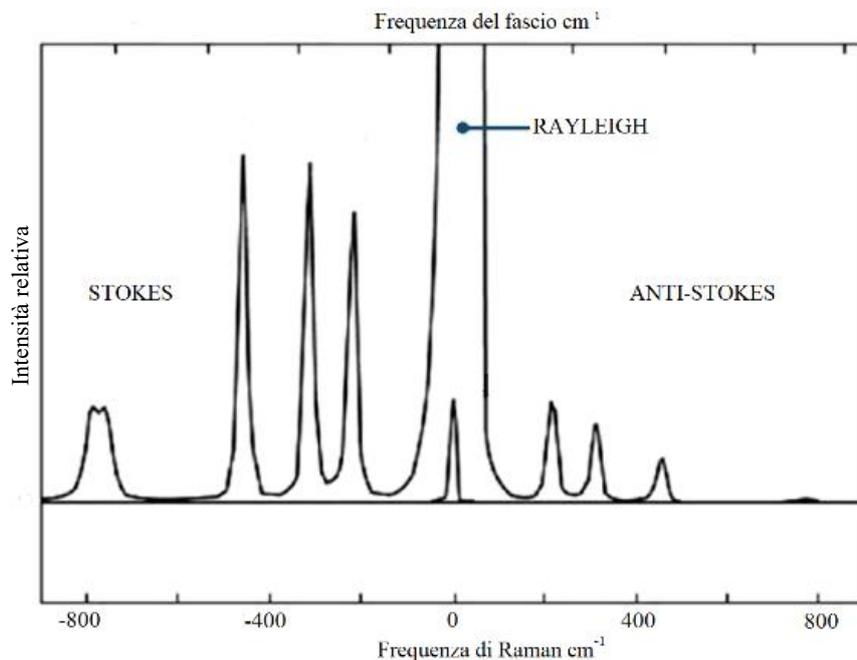


Figura 1.12 Spettro Raman nel quale si individuano l'effetto Rayleigh, Stokes ed Anti-Stokes. Tratta da [16] con modifiche.

L'effetto di Stokes è quello più intenso e da questo discendono quasi tutte le informazioni del campione analizzato con l'utilizzo della spettroscopia Raman. Lo strumento restituisce come risultato uno spettro Raman (**Figura 1.13**) nel quale si ha in ordinata l'intensità d'emissione luminosa e in ascissa il *Raman Shift* misurato in cm^{-1} , cioè la discrepanza tra il numero d'onda della radiazione osservata ν_0 e quella incidente ν_i . I picchi dello spettro rilevabili a causa dell'effetto di Stokes sono legati ai gruppi funzionali delle molecole ed alle loro diverse tipologie di vibrazione. La superficie d'analisi non è solitamente omogenea, per questo motivo la spettroscopia Raman non restituisce un'analisi di tipo quantitativo, ma solamente di tipo qualitativo, dando la capacità all'analizzatore di ricavare informazioni sulla tipologia di molecola presente nel campione.

La tecnica d'analisi con la spettroscopia Raman, rispetto ad altre tecniche di analisi, vanta di alcuni vantaggi. Successivamente sono riportati alcuni dei più importanti:

- Il campione non necessita di essere preparato prima dell'analisi;
- Il campione può essere misurato direttamente *in-situ*;
- L'analisi non è distruttiva.

Questi vantaggi fanno sì che la tecnica venga utilizzata ampiamente per analisi nel settore dell'Arte e dei Beni Culturali. L'opera d'arte ha un elevato valore storico e per questo talvolta non può essere né trasportata né campionata per essere studiata ed analizzata [16].

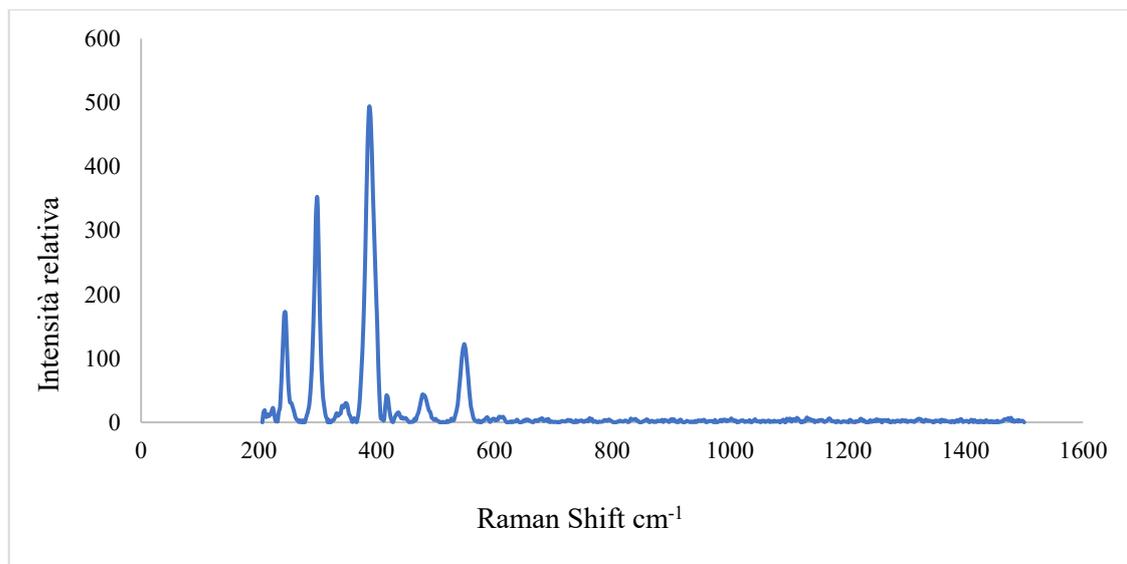


Figura 1.13 Esempio di uno spettro Raman (laser 785 nm) di un ossi-idrossido di ferro (goethite).

1.4.2 Diffrazione a raggi X (tecnica XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD, *x-ray diffraction*) è in grado di identificare la struttura dei materiali cristallini per conseguenza dell'interazione tra un fascio di raggi X e i reticoli cristallini della sostanza in esame [17]. Un reticolo cristallino è composto da atomi disposti nelle tre dimensioni che si ripetono periodicamente e in modo regolare nello spazio. Nel momento in cui i raggi X incontrano un materiale cristallino avviene il fenomeno della diffrazione: tale fenomeno è più notevole quando la dimensione dell'ostacolo è comparabile a quella della lunghezza d'onda λ .

I raggi X sono delle onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda λ compresi tra 0,01 nm e 10 nm che corrisponde all'ordine della distanza tra i diversi legami atomici (Å).

È possibile risalire al valore energetico dei raggi X combinando l'equazione (1.10) con l'equazione successiva che correla la lunghezza d'onda λ con la frequenza ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.15)$$

dove c è la velocità della luce in m/s . Si ricava in questo modo che il range delle energie corrispondenti ad un fascio di raggi X è compreso nel range 0,125 – 125 keV.

Nel momento in cui i raggi X, di una certa lunghezza d'onda λ e intensità I_0 , penetrano in un materiale, i raggi possono essere:

- Attenuati (μ);
- Dispersi (σ);
- Assorbiti (τ): effetto più importante che copre gli effetti precedenti rendendoli indistinguibili dall'assorbimento.

L'intensità di trasmissione dei raggi I è data da:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1.16)$$

dove d è la lunghezza del passo attraverso il materiale e μ il coefficiente di attenuazione. Il coefficiente di attenuazione μ dipende dal numero atomico Z , dalla densità ρ e da un fattore p compreso tra 0,6 e 0,8 intrinseco del materiale; dipende inoltre dal valore della lunghezza d'onda λ . L'attenuazione dei raggi aumenta con il cubo della lunghezza d'onda λ e viene interrotta da brusche discontinuità corrispondenti ai bordi d'assorbimento causati dal guscio elettronico degli atomi.

Per comprendere maggiormente come si verifica la diffusione dei raggi X è necessario descrivere il fenomeno a livello atomico: in **Figura 1.14** è rappresentato un atomo con i suoi orbitali in cui giacciono gli elettroni. In riferimento alla figura, l'orbitale più interno è chiamato K, seguito dall'orbitale L, M e così via. Il numero di elettroni negli orbitali dipende dalla tipologia di elemento, che avrà un numero di elettroni definito che si distribuiranno all'interno degli orbitali in modo specifico. Nel momento in cui i raggi X irradiano un atomo, c'è una quantità sufficiente di energia da far espellere l'elettrone dall'atomo. L'atomo si trova così in uno stato eccitato e quindi in uno stato energetico maggiore, in quanto c'è una lacuna all'interno di un suo orbitale. Per ripristinare lo stato iniziale, l'atomo deve rilasciare l'energia in eccesso trasferendo un elettrone da un orbitale all'altro. In riferimento alla **Figura 1.14** la radiazione colpisce un elettrone contenuto in un orbitale K e viene scalzato via; per ripristinare la lacuna generata, un elettrone dell'orbitale L colma il vuoto di K. In quanto un elettrone di un orbitale più esterno ha un valore energetico maggiore rispetto a quello interno, il trasferimento dell'elettrone emette energia trasferita come un'onda di un raggio X [18]. Le energie di legame degli elettroni coinvolti nella transizione elettronica definiscono la lunghezza d'onda dei raggi X [17].

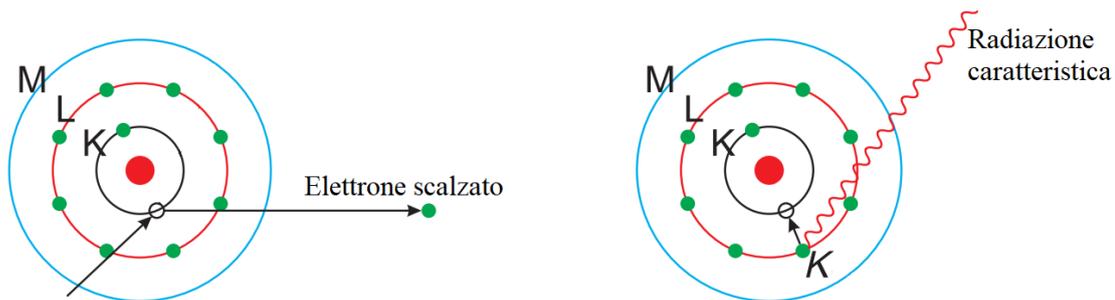


Figura 1.14 Schema degli orbitali di un atomo e produzione della radiazione caratteristica. Tratta da [18] con modifiche.

La tecnica XRD segue la legge di Bragg (schematizzata in **Figura 1.15**), la quale descrive la diffrazione e l'interferenza dei raggi X sul piano atomico del reticolo cristallino colpito. La posizione di riflessione è calcolata utilizzando usando la differenza di percorso ottico $2s$ tra due raggi riflessi alla distanza interplanare vicina:

$$2s = n\lambda \quad (1.17)$$

dove n è il numero d'interferenza e λ la lunghezza d'onda incidente. In particolare, siccome il cammino ottico può essere così espresso:

$$s = d \sin(\theta) \quad (1.18)$$

La legge di Bragg può così essere descritta nel seguente modo:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.19)$$

dove d è la distanza interplanare e θ l'angolo di Bragg, cioè l'angolo incidente [17][18].

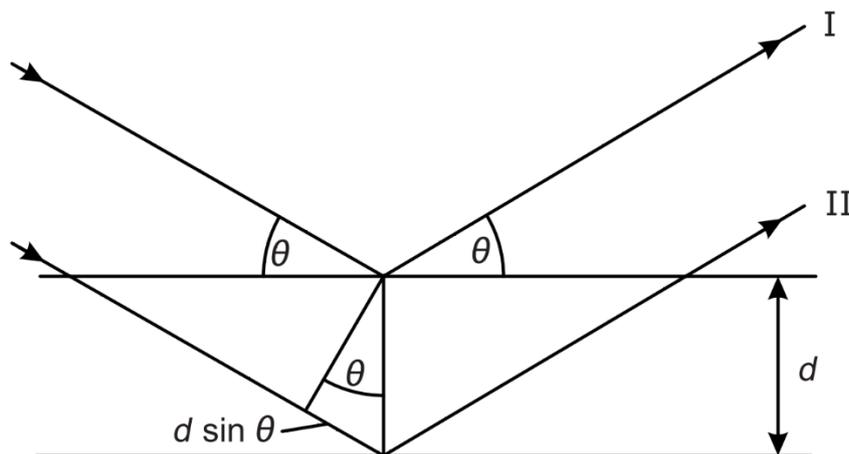


Figura 1.15 Schematizzazione grafica della legge di Bragg. Tratta da [18] con modifiche.

Un esempio di uno strumento XRD è raffigurato in **Figura 1.16** ed è composto da una sorgente di raggi X indirizzata sul campione che si muove attorno ad esso disegnando un arco. Una volta colpito il campione la radiazione si diffrange nello spazio e un rivelatore registra i raggi riflessi. La precisa posizione e l'intensità della riflessione sono in riferimento alla posizione degli atomi nella cella unitaria. Lo strumento restituisce come risultato uno spettro che ha sulle ordinate

l'intensità dei picchi e sulle ascisse il doppio del valore dell'angolo incidente 2θ espresso in gradi. Un esempio di uno spettro XRD è riportato in **Figura 1.17**.

Per procedere nell'analisi, di norma, il campione deve essere polverizzato: in questo modo un gran numero di singoli cristalli intercetta i raggi X incidenti permettendo all'analizzatore visualizzare dei picchi più intensi. Le intensità dei picchi sono correlate alla composizione e la posizione del picco identifica la fase del campione, mentre il software è in grado di completare la procedura identificando i piani cristallografici [17].

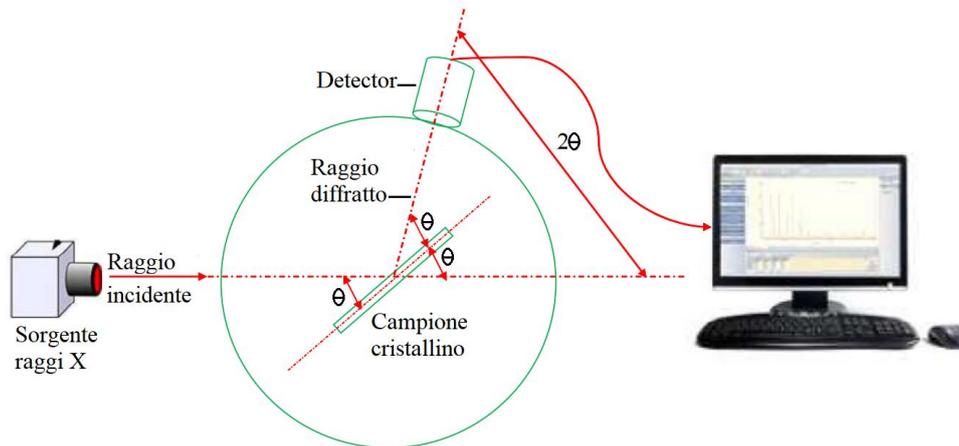


Figura 1.16 Schema a scopo illustrativo di uno strumento XRD. Tratta da [17] con modifiche.

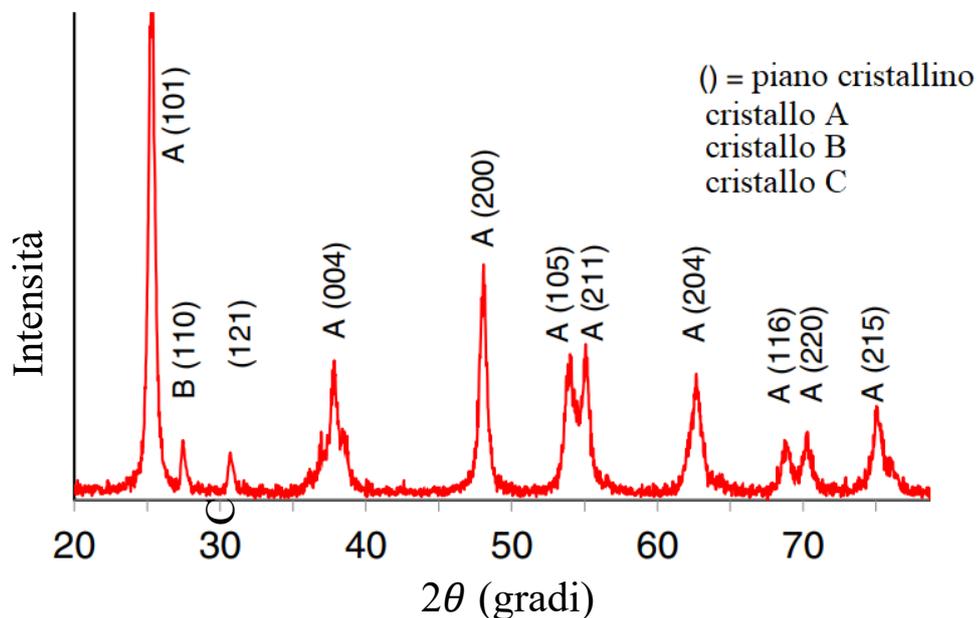


Figura 1.17 Esempio di spettro XRD. Tratta da [17] con modifiche.

1.4.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) offre un ingrandimento nettamente maggiore rispetto al microscopio ottico, che aumenta da 400-1000x dell'ottico a 300.000x nel SEM (alcuni modelli riescono a raggiungere un ingrandimento di 1.000.000x), fornendo

un'analisi morfologica del campione nettamente più dettagliata. Rispetto all'ottico, l'immagine che si crea non è a colori, ma è in scala di grigi. [19]

Il meccanismo del SEM prevede la creazione di un fascio di elettroni con un'energia E_0 compresa tra 0,1 a 30 keV. Il fascio è emesso da una sorgente di elettroni e successivamente accelerato, per poi essere modificato da alcune apparecchiature (lenti magnetiche e/o elettrostatiche, bobine elettriche) con lo scopo di ridurre il diametro e scansionarlo. La superficie del campione è discretizzata in tanti "raster" di dimensione xy che in sequenza ricoprono tutta l'area d'analisi. Il campione è adagiato in un particolare porta-campioni contenuto in una camera apposita. L'interazione del fascio con il campione produce, in particolare, due prodotti in uscita:

1. *Elettroni retro-diffusi* (BSE): elettroni del fascio che, una volta entrati nel campione, fuoriescono trattenendo gran parte della loro energia incidente. Sono gli elettroni che sono riusciti a transitare tra gli spazi interatomici del campione.
2. *Elettroni secondari* (SE): elettroni che non penetrano nel materiale e sono respinti. Nonostante gli elettroni del fascio abbiano un alto valore energetico, i SE subiscono un basso trasferimento di energia cinetica.

Le differenti tipologie di elettroni generate vengono misurate, solitamente, mediante due rilevatori per elettroni dedicati: uno per i BSE insensibile agli SE, e uno per gli SE insensibile ai BSE. Ciascun rilevatore analizza il segnale di un differente raster del campione e lo invia a un computer che lo memorizza e che determina il livello di grigio corrispondente. Il SEM deve lavorare sotto un certo grado di vuoto per ridurre al minimo la dispersione indesiderata del fascio di elettroni; se non ci fosse il vuoto, il fascio di BSE e SE incontrerebbero gli atomi e le molecole dell'atmosfera. Anche i campioni da analizzare devono essere conduttivi per il fascio di elettroni, per cui i materiali isolanti devono essere rivestiti di un materiale conduttivo che sia collegato a terra in modo adeguato a fornire un percorso di scarica a terra [20].

In **Figura 1.18** è raffigurato uno schema del SEM, formato rispettivamente dal generatore di elettroni, dalla colonna, la camera in cui vengono posizionati i campioni, i due rilevatori di elettroni e un esempio di tecnologia per fare il vuoto in camera. I rilevatori sono ulteriormente collegati ai computer che analizzano i segnali.

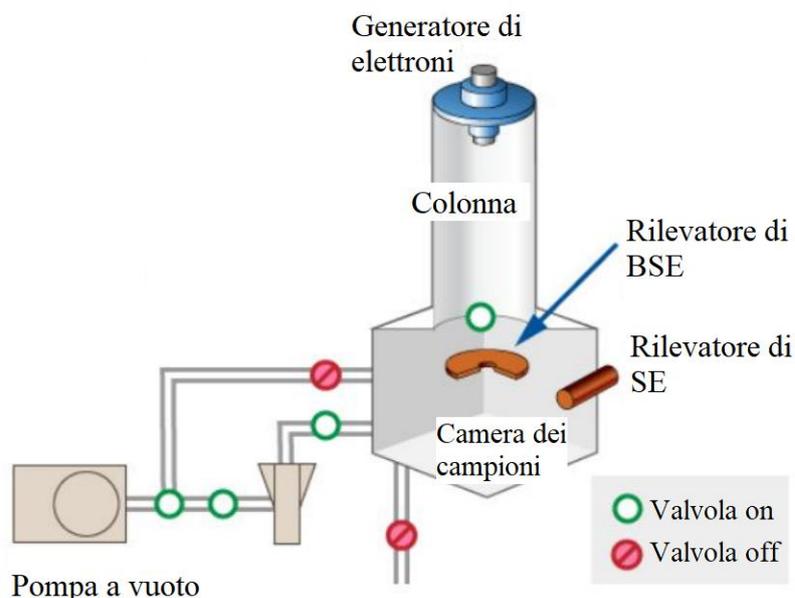


Figura 1.18 Schema SEM. Tratta da [19] con modifiche.

L'interazione del fascio di elettroni con il campione ha diversi livelli di penetrazione, come rappresentato in **Figura 1.19**. I raggi X si generano quando il fascio incidente penetra nel materiale ed interagisce con il volume situato al di sotto della superficie del campione. Alcuni elettroni del fascio che penetrano nel materiale subiscono una decelerazione, la perdita di energia associata viene emessa come un fotone, in particolare nel SEM come fotoni a raggi X [19]. Esistono due tipi di emissione di raggi X nel SEM e che compongono lo spettro:

1. Raggi X caratteristici: tali energie sono peculiari per ciascun elemento e forniscono un'impronta digitale del punto d'analisi (ad eccezione degli elementi H ed He che non emettono raggi X).
2. Raggi X continui: formano uno sfondo al di sotto dei raggi X caratteristici.

Lo spettro a raggi X che si produce può essere adoperato per identificare e quantificare gli elementi specifici presenti nel volume interno del campione dove vengono generati i raggi. Lo spettro è misurato con uno Spettrometro a raggi X a Dispersione di Energia (EDS) che è inserito nel SEM, in grado di rilevare i fotoni in un range energetico che varia da 40 eV a 30 keV [20]. Il rivelatore EDS separa le caratteristiche dei raggi X dei differenti elementi all'interno del campione nello spettro energetico; quindi, lo spettro viene analizzato da un software analitico in grado di effettuare una microanalisi quantitativa e qualitativa determinando l'ampiezza del picco corrispondente all'elemento specifico riconosciuto nel punto d'analisi (l'energia del fotone viene convertita in segnale elettrico) [19].

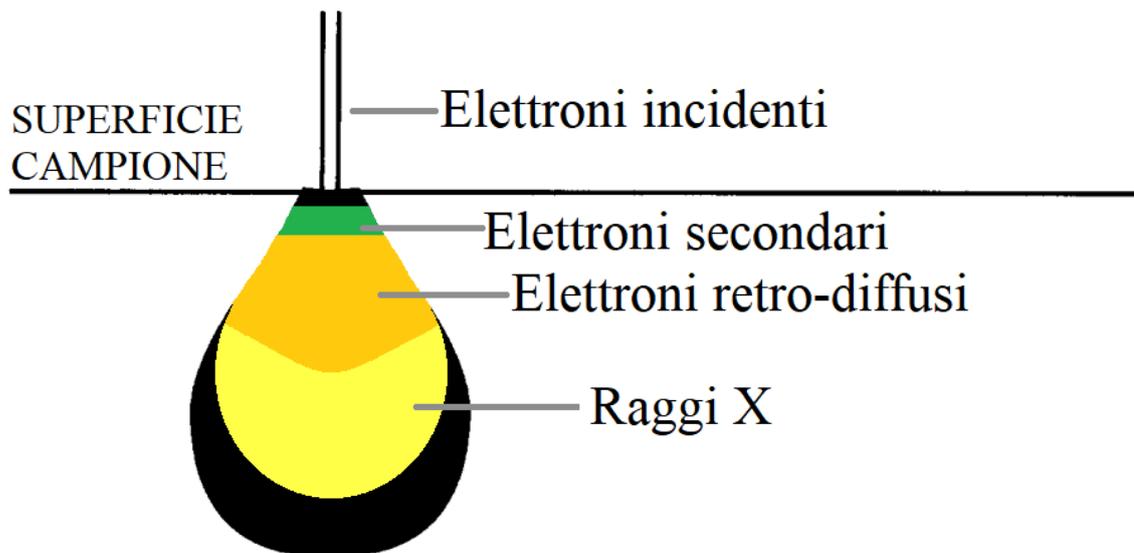


Figura 1.19 Raffigurazione del diverso livello di penetrazione degli elettroni attraverso il campione. Tratta da [21] con modifiche.

2. Materiali e Metodi

2.1 Campioni in ferro

I campioni analizzati sono cinque chiodi provenienti dal sito archeologico di Tharros, alcuni campioni di riferimento in ferro ARMCO invecchiati artificialmente e tredici chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte di epoca medievale e romana trattati con protettivi.

2.1.1 Chiodi fenicio-punici di Tharros

I chiodi provenienti dal sito archeologico di Tharros (**Figura 2.1.**) appaiono ricoperti da uno spesso strato di prodotti di corrosione mischiati ad inclusioni del terreno, a seguito del lungo tempo di interrimento in suolo costiero caratterizzato da un'elevata concentrazione di cloruri.



Figura 2.1 Chiodo in ferro rinvenuto dal sito storico di Tharros (Sardegna, OR).

I chiodi sono stati prima puliti meccanicamente per eliminare eventuali incrostazioni di terreno. Sono stati inglobati in resina epossidica e, successivamente, sono stati tagliati longitudinalmente tramite l'utilizzo di una micro-troncatrice. Le sezioni sono state infine lucidate. (**Figura 2.2**).

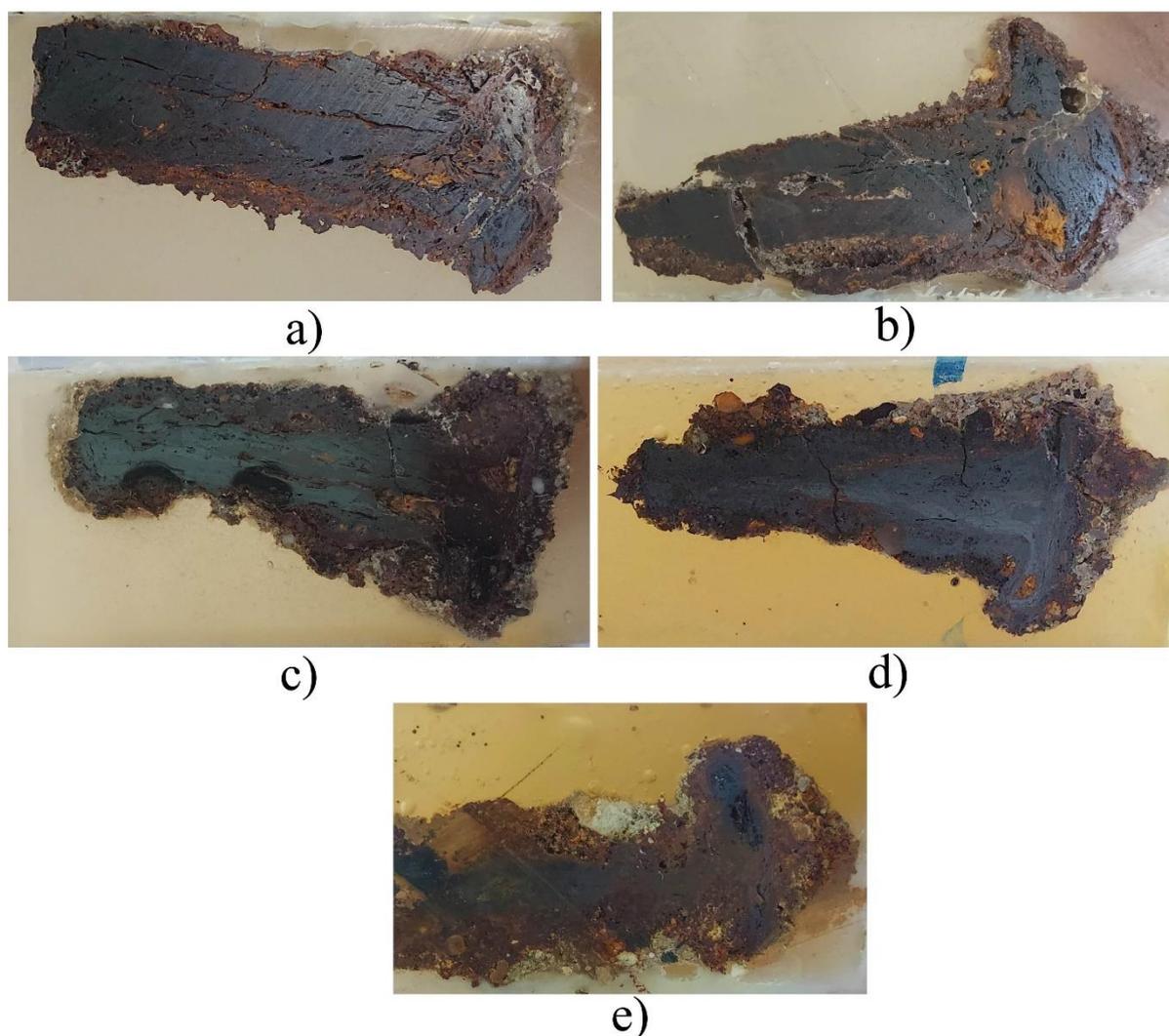


Figura 2.2 Chiodi di Tharros, inglobati, sezionati e lucidati. a) CH_01, b) CH_02, c) CH_03, d) CH_04 ed e) CH_05.

2.1.2 Campioni di riferimento in ferro ARMCO

Il campione di ferro ARMCO è stato invecchiato artificialmente nel suolo di Tharros. A seguito del processo di invecchiamento, il provino presenta un evidente sviluppo di prodotti di corrosione (**Figura 2.3**).

Tale provino è stato sottoposto ad un processo di invecchiamento accelerato in tre diverse condizioni:

- Camera termostatica mantenuta alla temperatura di 25°C;
- Camera climatica con il seguente ciclo termico: 4 ore a 20°C e 50% di umidità relativa RH, successivamente 4 ore a 50 °C e 90% di umidità relativa RH;
- Forno da laboratorio a 60°C.



Figura 2.3 Campione di riferimento in ferro ARMCO invecchiato artificialmente per un periodo di 4 mesi.

Il suolo di Tharros utilizzato per l'invecchiamento presenta le caratteristiche riportate in **Tabella 2.1**.

DIMENSIONE DELLE PARTICELLE					pH	C %	CaCO ₃ %
<2	2 - 20	20-50	50 - 200	> 50			
6,8	8,5	3,3	24	57,3	8,7	0,4	45

Tabella 2.1: Caratteristiche chimico-fisiche del suolo di Tharros.

Per effettuare le analisi, come per i chiodi di Tharros, anche il provino di ferro ARMCO è stato inglobato in resina, tagliato e lucidato (**Figura 2.4**). Per la procedura di inglobamento di questo campione si utilizza una resina tri-componente di marchio Demotec 10. Per la preparazione della resina è necessario miscelare 1 parte di liquido, 2 di sciroppo e 4 parti di polvere; dopodiché la resina pronta si rovescia sul campione precedentemente adagiato in un porta-campione e si lascia asciugare per 24 ore. Una volta asciugato, il campione si rimuove dal porta-campione e si può procedere sezionando trasversalmente il provino inglobato con l'ausilio di una micro-troncatrice. La lucidatura si effettua su mediante carte abrasive in SiC di granulometria progressivamente minore (da un grado P180 a P1200).

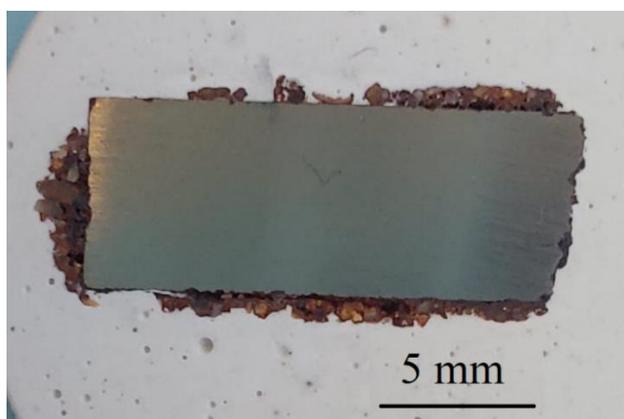


Figura 2.4 Sezione di un campione di riferimento in ferro ARMCO.

2.1.3 Chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte trattati con protettivi

Diversi chiodi in ferro provenienti da scavi archeologici piemontesi sono stati utilizzati per testare l'efficacia di trattamenti protettivi per preservare i manufatti dopo lo scavo. Alcuni di questi chiodi sono stati trattati con cloruri prima di essere rivestiti da diversi protettivi con lo scopo di prevenirne il degrado. I protettivi utilizzati sono i seguenti:

- Acrilati polimerizzati *in-situ*: il chiodo è stato immerso per 1-10 minuti in una soluzione al 10% in peso di 2-hydroxyethylacrylate, 0,16% in peso di ter-butylhydroperoxide e acido acrilico al 3% in peso con un pH di 2,4.
- Ferox: convertitore di ruggine reperito da Arexons S.p.a., applicato con un pennello e successivamente asciugato.
- Rust Oleum: primer reperito da rust oleum S.p.a., applicato con un pennello e successivamente asciugato.
- Remox: soluzione al 25% in peso di acido fosforico che scioglie la ruggine, reperita da Acem S.p.a., applicato con un pennello e successivamente asciugato.
- Metallay: soluzione che scioglie la ruggine reperita da metallay S.p.a. Il campione è stato immerso 30 minuti e poi risciacquato.

Una volta trattati, i chiodi sono stati testati in camera climatica ed in camera umidostatica, per valutare l'efficacia a breve-termine del trattamento. I parametri utilizzati sono i seguenti:

- Camera climatica: i chiodi sono stati esposti per 12 ore al 95% di umidità relativa a 40°C, successivamente 12 ore al 50% di umidità relativa a 5 °C.
- Camera umidostatica: i campioni sono stati esposti al 100% di umidità relativa.

I chiodi selezionati per valutare l'efficacia di protettivi a lungo termine sono riportati in **Tabella 2.2** e da **Figura 2.5** a **Figura 2.17**.

CAMPIONE	PRE TRATTAMENTO CON Cl ⁻	TIPO DI PROTETTIVO	CONDIZIONE POST TRATTAMENTO
CH 01	No	Non trattato	Nessuna
CH 03	Si	Non trattato	Camera climatica
CH 19	Si	Non trattato	Camera umidostatica
CH 05	No	Metallay	Nessuna
CH 07	No	Metallay	Nessuna
CH 08	No	Remox	Nessuna
CH 10	Si	Remox	Camera umidostatica
CH 11	No	Rust Oleum	Nessuna
CH 12	Si	Rust Oleum	Camera climatica
CH 16	No	Ferox	Nessuna
CH 17	No	Ferox	Camera umidostatica
CH 15	No	Acrylates	Camera umidostatica
CH 20	No	Acrylates	Camera umidostatica

Tabella 2.2: Campioni selezionati per la valutazione dell'efficacia di protettivi a lungo termine.



Figura 2.5 Chiodo non trattato (CH_01).



Figura 2.6 Chiodo che non ha subito alcun trattamento protettivo, ma pretrattato con Cl^- ed esposto in camera climatica (CH_03).



Figura 2.7 Chiodo che non ha subito alcun trattamento protettivo, ma pretrattato con Cl^- ed esposto in camera umidostatica (CH_19).



Figura 2.8 Chiodo trattato con il protettivo metallay (CH_05).



Figura 2.9 Chiodo trattato con il protettivo metallay (CH_07).



Figura 2.10 Chiodo trattato con il protettivo remox (CH_08).



Figura 2.11 Chiodo trattato con il protettivo remox, pretrattato con Cl^- ed esposto in camera umidostatica (CH_10).



Figura 2.12 Chiodo trattato con il protettivo rust oleum (CH_11).



Figura 2.13 Chiodo trattato con il protettivo rust oleum, pretrattato con Cl^- ed esposto in camera climatica (CH_12).



Figura 2.14 Chiodo trattato con il protettivo ferox (CH_16).



Figura 2.15 Chiodo trattato con il protettivo ferox ed esposto in camera umidostatica (CH_17).



Figura 2.16 Chiodo trattato tramite polimerizzazione di acrilati *in-situ* ed esposto in camera umidostatica (CH_15).



Figura 2.17 Chiodo trattato tramite polimerizzazione di acrilati *in-situ* ed esposto in camera umidostatica (CH_20).

Alcuni dei chiodi della **Tabella 2.2** sono stati sezionati orizzontalmente con l'ausilio di una micro-troncatrice, inglobati in resina Domotec 10 e lucidati seguendo le medesime procedure già effettuate sul provino di ferro ARMCO. I chiodi, inglobati e lucidati, utilizzati per lo studio della sezione orizzontale sono riportati in **Tabella 2.3**

CAMPIONE INGLOBATO	TIPO DI PROTETTIVO	CONDIZIONE POST TRATTAMENTO
CH 01	Non trattato	Nessuna
CH 05	Metallay	Nessuna
CH 08	Remox	Nessuna
CH 11	Rust Oleum	Nessuna
CH 15	Acrylates	Camera umidostatica
CH 16	Ferox	Nessuna

Tabella 2.3 Schematizzazione dei chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte sezionati orizzontalmente, inglobati in resina e lucidati.

2.2 Analisi mediante spettroscopia Raman

La caratterizzazione dei campioni è stata effettuata mediante spettroscopia Raman. Lo strumento utilizzato, rappresentato in **Figura 2.18**, è uno spettrometro Raman portatile modulare BWTek. Questo consta di una sorgente laser, di uno spettrofotometro e di un microscopio collegato alla sonda laser e ad una videocamera. La sorgente laser è della serie BWTek BRM-785 ed emette un laser ad eccitazione monocromatica a lunghezza d'onda di 785 nm; lo spettrofotometro è un BWTek Exemplar® Plus, dotato di un rivelatore ad alta efficienza quantistica che fornisce una qualità di dati nell'intervallo spettrale 190-1100 nm, accoppiato a un sensore CCD; infine, il microscopio è di tipologia Optikamicroscope, del marchio Optika, che consente di visualizzare l'area di misura e la messa a fuoco accurata del punto colpito dal laser.

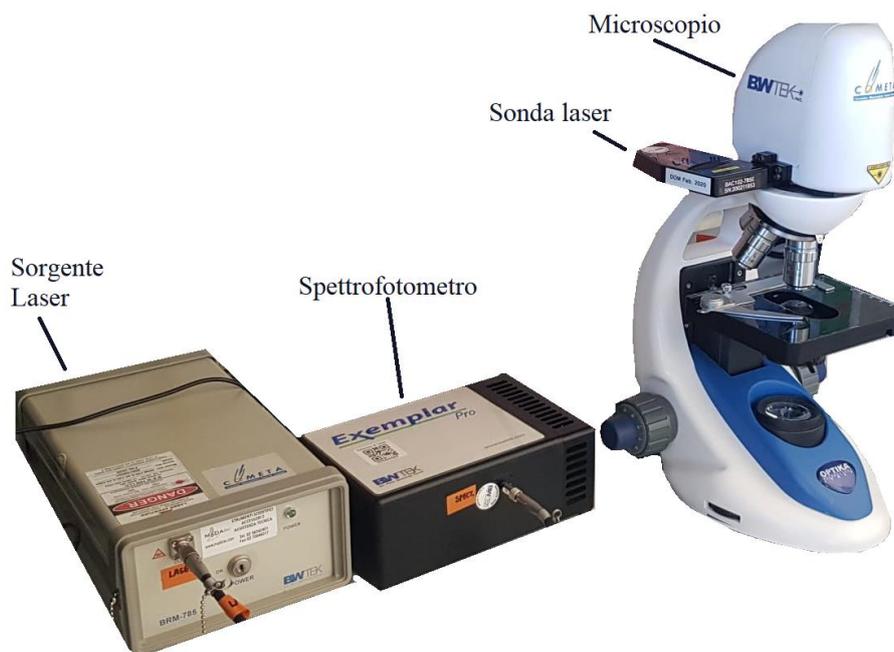


Figura 2.18 Schema della spettroscopia Raman utilizzata.

Per l'analisi dei campioni è opportuno inserire nel programma i seguenti parametri di misura: tempo d'analisi, ripetizioni di misura, percentuale di potenza del laser e scegliere un obiettivo del microscopio. Rispettivamente sono stati scelti un tempo di 10 secondi, 5 ripetizioni, una percentuale della potenza del laser di 5-10% e l'obiettivo 40x (a volte 80x). L'obiettivo 40x equivale ad uno spot laser di $40\ \mu\text{m}$, mentre per l'obiettivo 80x lo spot si rimpicciolisce a $20\ \mu\text{m}$. La potenza massima del laser è di 314 mW, la quale risulta essere troppo elevata per l'analisi dei prodotti di corrosione del ferro in quanto, essendo fasi sensibili all'irradiazione del laser, queste possono trasformarsi. La magnetite, ad esempio, si trasforma in maghemite a 200°C e successivamente a 400°C in ematite [22]. Per questo motivo è opportuno modulare la potenza del laser per evitare qualsiasi trasformazione di fase [13].

2.2.1 Analisi ed elaborazione dei dati

L'acquisizione degli spettri avviene tramite il software BWSpec®. Gli spettri acquisiti, che tengono conto della sensibilità intrinseca dello spettrometro, sono stati processati sottraendo il background mediante il metodo dei minimi quadrati. Lo spettro così ottenuto viene confrontato con i database presenti in letteratura. Per questo studio, è stato utilizzato il programma CrystalSleuth, che permette l'identificazione dei prodotti di corrosione grazie al database RRUFF.

2.3 Diffrazione a raggi X

Tramite diffrazione a raggi X sono stati analizzati alcuni campioni del suolo di Tharros (PAN analytical X'Pert PRO). La preparazione del suolo per queste misure consiste nel rendere pulverulenti i campioni con l'ausilio di un mortaio da laboratorio. I diffrattogrammi sono stati raccolti utilizzando un anticatodo di rame ($\text{CuK}\alpha_1$ [\AA]: 1,54060, $\text{CuK}\alpha_2$ [\AA]:

1,54443); tra il rivelatore e le ottiche dello strumento è posizionato un filtro in nickel. Le misurazioni sono state effettuate impostando rispettivamente la corrente e la tensione del generatore a 40 mA e 40 kV, utilizzando un passo di 0,026° e una velocità di scansione di 0,047746 °/s. I modelli sono stati raccolti nell'intervallo tra 15 e 90°. L'identificazione delle fasi cristalline è stata eseguita utilizzando il software HighScore Plus.

2.4 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)

Per le analisi tramite Microscopia a Scansione Elettronica si è utilizzato lo strumento FESEM SUPRA 40 ZEISS con sorgente ad emissione di campo e, successivamente, si è utilizzata la Spettroscopia a Dispersione di Energia (EDS) per osservare ed analizzare rispettivamente la morfologia e la composizione chimica dei prodotti di corrosione. Le analisi sono state effettuate sotto una tensione accelerata nel range di 5-15 kV in vuoto spinto.

I campioni analizzati sono stati le sezioni orizzontali dei chiodi originari da siti archeologici piemontesi di epoca romana e medievale post inglobamento e lucidatura. In **Figura 2.19** è rappresentato un campione adagiato sul porta-campione, prima che la camera dello strumento venga chiusa e si inizi la fase di misurazione.

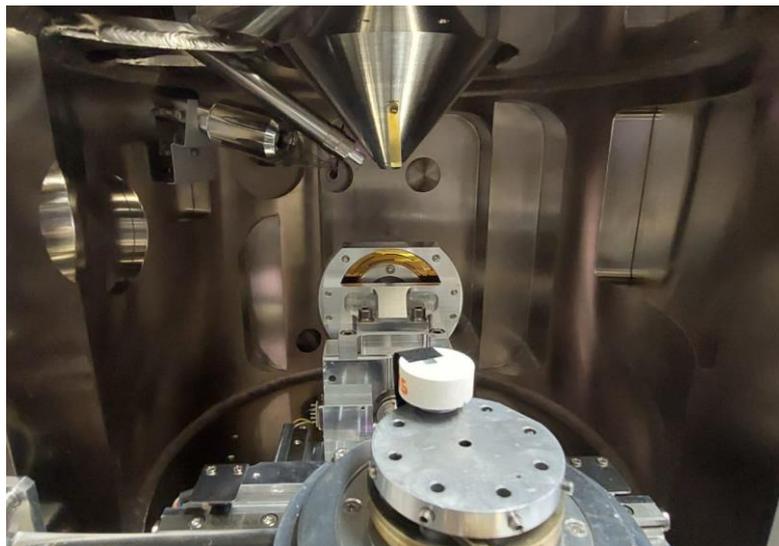


Figura 2.19 Campione adagiato sul porta-campione prima di essere inserito nella camera del SEM.

3. Presentazione e discussione dei dati

In questo capitolo vengono esposti i risultati ottenuti dalle prove condotte in laboratorio, quindi la caratterizzazione dei prodotti di corrosione dei chiodi di Tharros, il confronto con il provino di ferro ARMCO e la valutazione dell'efficacia a lungo termine di protettivi ottenuta sui chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte di epoca romana e medievale.

3.1 Analisi dei manufatti archeologici in ferro mediante spettroscopia Raman

Successivamente vengono riportati i dati ottenuti dalle analisi Raman dei cinque chiodi provenienti dal sito archeologico di Tharros. La medesima strategia d'acquisizione delle misure è stata intrapresa per tutti i chiodi ed è mostrata in **Figura 3.1**. I punti d'acquisizione ottenuti lungo la retta longitudinale del chiodo sono equi spaziatati di 2 mm, mentre lungo le rette che tagliano il chiodo in direzione orizzontale i punti di misura sono distanti 1 mm.



Figura 3.1 Esempio di strategia d'acquisizione al Raman del campione CH_01.

Per rappresentare come i dati ottenuti da ciascun chiodo si rapportano tra di loro, si sono sintetizzate le misure ottenute nei grafici torta sottostanti in **Figura 3.2**

Internamente, a livello macroscopico, i chiodi si presentano completamente mineralizzati, in quanto reduci di corrosione nel suolo di lungo periodo. Il principale prodotto di corrosione ritrovato in tutti i chiodi è la goethite. La goethite compone ciascun chiodo per circa il 50%, in accordo con il fatto che risulta essere un prodotto di corrosione molto stabile e per questo motivo è comune ritrovarlo in grandi percentuali in molti oggetti in ferro corrosi per un lungo periodo. Per il 15-30% in ciascun chiodo è stata rinvenuta la magnetite. Anch'essa risulta essere un prodotto di corrosione molto stabile, anche se con un tenore d'ossigeno inferiore. La percentuale maggiore di goethite rispetto alla magnetite osservabile in tutti i chiodi è in accordo con la morfologia interna dei chiodi trovati in letteratura; infatti, solitamente, un oggetto in ferro soggetto a corrosione per lungo periodo presenta una

struttura principalmente composta da una matrice di goethite nella quale sono immerse striature di magnetite.

D'altro canto, la lepidocrocite, nonostante non sia considerata una fase stabile, è diffusa in alta percentuale in molti campioni fino a raggiungere il valore di 32% nel CH_05. A distanza di anni, ci si potrebbe aspettare che la corrosione dei chiodi di Tharros abbia raggiunto un equilibrio, lasciando il chiodo esteticamente deteriorato e corrosivo, ma inalterato nel suo aspetto. In realtà non è così, infatti, come riportato in letteratura, una fase instabile può trasformarsi in una più stabile; questo permette di ipotizzare che i chiodi non abbiano ancora finito il loro decorso corrosivo e che in un secondo momento parte dei loro composti si possano trasformare in altri prodotti, cambiando il loro aspetto. Questo porterebbe a considerare la casistica nella quale gli oggetti ferrosi estratti dal suolo e lasciati incustoditi, trasformandosi, potrebbero frantumarsi a causa della differente configurazione spaziale interna. Nel caso di un manufatto ad alto valore storico, la precedente ipotesi dovrebbe essere valutata e bisognerebbe mettere in atto strategie per evitare la totale perdita del manufatto.

I carbonati sono stati ritrovati nella totalità dei campioni; tramite spettroscopia Raman non è possibile andare a discriminare il tipo di carbonato analizzato. I carbonati che precipitano in un manufatto in ferro sono, generalmente, carbonati in ferro (siderite) o carbonati di calcio (calcite). Come mostrato in **Figura 3.3**, gli spettri Raman delle due fasi presentano entrambi un picco a circa 1000 cm^{-1} poco differenziabile. Per identificare correttamente la tipologia del carbonato sarebbe necessario effettuare delle analisi SEM-EDS più approfondite [23].

L'ematite è una fase stabile, ma non è molto diffusa nei chiodi analizzati ed in alcuni di essi non è nemmeno stata trovata. Questo aspetto si potrebbe considerare positivo, infatti la formazione di ematite può avvenire a causa di un'errata modulazione della potenza del laser, modificando la struttura di altri prodotti di corrosione, come ad esempio la goethite [24]. In quanto la presenza di ematite non è elevata, questo potrebbe confermare la giusta scelta dei parametri operativi dello spettroscopio Raman.

Gli spettri del quarzo e della resina sono stati osservati in alcuni chiodi in prossimità degli estremi del campione. Nel caso della resina, questa può macchiare il chiodo, specialmente nella fase di lucidatura; mentre il quarzo esprime la contaminazione del suolo. Il quarzo è chiaramente percepibile ad occhio nudo (**Figura 3.4**). In figura è visibile un ingrandimento del CH_03 dal quale si nota un granello bianco. L'analisi Raman del granello conferma che si tratta di quarzo, sicuramente proveniente dal terreno. Il quarzo, essendo inglobato insieme agli altri prodotti di corrosione, confermerebbe che, molto probabilmente, questo ingrandimento si riferisca alla zona TM del chiodo, in quanto sono presenti alcuni marker del terreno.

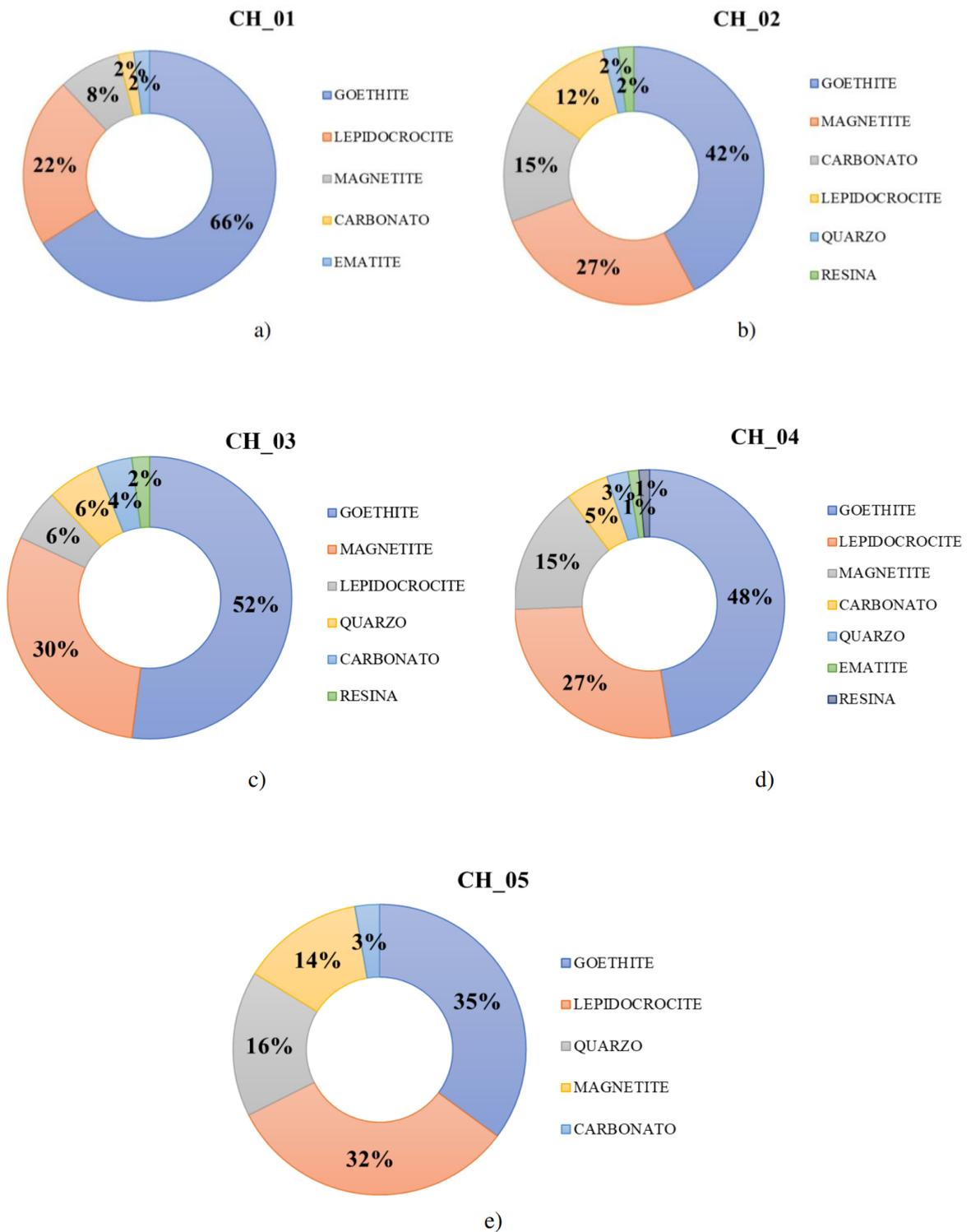


Figura 3.2 Rappresentazione percentuali dei composti ottenuti in a) CH_01 b) CH_02 c) CH_03 d) CH_04 e) CH_05.

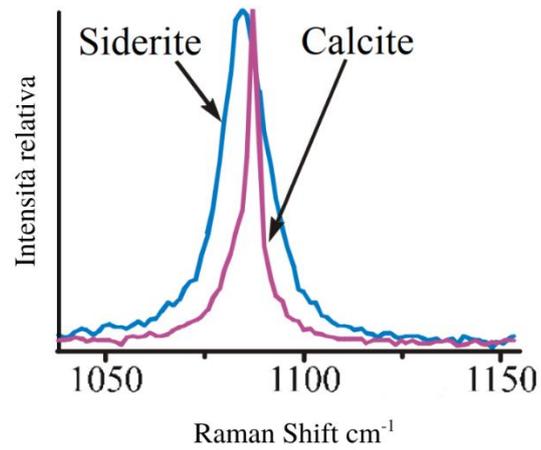


Figura 3.3 Spettri Raman che evidenziano il confronto tra siderite e calcite del picco che formano a circa 1000 cm^{-1} . Tratto da [23] con modifiche.

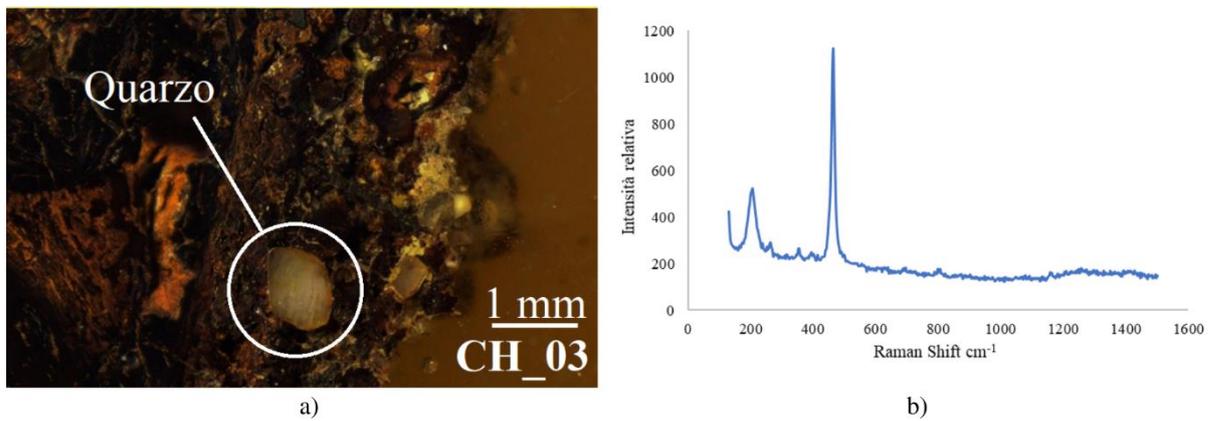


Figura 3.4 a) Ingrandimento del chiodo CH_03 con in dettaglio il quarzo. b) Spettro Raman del quarzo ottenuto, con i picchi caratteristici a 205 e 463 cm^{-1} .

Alcuni dei cinque chiodi sono stati analizzati in più punti differenti senza seguire una particolare logica ma, con il fine di ottenere un insieme di dati che permette di distinguere facilmente i differenti prodotti di corrosione. Questa strategia d'analisi è stata scelta in particolare per i campioni CH_01 e CH_02 e i rispettivi punti d'analisi sono riportati in **Figura 3.5** e **Figura 3.8**. Nell'acquisizione delle misure si sono ottenuti alcuni spettri che presentavano i picchi sia di un composto che di un altro; per tali miscele il punto di riferimento della misura è stato identificato con due colori differenti.

Nel CH_01, come già osservato nella caratterizzazione dei prodotti di corrosione, si trova una grande quantità di goethite. In basso a sinistra, in riferimento al CH_01 (**Figura 3.5**) vi sono due punti d'analisi che rappresentano entrambi il composto goethite. Questi punti sono meglio raffigurati in **Figura 3.6** con i nomi G_a e G_b; tra i due punti sembrerebbe esserci la superficie originale del chiodo (OS) in quanto il punto G_a apparirebbe ad una zona più grigia, mentre il secondo punto G_b risulta essere più rossiccio. Nonostante cambi, anche visivamente, il colore percepito tra i due punti d'acquisizione, la spettroscopia Raman continua a rilevare la goethite. Nel riquadro b) della **Figura 3.6** sono rappresentati entrambi gli spettri Raman della goethite; si può notare che lo spettro G_a è più definito rispetto allo spettro G_b. Un'eventuale spiegazione di questo consiste nell'ipotizzare che la superficie di G_a sia stata meglio lucidata, rispetto al punto adiacente che è rimasto più scabro. D'altro canto, la sfumatura di colori percepibile tra i due punti, potrebbe anche essere dimostrazione della zona di transizione tra il DPL e il TM, in quanto, come visto in letteratura, che gli spettri del DPL presentano picchi più accentuati, mentre i picchi nel TM sono più ampi e meno marcati. L'ultima affermazione, visivamente, potrebbe essere corretta in quanto il DPL risulta essere uno strato più denso rispetto a TM. Infatti, G_a si trova nella zona più grigia che risulta essere più compatta al contrario di G_b che si identifica nella zona del chiodo più rossiccia e irregolare.

In particolare, è utile visualizzare il punto arancione circa a metà chiodo in riferimento alla **Figura 3.5**. Un ingrandimento di questa zona è riportato nella sezione a) della **Figura 3.7**. In tali figure di riferimento, si nota una zona visibilmente gialla; questa si tratta verosimilmente di goethite in formato pulverulenta, che come convalidato dalla letteratura, assume un aspetto giallastro. Accanto, nella sezione b) della **Figura 3.7** è rappresentato lo spettro acquisito della goethite della zona gialla a).

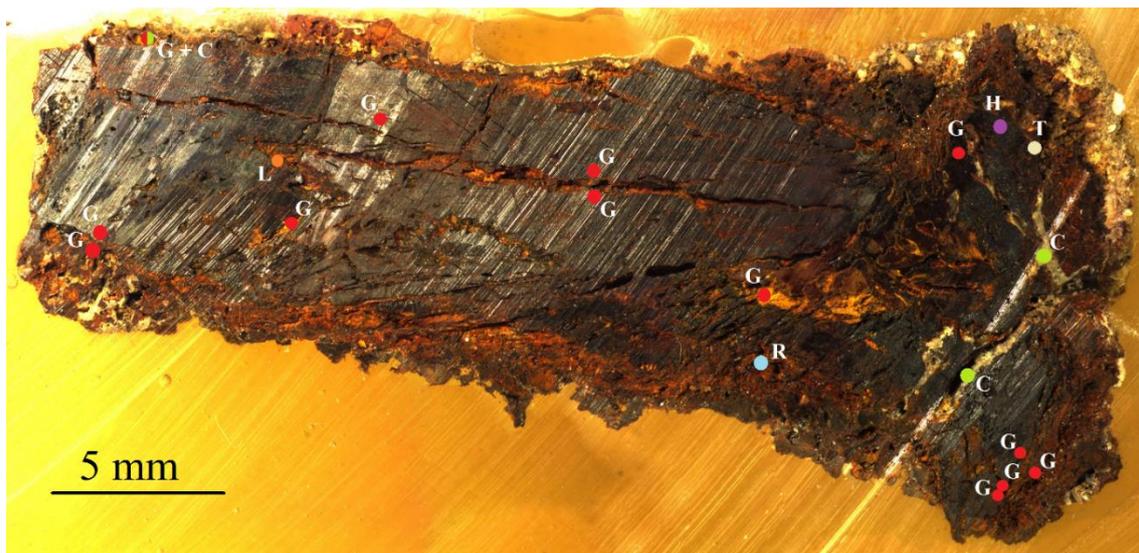
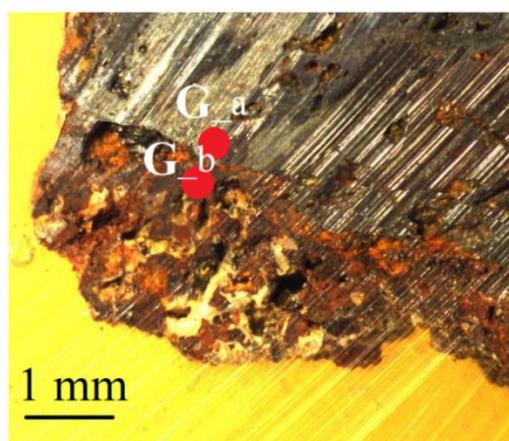
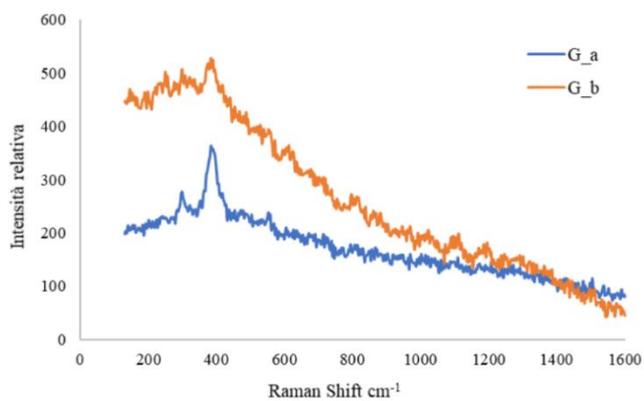


Figura 3.5 Raffigurazione dei punti d'analisi di CH_01; G/rosso: goethite; L/arancione: lepidocrocite; H/viola: ematite; M/grigio: magnetite; T/ocra: terreno; C/verde: carbonato; R/azzurro: resina. La somma delle due lettere rappresenta una miscela dei due composti.



a)



b)

Figura 3.6 a) Particolare del campione CH_01; b) Confronto tra spettri Raman ottenuti con i picchi caratteristici a 244, 300, 390, 658, 980, 1100 e 1300 cm^{-1} .

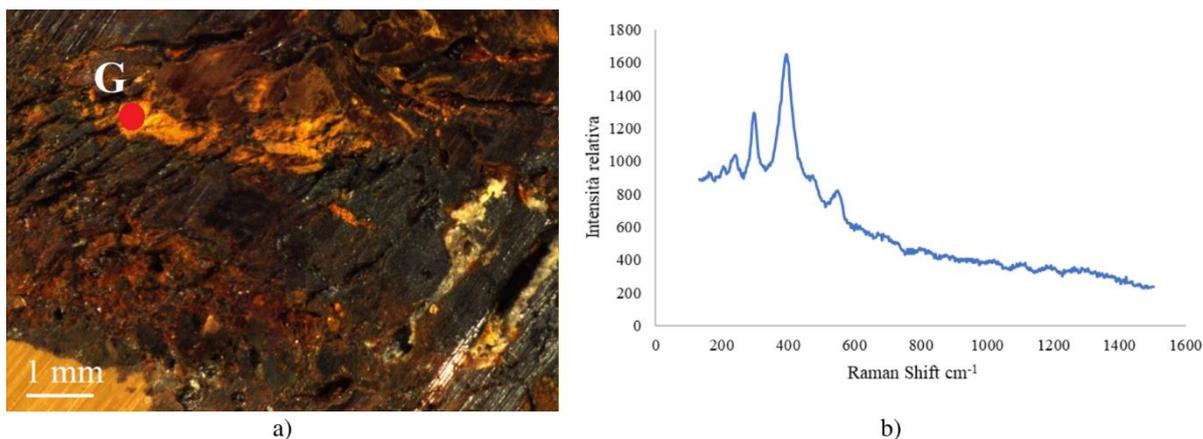


Figura 3.7 a) Particolare del campione CH_01; b) In blu, lo spettro Raman ottenuto con i picchi caratteristici a 244, 300, 390, 658, 980, 1100 e 1300 cm^{-1} , ascrivibile alla goethite.

Molti dei composti individuati nei punti d'analisi di CH_01 raffigurati in **Figura 3.5** sono stati determinati anche in CH_02 (**Figura 3.8**). Anche in questo chiodo, la maggioranza delle misure acquisite mostrano la presenza di goethite. Analizzando nel particolare i punti di analisi di CH_02 raffigurati in **Figura 3.8**, si può notare la presenza di una zona in alto a destra caratterizzata dalla presenza diffusa di magnetite; questa zona è maggiormente distinguibile nella **Figura 3.9** che rappresenta un ingrandimento dei punti d'acquisizione con il relativo spettro Raman. La zona è morfologicamente simile alle differenti aree già analizzate in CH_01. In **Figura 3.9** la zona dalla quale si ottengono spettri di magnetite risulta essere apparentemente grigia/nera, esattamente come nell'ingrandimento di **Figura 3.10** che rappresenta due zone distinte del chiodo che, invece della magnetite, individuano la goethite. Nel punto b) della **Figura 3.10** è presente sia magnetite che goethite; apparentemente le due zone sono molto simili, ma con la spettroscopia Raman si ottengono risultati differenti. Non è dunque possibile andare a discriminare la goethite e la magnetite semplicemente andando a visualizzare le sfumature di colore.

Nel punto arancione del CH_02, in basso a destra, è possibile intravedere una zona arancione. Dai dati ottenuti per il CH_01 ci si aspetterebbe sia goethite, ma viene rilevata dell'ematite (**Figura 3.11**). L'ematite potrebbe essere il risultato di un'alterazione causata dal laser, in quanto un altro composto (come, ad esempio, la goethite) potrebbe essere decomposta proprio in ematite a causa di un'eccessiva potenza e focalizzazione del laser.

Gli spettri raffigurati in **Figura 3.12** riportano le analisi ottenute nella cricca visibile in fondo al chiodo. Nelle cricche è possibile che precipitino i carbonati, esattamente come si può osservare nell'immagine. Il carbonato risulta apparire grigio chiaro e il suo spettro è riportato nella sezione c). Come già citato precedentemente, non è possibile discriminare il tipo di carbonato che si genera a meno che non si proceda con un'analisi SEM-EDS mirata. Nella sezione b) dell'immagine è riportato lo spettro della lepidocrocite, situata a destra della cricca nel quale è precipitato il carbonato. I punti in cui si ritrova la lepidocrocite potrebbero rappresentare zone nelle quale lo stato corrosivo sia ancora attivo; principalmente le fasi di lepidocrocite si individuano, in entrambi i chiodi, nelle vicinanze delle cricche o nelle zone nelle quali c'è un viraggio di colore da marrone scuro ad arancione.

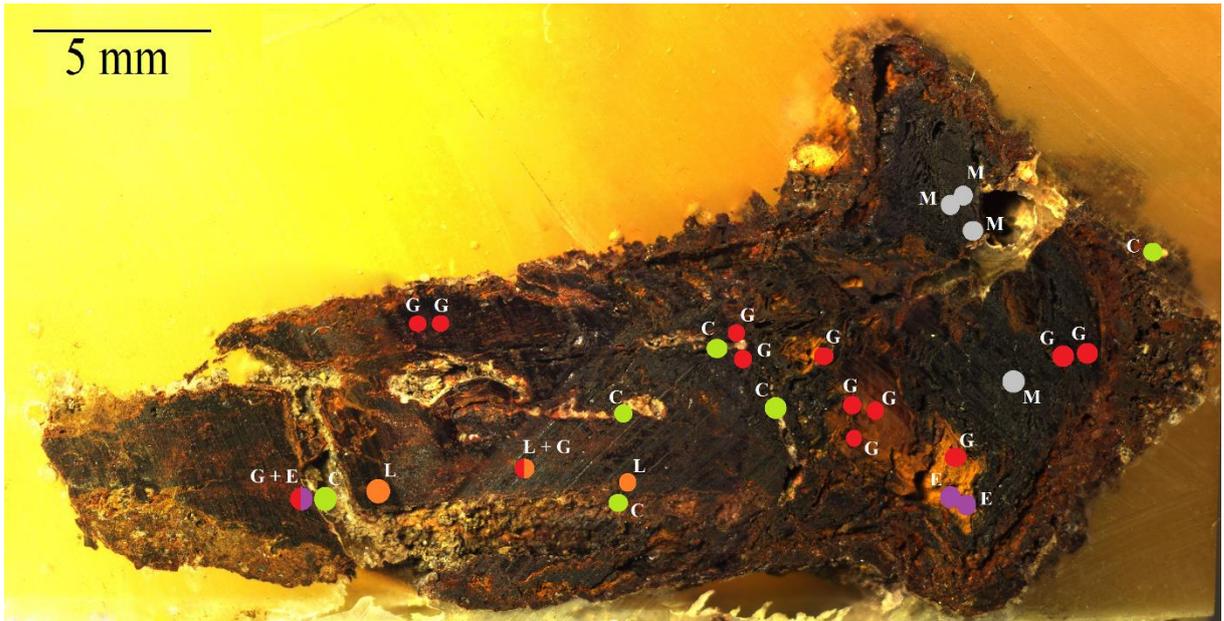
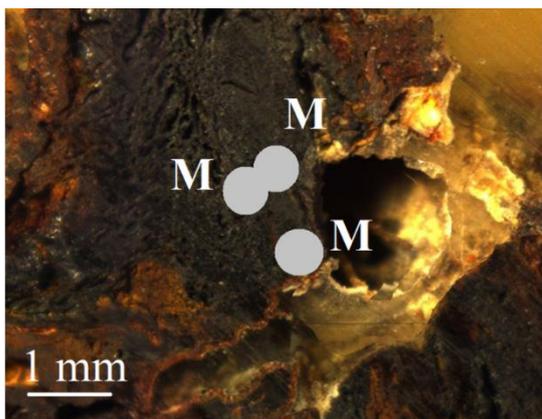
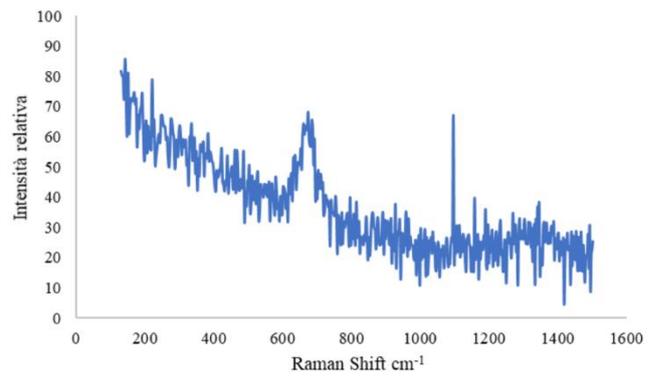


Figura 3.8 Rappresentazione dei punti d'analisi di CH_02; G/rosso: goethite; L/arancione: lepidocrocite; E/viola: ematite; M/grigio: magnetite; C/verde: carbonato; R/azzurro: resina. La somma delle due lettere rappresenta una miscela dei due composti.



a)



b)

Figura 3.9 a) Particolare del campione CH_02; b) In blu, spettro Raman ottenuto con i picchi caratteristici a 538 e 670 cm^{-1} , ascrivibile alla magnetite.

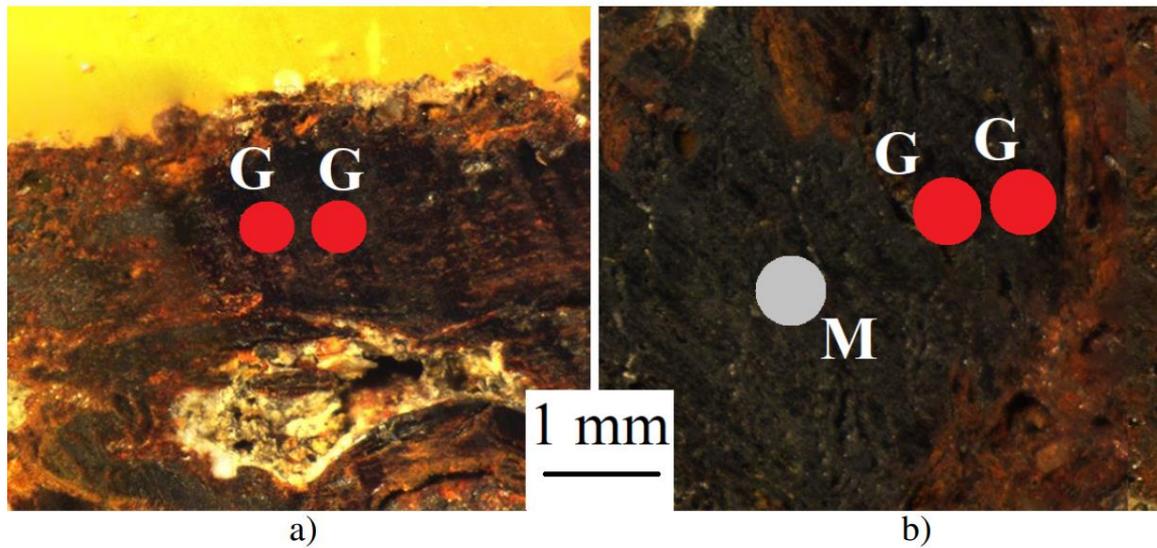


Figura 3.10 Dettagli del campione CH_02; In particolare, a) Tratto periferico caratterizzato dalla presenza di goethite; b) Zona caratterizzata da goethite e magnetite.

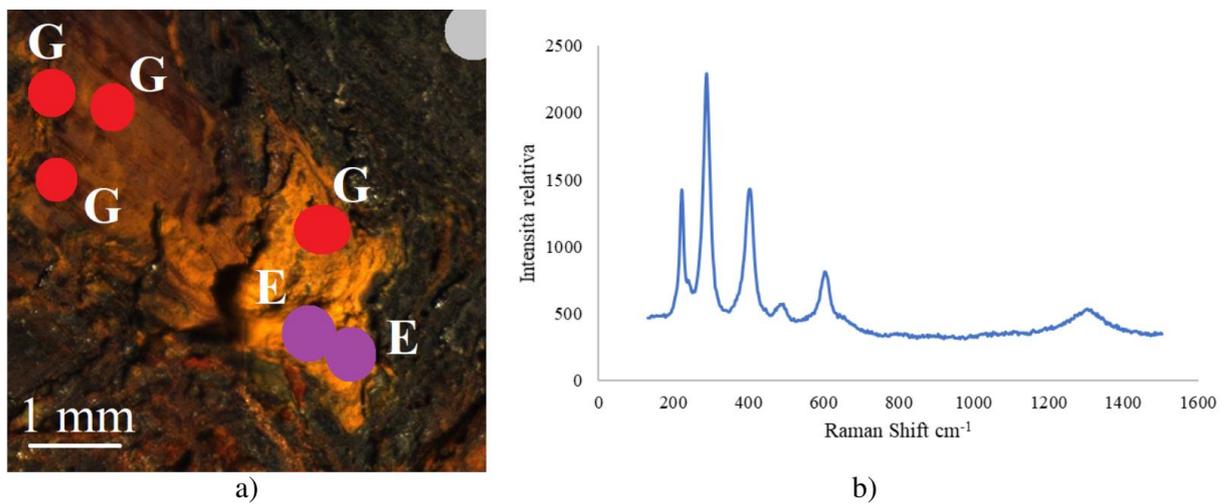


Figura 3.11 a) Particolare del campione CH_02; b) spettro Raman ottenuto con i picchi caratteristici a 223, 289, 404, 496, 607, 817 e 1310 cm^{-1} , ascrivibile alla ematite.

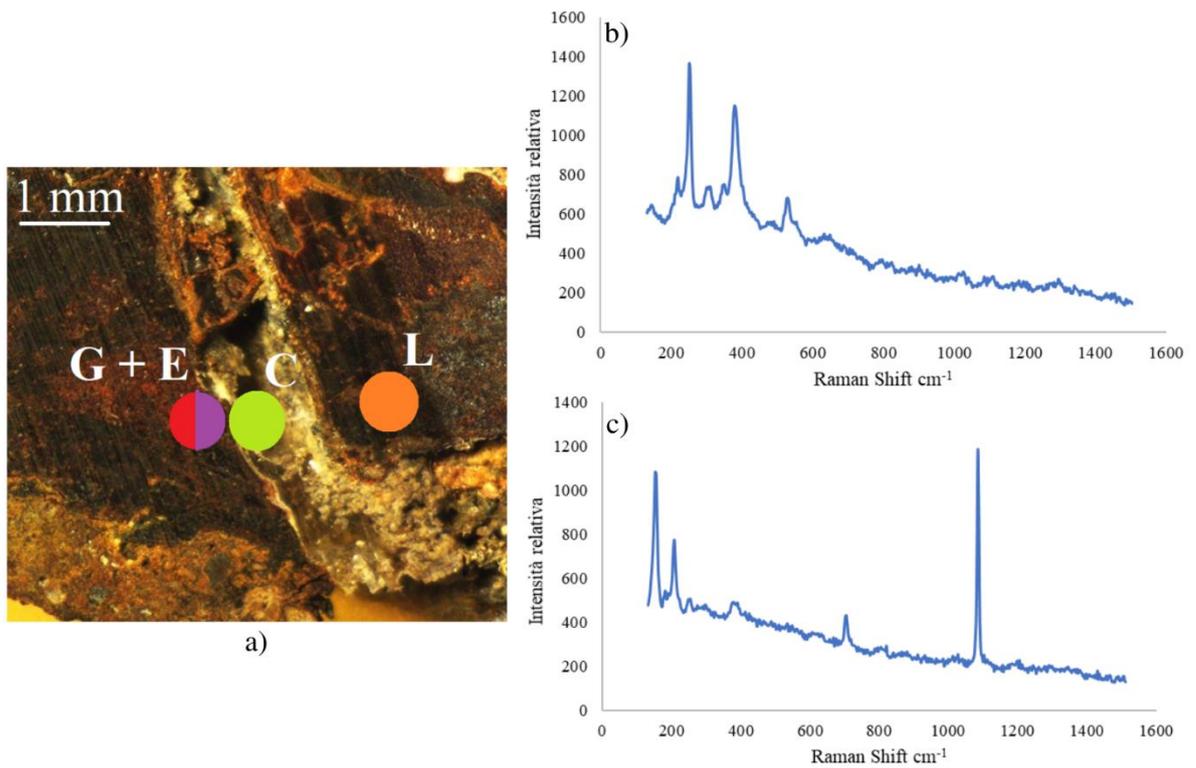


Figura 3.12 a) Particolare del campione CH_02; b) Spettro Raman ottenuto con i picchi caratteristici a 250, 380, 528, 650 e 1298 cm^{-1} , ascrivibile a lepidocrocite; c) Spettro Raman ottenuto con i picchi caratteristici a 184, 286, 511, 729 e 1085 cm^{-1} , ascrivibile a un carbonato.

3.2 Analisi del suolo mediante diffrattometria a raggi X

Dal diffrattogramma ottenuto tramite Diffrattometria a Raggi X (XRD) del suolo di Tharros (**Figura 3.13**) si deduce esserci calcite, quarzo, carbonato e cloromagnesite. In quanto Tharros è un suolo costiero, ci si aspettava trovare tracce di cloruro di sodio. I dati ottenuti sono comparabili a quelli ottenuti da alcune analisi sul suolo di Tharros eseguite precedentemente a questo studio, riportate in **Tabella 3.1** [25]. Da tale tabella, a differenza dello spettro ottenuto da questo studio, si evince la presenza di Halite, minerale formato da cloruro di sodio. In quanto il suolo d'analisi è il medesimo per entrambe le misure, l'unica differenza risiede nel momento d'acquisizione; le analisi riportate in **Tabella 3.1** sono state effettuate poco dopo il prelievo del suolo, mentre quelle effettuate per questo progetto di Tesi sono state acquisite a distanza di anni. In conclusione, si potrebbe quindi ipotizzare che il sale era presente nel momento di interrimento dei manufatti e che con il passare del tempo a causa di un'ipotetica mal conservazione del terreno, non sia più presente. Questo giustificherebbe la presenza dei composti clorurati rinvenuti sui campioni.

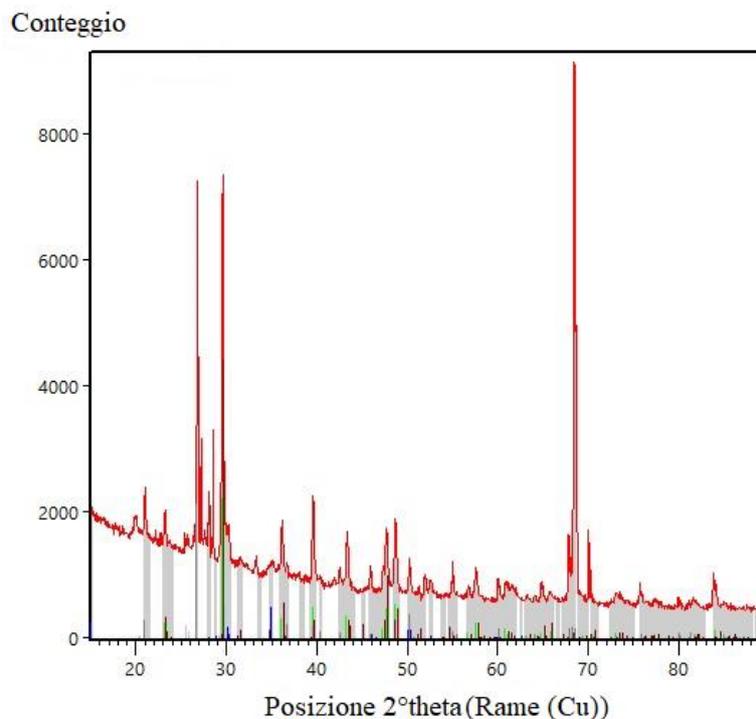


Figura 3.13 Spettro XRD del suolo di Tharros.

Tipo Analisi	Composti
XRD	Calcite
	Quarzo
	Halite
	Görgeyite

Tabella 3.1 Composti ottenuti da alcune analisi XRD sul suolo di Tharros effettuate in uno studio precedente [25].

3.3 Campioni di riferimento in ferro ARMCO invecchiati artificialmente

La strategia d'analisi al Raman del provino in ferro ARMCO invecchiato artificialmente nel suolo di Tharros è la medesima seguita per i chiodi precedenti; i punti d'acquisizione sono equispaziati di 1 mm e sono riportati in **Figura 3.14**. Le analisi sono state condotte sul provino in ferro ARMCO lucidato da entrambi i lati e le medesime strategie d'acquisizione sono avvenute sia per il LATO_1 sia per il LATO_2.

Le analisi ottenute sono comparabili con i dati ottenuti nei chiodi di Tharros. Si osservano i principali ossidi ed idrossidi di ferro come goethite, lepidocrocite e magnetite. La goethite è il prodotto di corrosione maggiormente ottenuto, in accordo con i dati precedenti.

In particolare, si può osservare che il provino presenta una stratigrafia generale dei prodotti di corrosione simile al CH_02. In entrambi è presente un'elevata quantità di goethite, di carbonati ed una medesima percentuale di lepidocrocite. A differenza del CH_02, si individua un'elevata quantità di quarzo; questo potrebbe essere spiegato affermando che lo spessore dello strato corrosivo è nettamente minore dello spessore della superficie corrosa del chiodo, in quanto, anche se le condizioni d'interramento sono state rese più aggressive, il chiodo in ferro ha subito un processo corrosivo di maggiore durata. Per questo motivo, in percentuale, la quantità di quarzo inglobata dal provino risulta essere maggiore. Al contrario, c'è una discrepanza sulla quantità di magnetite ritrovata nella stratigrafia di CH_02 rispetto a quella nell'ARMCO. Infatti, nel CH_02 la percentuale di magnetite ritrovata è del 27%, mentre quella nel provino è solamente del 9%. Il discorso potrebbe essere nuovamente riconducibile alla durata del processo corrosivo; in quanto il provino ha subito un processo corrosivo per un tempo minore, non ha avuto il tempo di generare la morfologia classica ritrovata in letteratura che vede gli ossidi del manufatto archeologico disposti come una matrice di goethite con striature di magnetite.

Inoltre, nel provino ARMCO, è stata trovata l'akaganéite (**Figura 3.15**), mai osservata nei chiodi di Tharros. Il terreno di Tharros, essendo un suolo costiero e come confermato dalle analisi XRD precedenti, presenta forme clorurate. Gli ioni cloro Cl^- che si trovano nel suolo nel suolo, come riportato in letteratura, durante il processo corrosivo del manufatto interrato diffondono verso la sua superficie diminuendo il valore del pH ed aumentando l'aggressività del fenomeno. Nel momento in cui il manufatto viene estratto dal terreno e si asciuga, se il cloro Cl^- non venisse adeguatamente rimosso potrebbe generarsi akaganéite, esattamente come potrebbe essere avvenuto dopo l'estrazione del provino ARMCO. Se così fosse, si dovrebbe ritrovare dell'akaganéite anche nei chiodi originali, in quanto il suolo d'interramento risulta essere il medesimo. Una plausibile spiegazione del fenomeno potrebbe essere che nel provino le condizioni sono state rese più aggressive; quindi, questo potrebbe richiamare un maggior quantitativo di ioni Cl^- che aumenterebbero la probabilità di formazione di akaganéite una volta che il provino è estratto. D'altro canto, i chiodi originali potrebbero essere stati lavati correttamente immediatamente dopo essere estratti, rimuovendo tutti i cloruri del caso; oppure, a causa del probabile processo corrosivo molto più lento nei chiodi rispetto all'ARMCO, in quanto non è più presente una superficie di ferro puro libera, i cloruri potrebbero non essere stati più presenti già al momento dello scavo.

In conclusione, sembrerebbe essere possibile realizzare in laboratorio un campione che simuli il comportamento a corrosione di un manufatto interrato; una procedura che tuttavia risulterebbe importante, come già riportato in precedenza, è che il provino venga correttamente pulito per eliminare ogni contaminazione da cloruri.

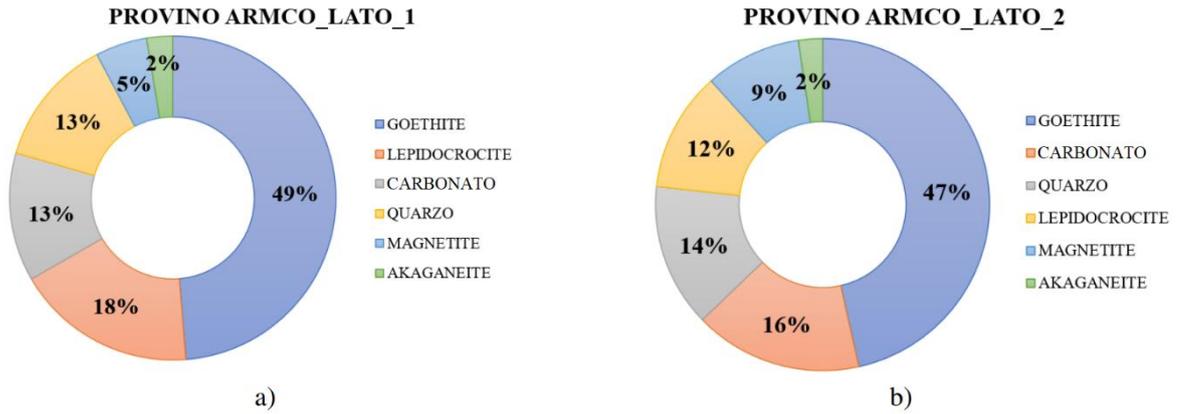


Figura 3.14 Rappresentazione in percentuale dei composti ottenuti nel provino in ferro ARMCO.

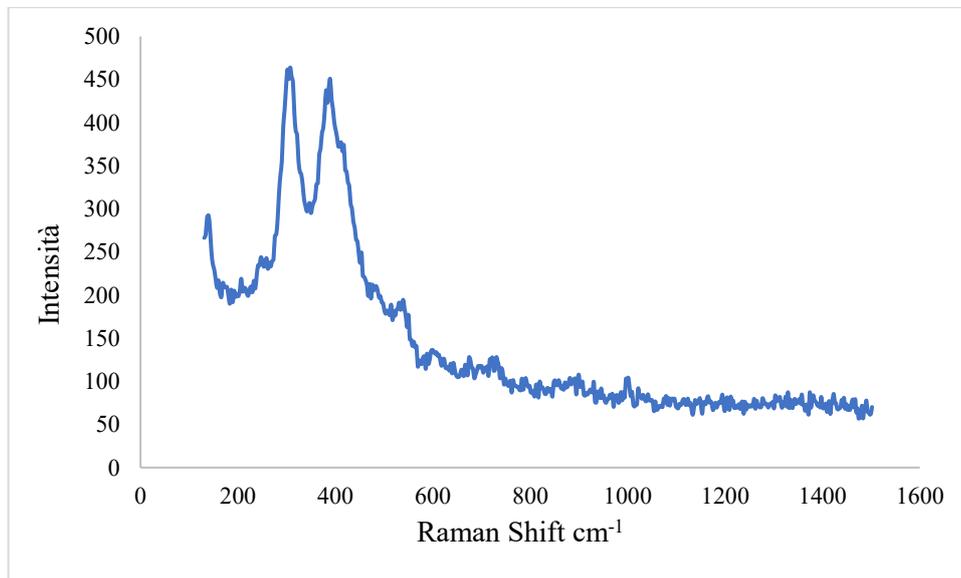


Figura 3.15 Spettro Raman acquisito analizzando il provino in ferro ARMCO relativo all'akaganéite con i picchi caratteristici a 310, 390 e 720 cm^{-1} .

3.4 Chiodi di epoca romana e medievale

3.4.1 Analisi al Raman

In questo sottoparagrafo viene riportata l'analisi Raman di alcuni chiodi provenienti da diversi siti archeologici piemontesi trattati con protettivi ed esposti ad alcune condizioni aggressive. In una prima parte sono stati analizzati i dati ottenuti nel 1995 subito dopo aver esposto in camera climatica e umidostatica i chiodi trattati con i differenti protettivi (**Figura 3.16** e **Figura 3.17**). I dati ottenuti sono stati rappresentati in termini di variazione di massa relativa dove un aumento del modulo di quest'ultima corrisponde ad un incremento di corrosione, effetto non desiderato nel caso in cui si applica un rivestimento protettivo ad un manufatto. In ciascun grafico vengono riportate le variazioni di massa relativa misurate per ogni chiodo trattato con i cinque protettivi differenti (acrilati, ferox, rust oleum, remox, metallay) e la differenza di questi ultimi pretrattati con i cloruri. In una seconda parte è stata analizzata la superficie al Raman e i corrispettivi grafici torta sono riportati da **Figura 3.18** a **Figura 3.24**. La strategia d'analisi per la superficie prevede, per ogni chiodo, l'acquisizione di circa 10-12 misure. Infine, si è analizzato morfologicamente l'interno di ogni differente tipologia di protettivo e i dati ottenuti sono riassunti da **Figura 3.25** a **Figura 3.27**. L'ottenimento delle misure per la caratterizzazione dei prodotti di corrosione in sezione orizzontale prevede che i punti d'acquisizione che disegnano il perimetro del chiodo siano acquisiti in modo equispaziato di 0,05 mm.

I dati ottenuti dalle analisi a breve termine dell'esposizione dei chiodi per 20 giorni in camera climatica (**Figura 3.16**) mostrano un incremento della variazione di massa relativa in tutti i campioni. I campioni che hanno un comportamento migliore a corrosione sono rispettivamente i chiodi protetti dalla polimerizzazione *in-situ* degli acrilati, quelli protetti dal ferox e dal rust oleum. Da un punto di vista estetico il protettivo preferito è quello a base di acrilati, in quanto non interferisce sul colore naturale del chiodo. D'altro canto, il protettivo remox lascia la superficie del campione luccicante ed alcune aree rimangono colorate d'avorio. Nonostante i risultati ottenuti da rust oleum siano molto promettenti, questo è stato scartato in quanto causava un lieve imbrunimento del campione. I chiodi trattati con remox e metallay mostrano un grande incremento della massa relativa. In particolare, il chiodo pretrattato con i cloruri e protetto con remox mostra un aumento dei prodotti di corrosione maggiore del chiodo che non ha subito alcun trattamento protettivo.

In **Figura 3.17** è riportato l'effetto a breve termine dei chiodi protetti ed esposti per 4 giorni in camera umidostatica. In questo caso si misura una perdita di massa che corrisponde ad un decremento di variazione di massa relativa a causa del distacco dei prodotti di corrosione del chiodo e quindi ad un aumento dell'effetto corrosivo. Il protettivo che risulta opporsi maggiormente al processo corrosivo è nuovamente quello ottenuto tramite polimerizzazione degli acrilati *in-situ*. In generale, nel breve termine, il protettivo a base di acrilati è stato selezionato come un trattamento promettente per la conservazione degli oggetti in ferro, altresì confermato da test elettrochimici, effettuati nel breve periodo, che misurano un elevato potenziale e un'elevata resistenza di polarizzazione. In realtà le medesime considerazioni sui test elettrochimici sono state ottenute dalle analisi sul protettivo rust oleum, ma questo è stato scartato, come già anticipato, in quanto muta il colore reale del chiodo e non potrebbe essere applicato ad un manufatto di alto interesse storico.

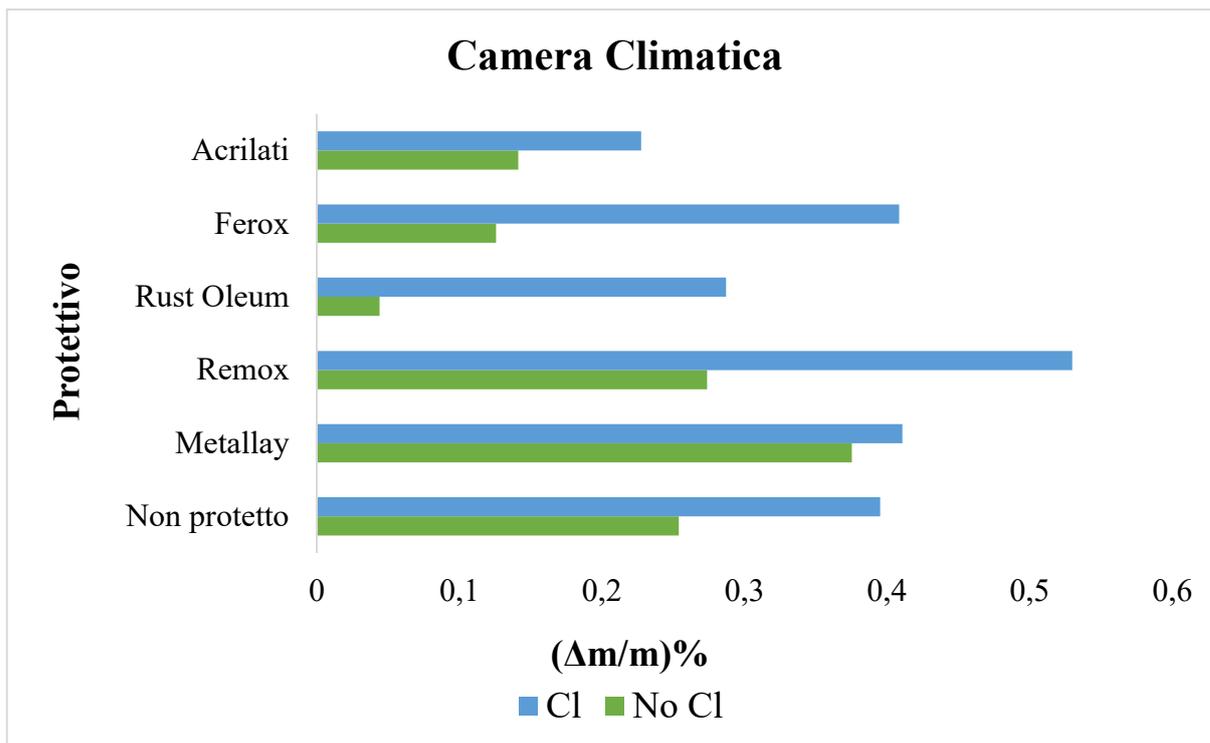


Figura 3.16 Dati ottenuti a breve termine dall'esposizione per 20 giorni in camera climatica dei chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte (trattati con cloruri e non) che hanno subito un trattamento protettivo.

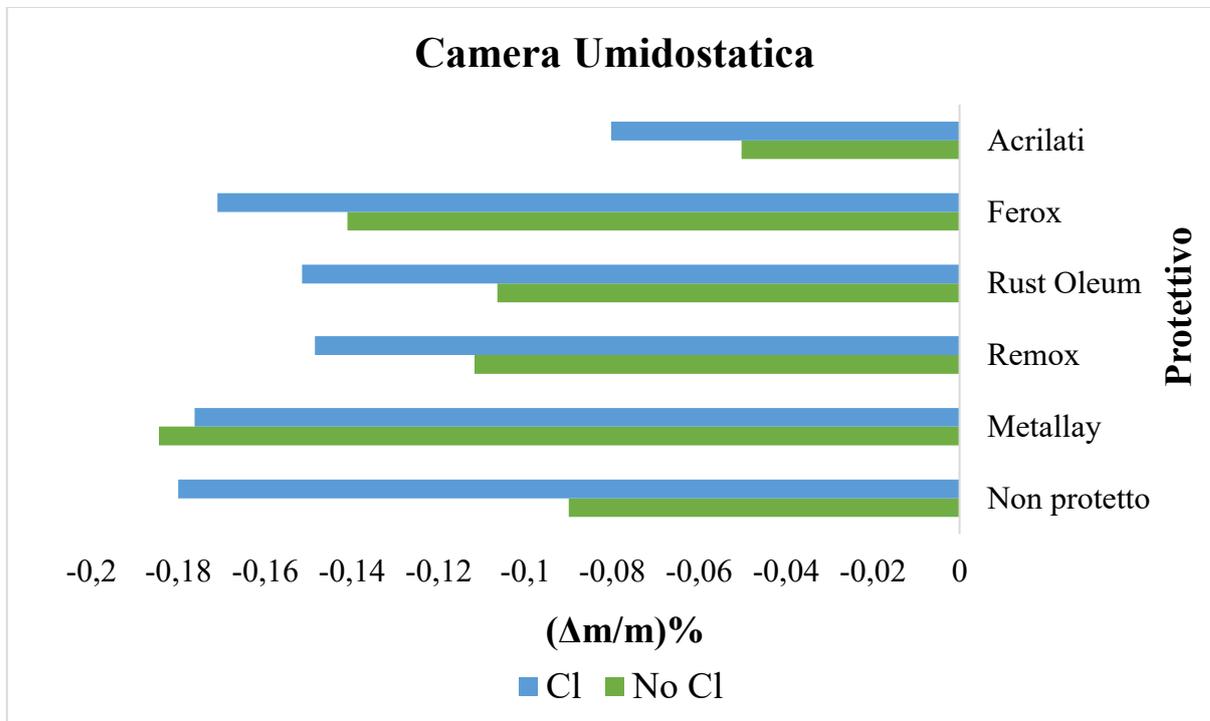


Figura 3.17 Dati ottenuti a breve termine dall'esposizione per 4 giorni in camera umidostatica dei chiodi provenienti da siti archeologici del Piemonte (trattati con cloruri e non) che hanno subito un trattamento protettivo.

Nel lungo termine, i dati ottenuti con la caratterizzazione al Raman dei prodotti di corrosione sulla superficie dei chiodi sono in generale molto differenti; in quanto la maggior parte dei chiodi sono stati trattati con un protettivo, non sempre la resa degli spettri Raman è stata efficiente. Fatta eccezione per i chiodi non trattati da alcun protettivo (CH_01, CH_19 e CH_03, **Figura 3.18**) che presentano prodotti di corrosione già ritrovati nelle analisi precedenti, i restanti chiodi restituiscono alcuni spettri con molta fluorescenza probabilmente causata dal protettivo. La fluorescenza è possibile ritrovarla anche nel momento in cui la superficie degli oggetti non è lucidata a dovere; in questo caso i chiodi sono stati analizzati così come sono stati rinvenuti e per questo motivo è possibile trovare spettri con fluorescenza senza che questa sia necessariamente causata dalla presenza di uno strato protettivo (in riferimento a CH_01, CH_19, **Figura 3.18**). Infine, CH_03 e il CH_19 sono stati trattati con i cloruri; testimonianza di questo trattamento è reperibile nel chiodo CH_03 nel quale è rinvenuta l'akaganéite.

I chiodi trattati con il protettivo metallay non hanno subito alcun pretrattamento ed esposizione successiva. Apparentemente i campioni sembrano differenti, infatti, in CH_07 è possibile distinguere lo strato protettivo che risulta essere bianco opaco, mentre in CH_05 la patina sembrerebbe non esserci più. I risultati delle analisi (**Figura 3.19**) mostrano similitudini tra i chiodi: un 70 % di protettivo in CH_05 e un 90% in CH_07. Il protettivo sembrerebbe non essere più completamente adeso nel CH_05, in quanto si scorge della goethite. Tuttavia, a distanza di anni e come già confermato dalle analisi di breve periodo, a causa dell'opacità e della scarsa aderenza del protettivo, il protettivo metallay non sembra essere promettente per proteggere i manufatti interrati d'interesse storico.

Il comportamento a lungo termine del protettivo remox non è completamente distante da quello del metallay (**Figura 3.20**). A livello macroscopico, sulla superficie, sorgono alcune chiazze bianche opache che quindi scoraggerebbero la scelta del remox come protettivo per i manufatti archeologici. Anche i risultati delle analisi Raman sono simili ai precedenti, a differenza che il protettivo remox sembrerebbe essere rimasto meno adeso del metallay. Infatti, si trova un 40/50% di goethite che dimostrerebbe la scarsa aderenza del protettivo.

Un risultato diverso si è ottenuto con il protettivo rust oleum (**Figura 3.21**). Complessivamente il chiodo risulta essere intatto ed integro. Anche i dati della caratterizzazione dei prodotti di corrosione effettuata al Raman restituiscono buoni risultati: in CH_11 la totalità delle misure è ematite, mentre per CH_12 è presente un 10% di goethite, ma la maggiore percentuale rimane ematite. Il campione CH_12, a differenza di CH_11, è stato pretrattato con cloruri e successivamente esposto in camera climatica; questo significherebbe che il protettivo rust oleum abbia una buona resistenza anche nel momento in cui il manufatto abbia subito trattamenti aggressivi. L'unica imperfezione dell'uso di questo protettivo sarebbe che devia il colore reale del chiodo, presentandosi maggiormente marrone scuro. Tuttavia, quest'ultimo aspetto potrebbe essere sorpassato in quanto a distanza di 27 anni il protettivo non sembrerebbe aver subito alcun degrado.

Il protettivo ottenuto polimerizzando gli acrilati *in-situ* era considerato molto promettente all'epoca in quanto mostrava una buona resistenza a corrosione e, soprattutto, rimaneva trasparente senza modificare il colore reale del manufatto. Ad oggi, il primo impatto visivo smentisce ciò che era stato affermato. I chiodi trattati con acrilati si presentano in uno stato di corrosione avanzata e con la conseguente esfoliazione della patina protettiva. Un dettaglio della situazione di entrambi i chiodi è visibile in **Figura 3.23**. Entrambi i chiodi sono stati esposti in camera umidostatica; CH_15, che apparentemente risulta essersi meno esfoliato rispetto al CH_20, restituisce spettri che corrispondono principalmente goethite e al protettivo. L'alta percentuale di goethite significherebbe che il chiodo, a distanza di tempo, esponga all'aria la sua superficie originale a causa di una scarsa aderenza del

protettivo. In CH_20 vi sono le medesime considerazioni, ma in particolare viene ritrovata una grande quantità di akaganéite. Questo dato risulterebbe discordante con il fatto che il chiodo non sia stato pretrattato con i cloruri, ma questo non esclude il fatto che il chiodo possa essere stato estratto da un terreno particolarmente ricco di cloro e che abbia sviluppato akaganéite che ha portato ad una frantumazione del chiodo (punto b, **Figura 3.23**). La patina di CH_20 mostra i medesimi risultati già trovati in CH_20.

L'ultima analisi superficiale è stata eseguita su CH_16 e CH_17 protetti da ferox. L'analisi del ferox non si discosta molto da quella effettuata sui campioni protetti da metallay, sia visivamente (si presentano anch'essi con alcuni tratti bianchi opachi) sia a livello di spettri Raman ottenuti (**Figura 3.24**).

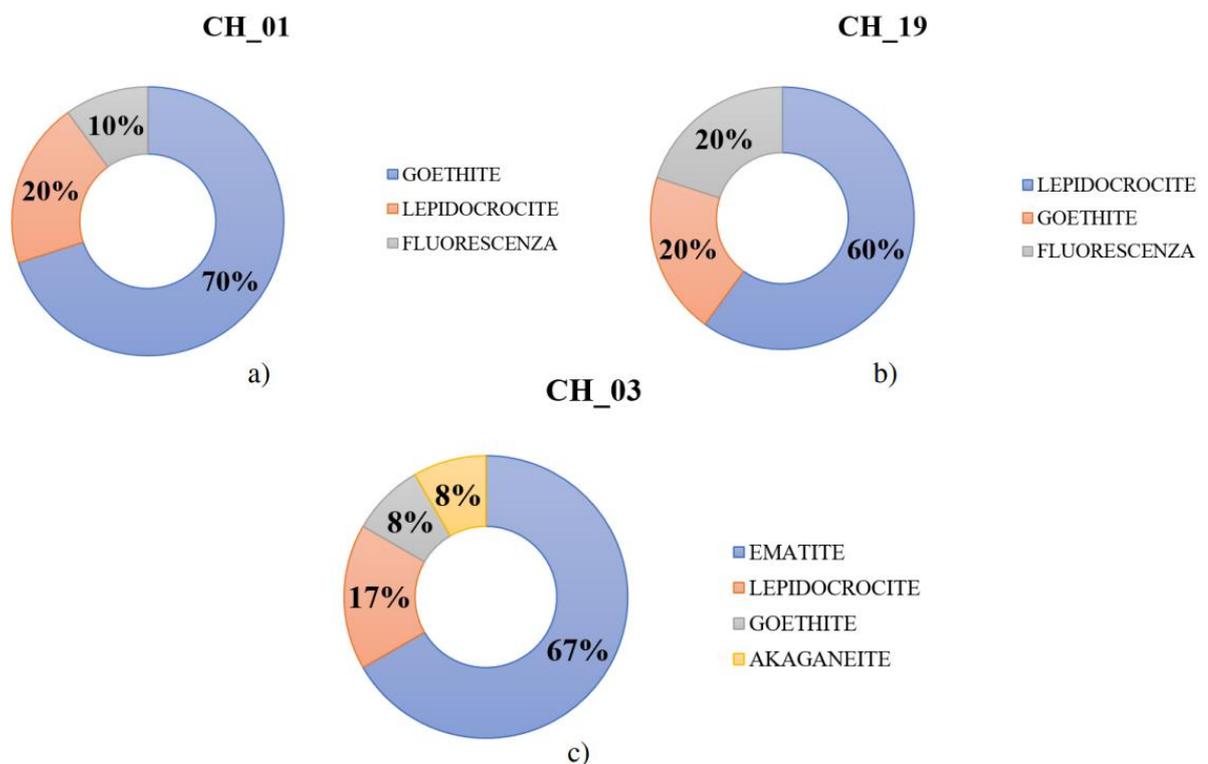


Figura 3.18 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che non hanno subito alcun trattamento protettivo; a) CH_01: Chiodo che non ha subito nessun trattamento; b) CH_19: Chiodo che è stato pretrattato con cloruri ed esposto in camera umidostatica; c) CH_03: Chiodo che è stato pretrattato con cloruri ed esposto in camera climatica.

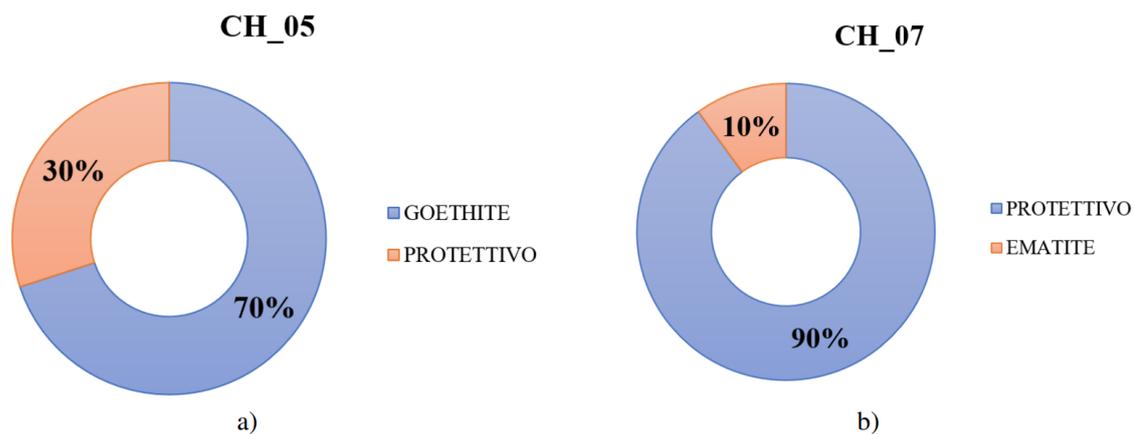


Figura 3.19 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che sono stati rivestiti dal protettivo metallay. a) CH_05: Chiodo che non ha subito nessun trattamento, oltre al rivestimento (metallay); b) CH_07: Chiodo che non ha subito nessun trattamento, oltre al rivestimento (metallay).

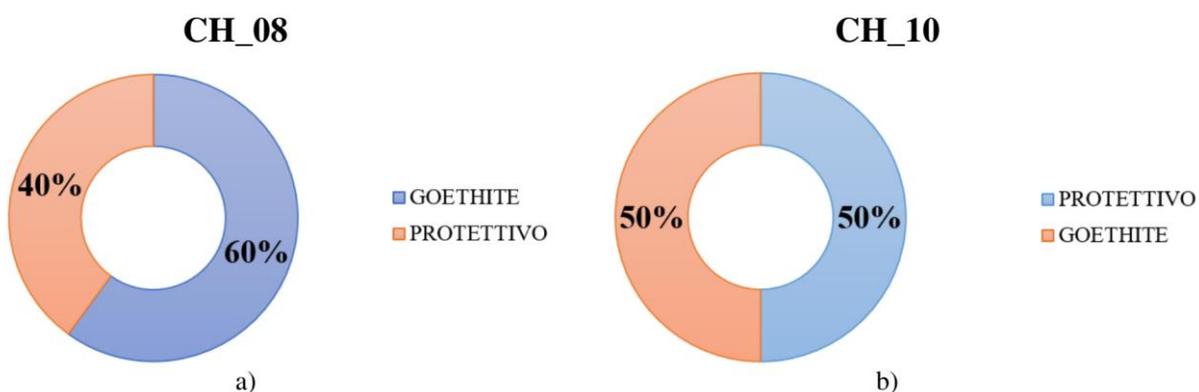


Figura 3.20 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che sono stati rivestiti dal protettivo remox. a) CH_08: Chiodo che non ha subito nessun trattamento, oltre al rivestimento (remox); b) CH_10: Chiodo protetto da remox, pretrattato con cloruri ed esposto in camera umidostatica.

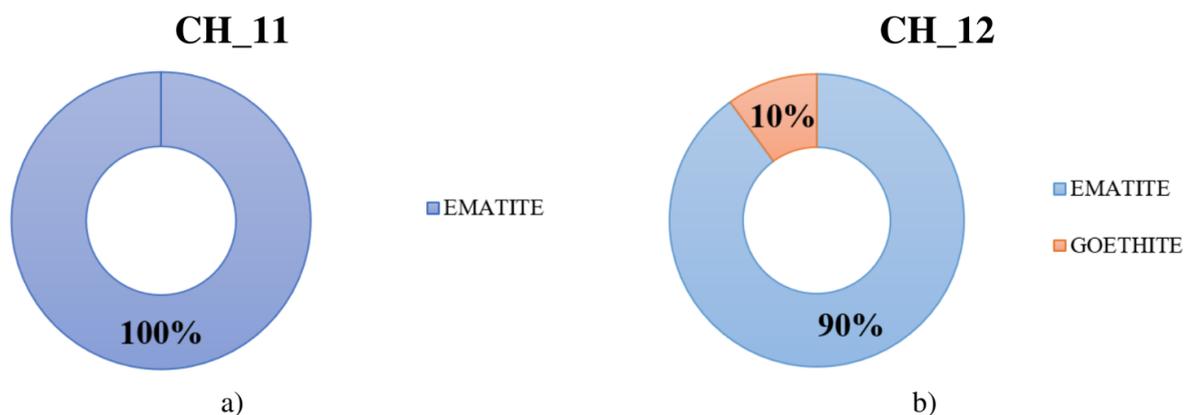


Figura 3.21 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che sono stati rivestiti dal protettivo rust oleum. a) CH_11: Chiodo che non ha subito nessun trattamento, oltre al rivestimento (rust oleum); b) CH_12: Chiodo protetto da rust oleum, pretrattato con cloruri ed esposto in camera climatica.

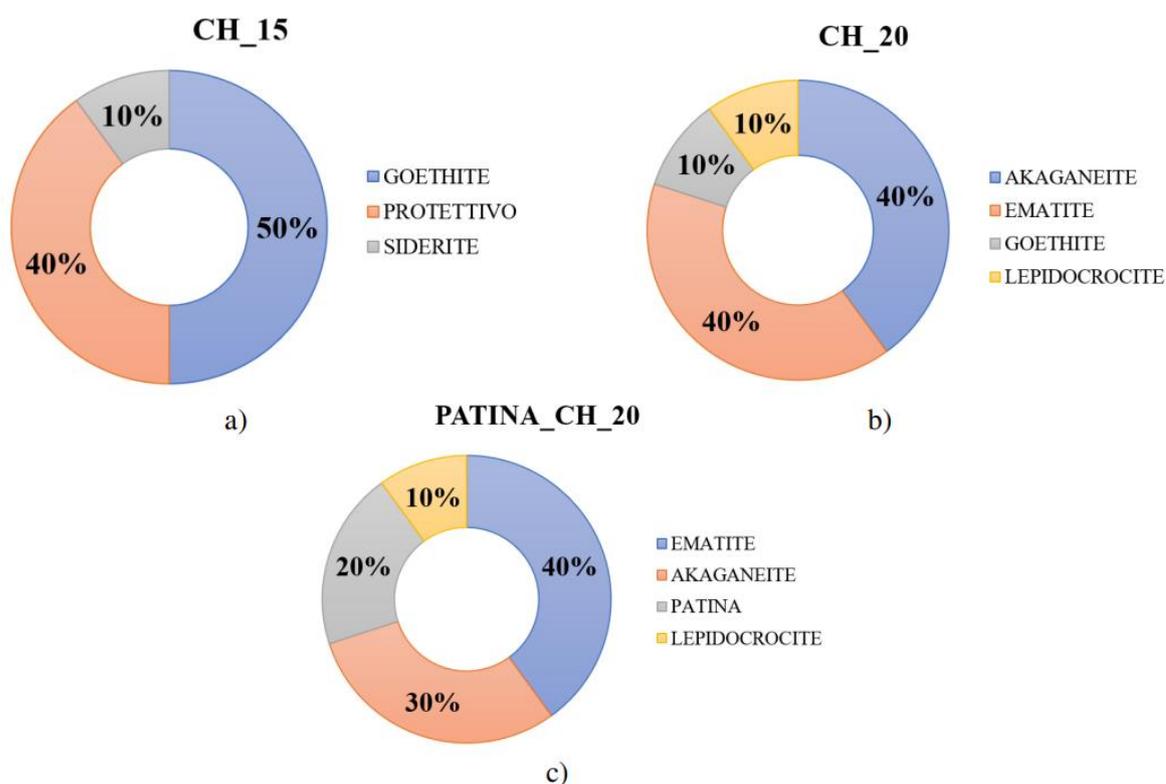


Figura 3.22 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che sono stati rivestiti da acrilati polimerizzati *in-situ*. a) CH_15: Chiodo protetto dalla polimerizzazione di acrilati *in-situ* ed esposto in camera umidostatica; b) CH_20: Chiodo protetto dalla polimerizzazione di acrilati *in-situ* ed esposto in camera umidostatica; c) Grafico relativo alle analisi Raman effettuate su un pezzo di patina che si è spezzata da CH_20, esposto in camera umidostatica.

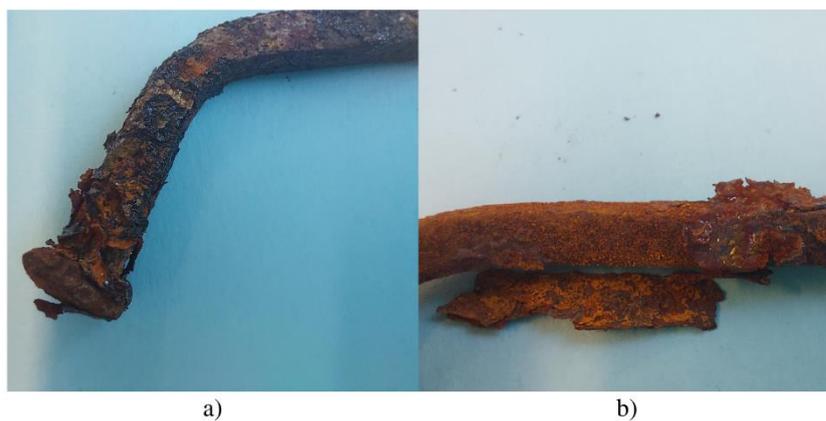


Figura 3.23 Dettaglio dei chiodi trattati con acrilati polimerizzati *in-situ*. a) CH_15; b) CH_20.

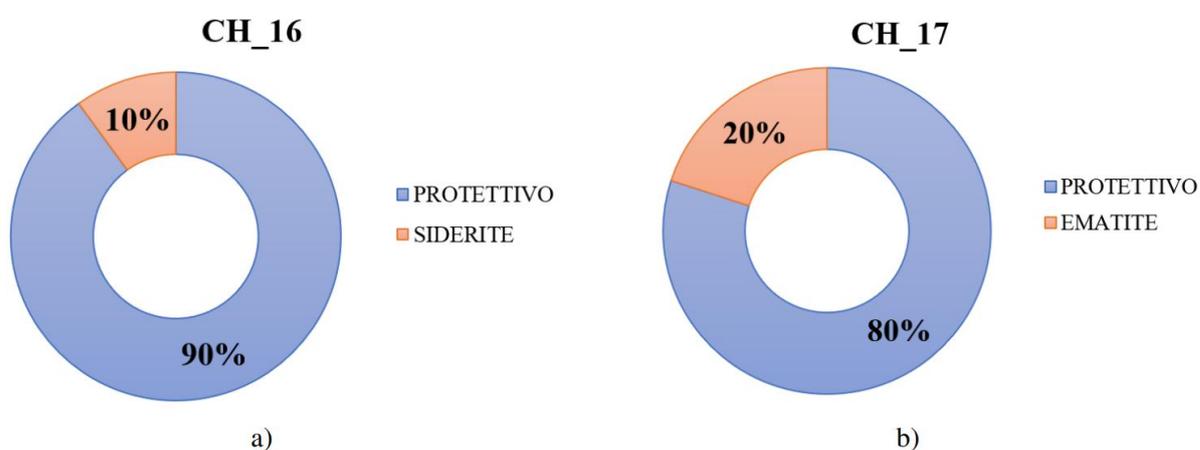


Figura 3.24 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla superficie dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte che sono stati rivestiti dal protettivo ferox. a) CH_16: Chiodo che non ha subito nessun trattamento, oltre al rivestimento (ferox); b) CH_17: Chiodo protetto dal ferox ed esposto in camera umidostatica.

Le analisi effettuate nel lungo termine sui chiodi in sezione orizzontale confermano quanto acquisito in superficie.

In CH_01 (punto a, **Figura 3.25**) i composti tra la superficie e l'interno coincidono; l'unica discordanza è il ritrovamento di akaganéite che, come per il chiodo CH_20, porterebbe a pensare che il terreno d'estrazione fosse ricco in cloruri, in quanto non è stato pretrattato con essi.

Il chiodo trattato con metallay (CH_05, punto b, **Figura 3.25**) internamente ha composti differenti. Infatti, lo spessore del protettivo è limitato e sotto di questo si trovano i classici prodotti di corrosione. In particolare, si è ritrovata della goethite, akaganéite e lepidocrocite. Anche questo chiodo, probabilmente, è stato estratto da un terreno ricco di cloruri.

Internamente, il chiodo trattato con remox (CH_08, punto a, **Figura 3.26**) continua a presentare spettri con molta fluorescenza esattamente come nella superficie. La fluorescenza degli spettri potrebbe anche causata da una scarsa integrità della patina. Questa, infatti, si è spezzata quando il chiodo inglobato è stato sezionato rendendo la superficie di analisi non omogenea.

L'analisi interna del chiodo trattato con rust oleum sembrerebbe confermare ciò che è stato esposto precedentemente. La sezione interna (punto b, **Figura 3.26**) si presenta con un doppio strato: il primo, più adeso al bulk del metallo, composto da magnetite e il secondo, più esterno, composto totalmente da ematite. Il chiodo trattato con rust oleum sembrerebbe dunque essere il protettivo più promettente, a distanza di tempo, per i manufatti archeologici in ferro.

Le analisi di caratterizzazione dei prodotti di corrosione lungo la sezione orizzontale sembrano confermare ciò che è stato affermato precedentemente riguardo alla scarsa efficacia degli acrilati (punto a, **Figura 3.27**); si ritrova, infatti, molta fluorescenza e akaganéite. Durante l'inglobamento, pezzi di patina si sono staccati dal chiodo, non permettendo un'analisi completa di tutti i prodotti di corrosione adesivi. Macroscopicamente è importante osservare che la patina, staccandosi, ha esposto una nuova superficie di chiodo non corrosa. A livello di conservazione del manufatto questo potrebbe risultare un problema, in quanto una nuova superficie esposta aumenterebbe la velocità di corrosione con una conseguente distruzione del manufatto.

In ultimo, il ferox, ha una diffusa distribuzione di ossidi ed idrossidi di ferro nel proprio interno (punto b, **Figura 3.27**). Rispetto alla superficie, dalla quale si distingue una grande quantità di protettivo, internamente sono presenti tutti gli altri prodotti di corrosione già citati: in maggioranza goethite; seguita da ematite, akaganéite, lepidocrocite e magnetite. Si sono riscontrati anche alcune misure saturate, che non davano alcun spettro ma restituivano una linea retta: in queste misure si è supposto che il laser venisse focalizzato totalmente sul protettivo ferox.

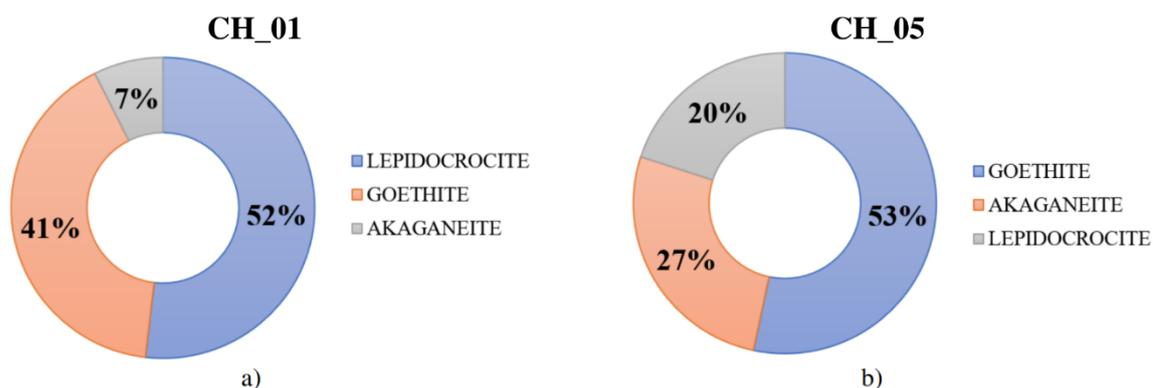


Figura 3.25 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla sezione orizzontale dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte; a) CH_01: Chiodo che non ha subito alcun trattamento; b) CH_05: Chiodo che non ha subito alcun trattamento, oltre al rivestimento (metallay).

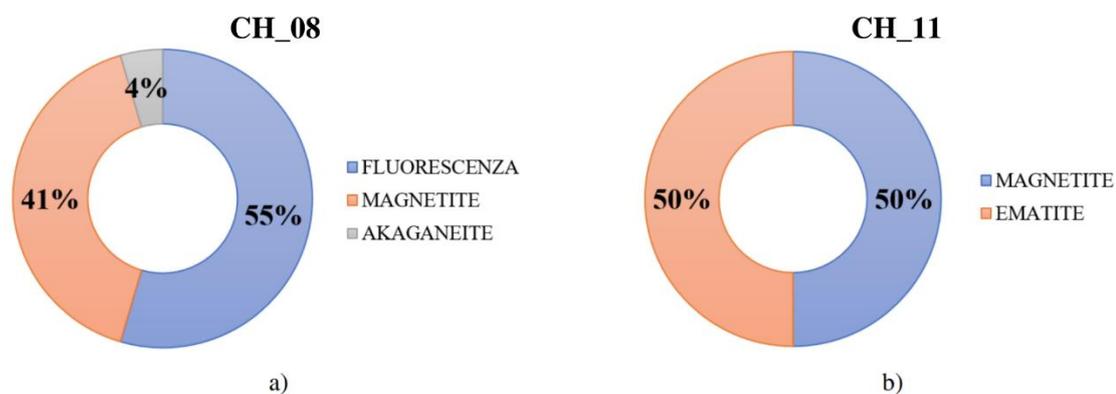


Figura 3.26 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla sezione orizzontale dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte; a) CH_08: Chiodo che non ha subito alcun trattamento, oltre al rivestimento (remox); b) CH_11: Chiodo che non ha subito alcun trattamento, oltre al rivestimento (rust oleum).

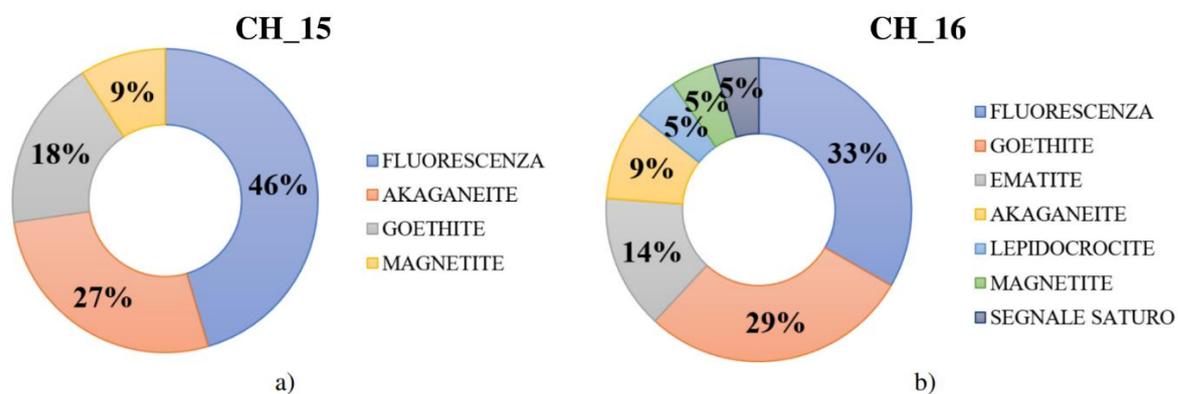


Figura 3.27 Rappresentazione in percentuale dei composti ritrovati sulla sezione orizzontale dei chiodi provenienti da diversi siti archeologici del Piemonte; a) CH_15: Chiodo protetto dalla polimerizzazione di acrilati *in-situ* ed esposto in camera umidostatica; b) CH_16: Chiodo che non ha subito alcun trattamento, oltre al rivestimento (ferox).

3.4.2 Analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione

L'analisi al SEM-EDS è stata effettuata per le sezioni orizzontali dei chiodi. Nella quasi totalità dei chiodi, dalle foto acquisite tramite analisi SEM è stato possibile identificare lo strato di ossido che è stato confermato successivamente dall'analisi EDS. Di seguito, da **Figura 3.28** A **Figura 3.39** sono raffigurate le foto del SEM e le analisi EDS effettuate.

In **Figura 3.28** sono riportate le foto acquisite del CH_01. Nella foto a) in **Figura 3.29** si può notare che sembrerebbe essere presente uno strato di ossido, a causa del cambio di sfumature di colore e per la presenza di irregolarità, come striature, presenti verso il basso dell'immagine. La conferma dello strato di ossido è riportata dall'analisi EDS: partendo dall'alto dell'immagine (punto a, **Figura 3.29**) verso il basso, la prima parte risulta essere ricca in ferro e scarsa in ossigeno, mentre la seconda parte risulta essere carica di ossigeno e scarsa di ferro. Questo significherebbe proprio che la parte alta dell'immagine rappresenti ferro puro, mentre la seconda metà, a causa dell'aumento d'ossigeno, individui lo strato corrosivo del chiodo ricco di ossidi ed idrossidi.

Le medesime considerazioni possono essere tratte dalle analisi SEM-EDS del CH_05, CH_08, CH_11, CH_15 e CH_16. L'unica differenza individuata è in **Figura 3.31** rappresentante il CH_05 trattato con il protettivo metallay. In questo chiodo nell'analisi EDS si caratterizza la presenza dell'elemento calcio; nelle analisi Raman della sezione orizzontale non è stata individuato nessun carbonato, ma questo non esclude che ci sia.

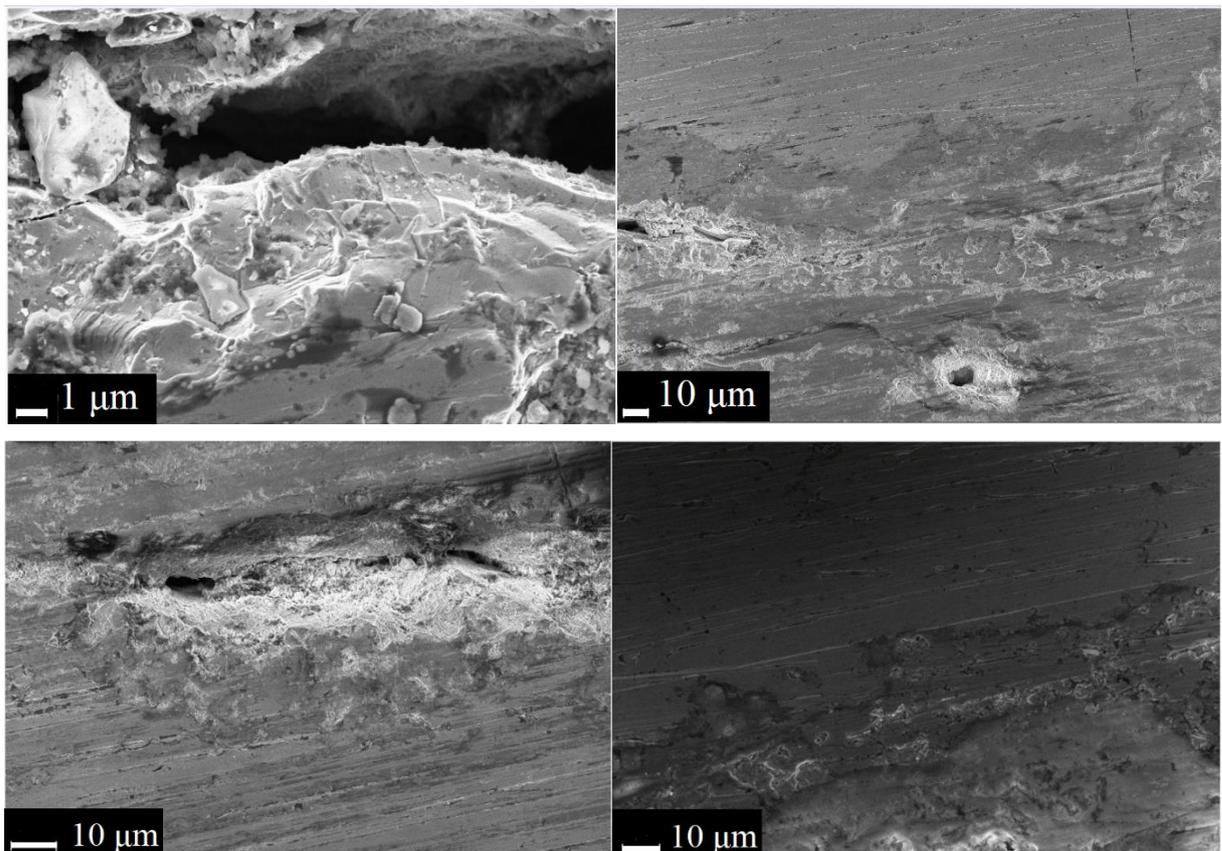


Figura 3.28 Immagini SEM del chiodo CH_01.

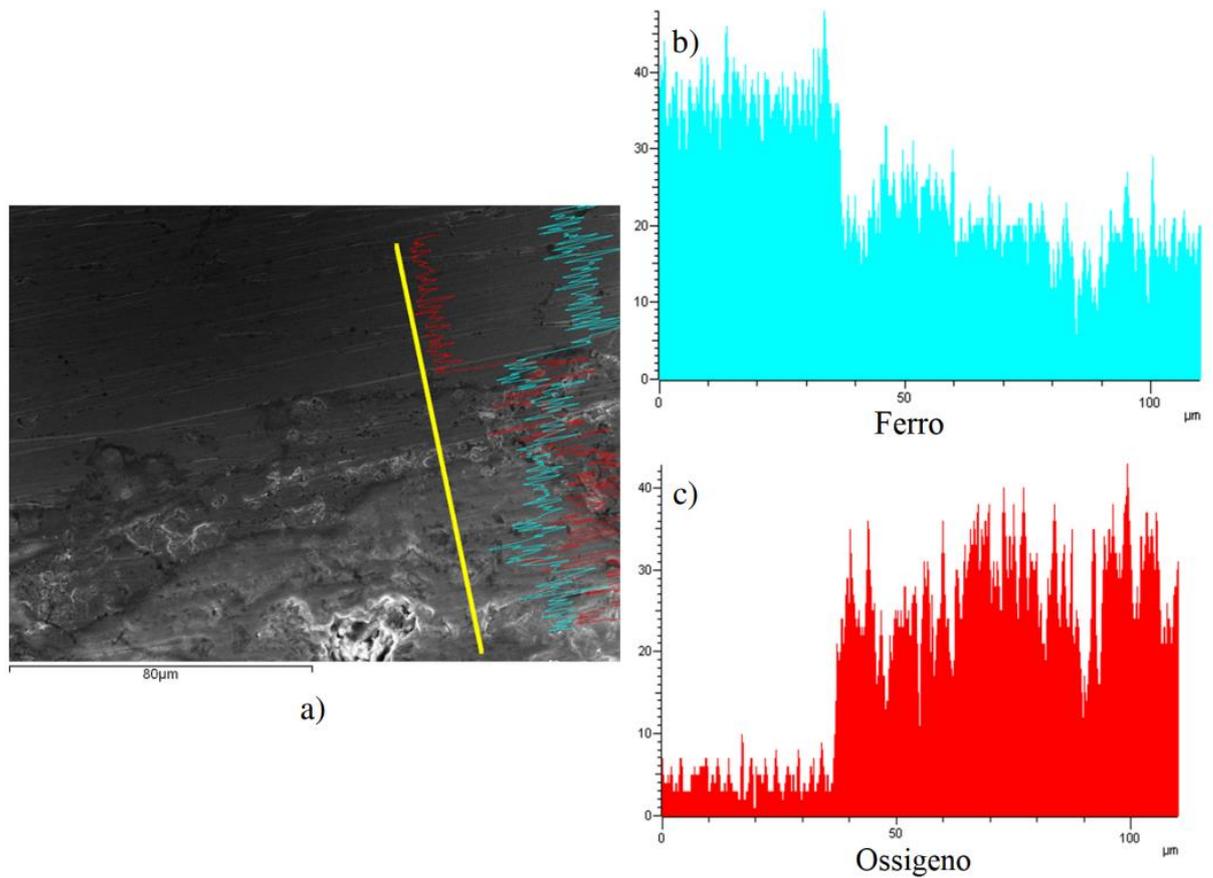


Figura 3.29 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_01; a) Immagine SEM di riferimento per la misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; b) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

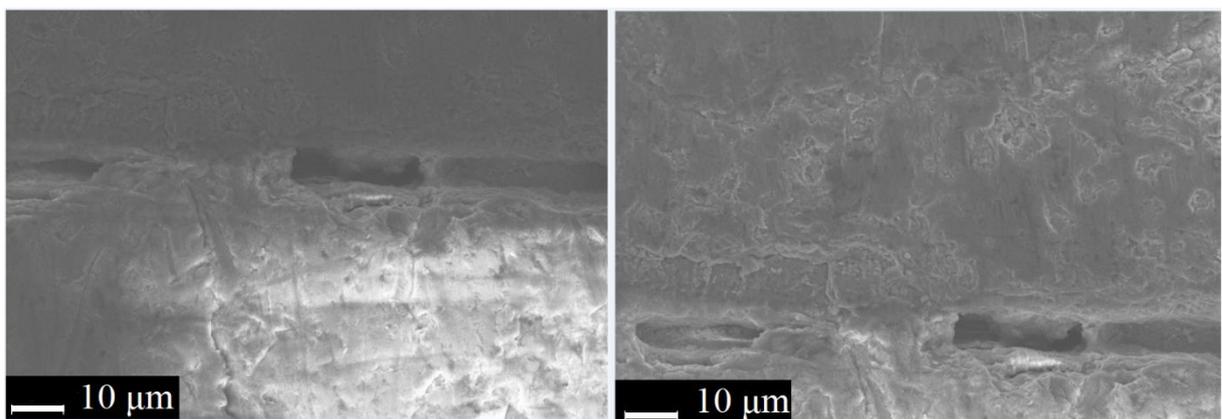


Figura 3.30 Immagini SEM della sezione orizzontale del CH_05, metallay.

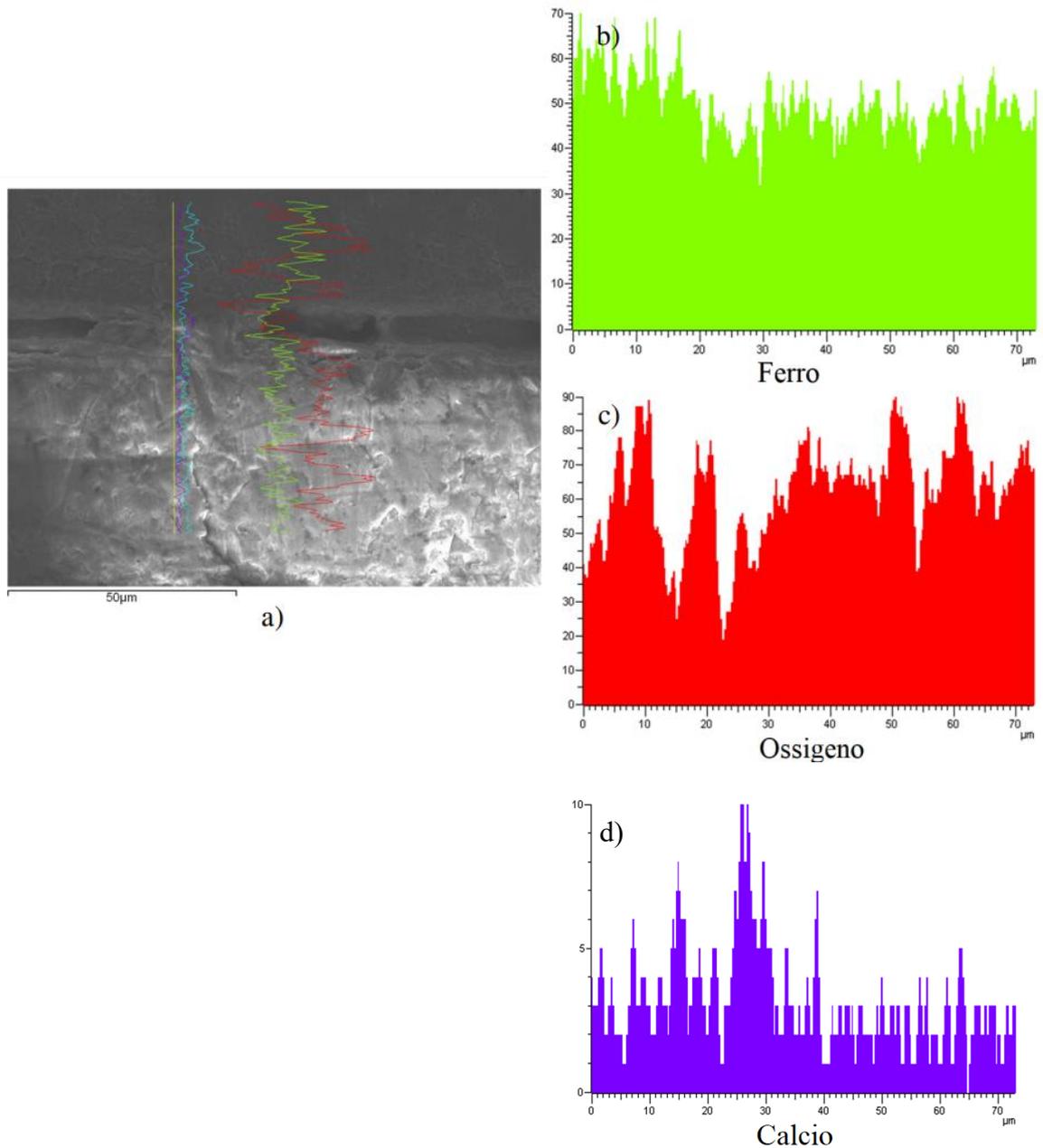


Figura 3.31 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_05, metallay; a) Immagine SEM di riferimento per misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; a) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; b) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di calcio nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

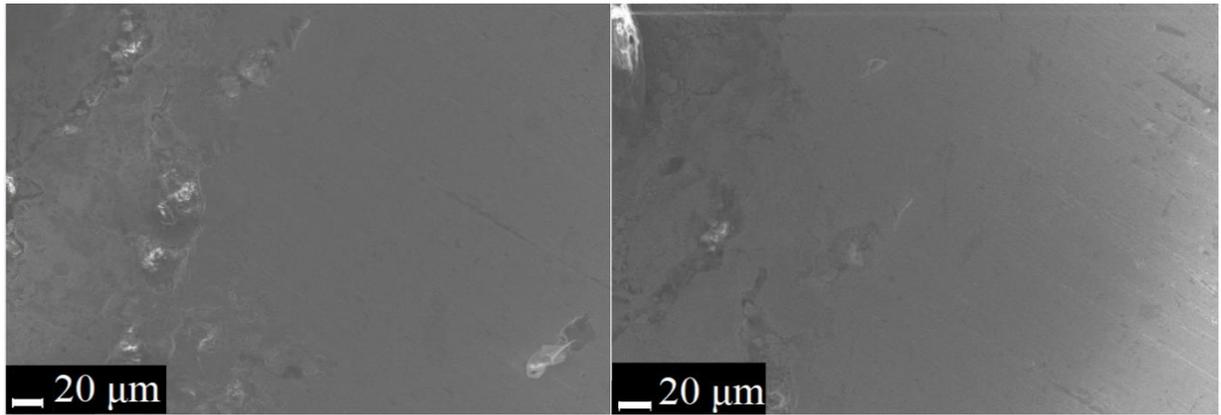


Figura 3.32 Immagini SEM della sezione orizzontale del CH_08, remov.

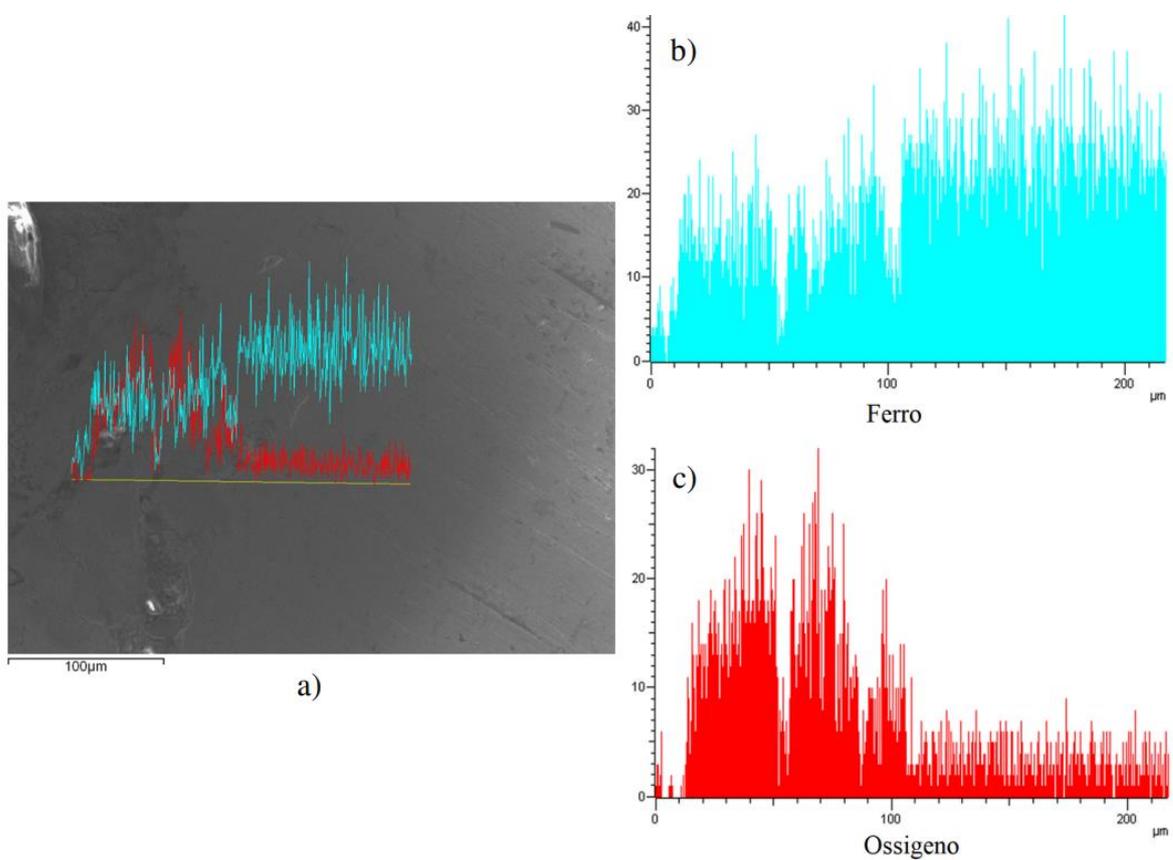


Figura 3.33 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_08, remov. a) Immagine SEM di riferimento per misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; b) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

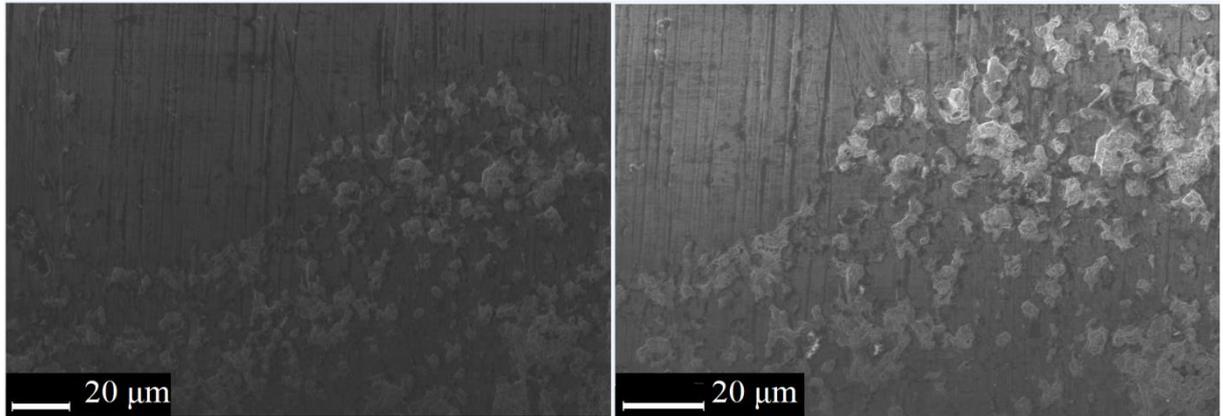


Figura 3.34 Immagini SEM della sezione orizzontale del CH_11, rust oleum.

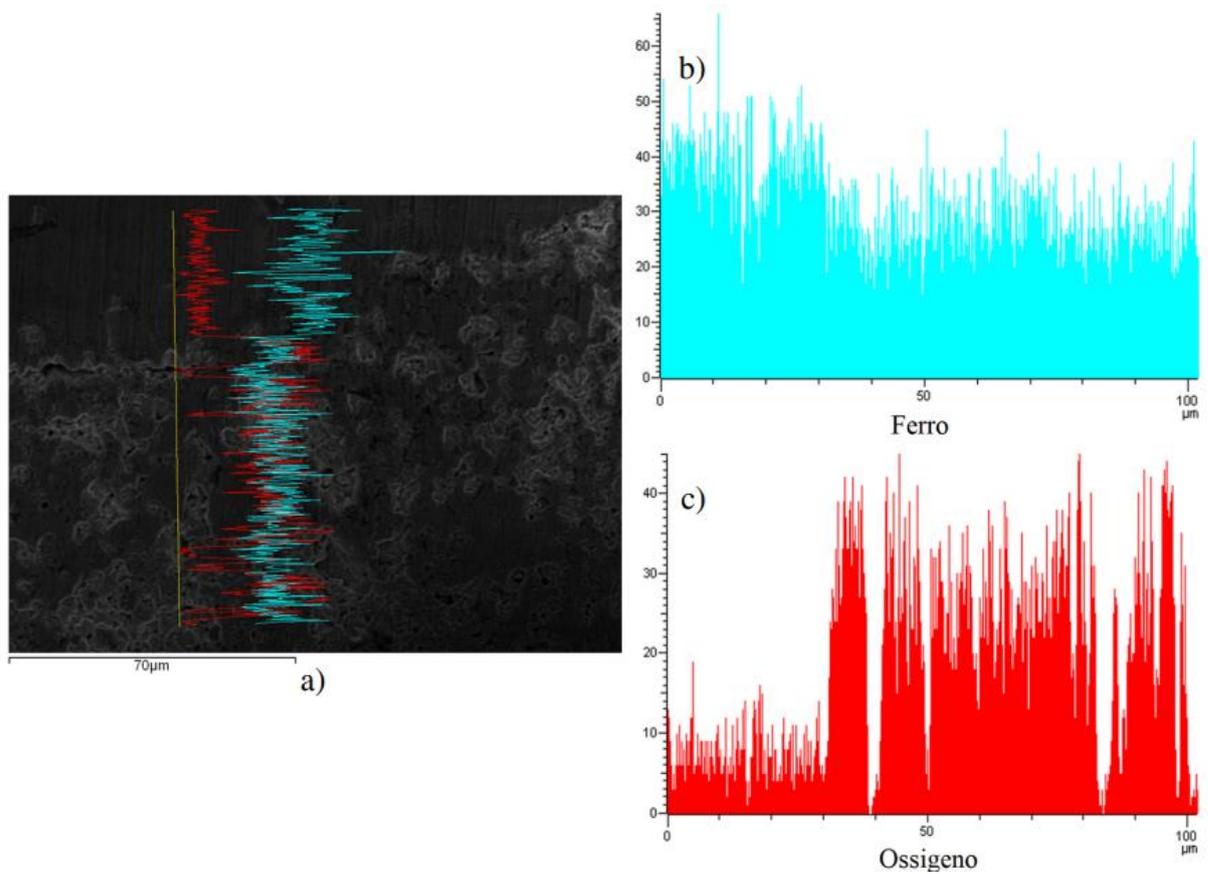


Figura 3.35 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_11, rust oleum. a) Immagine SEM di riferimento per misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; b) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

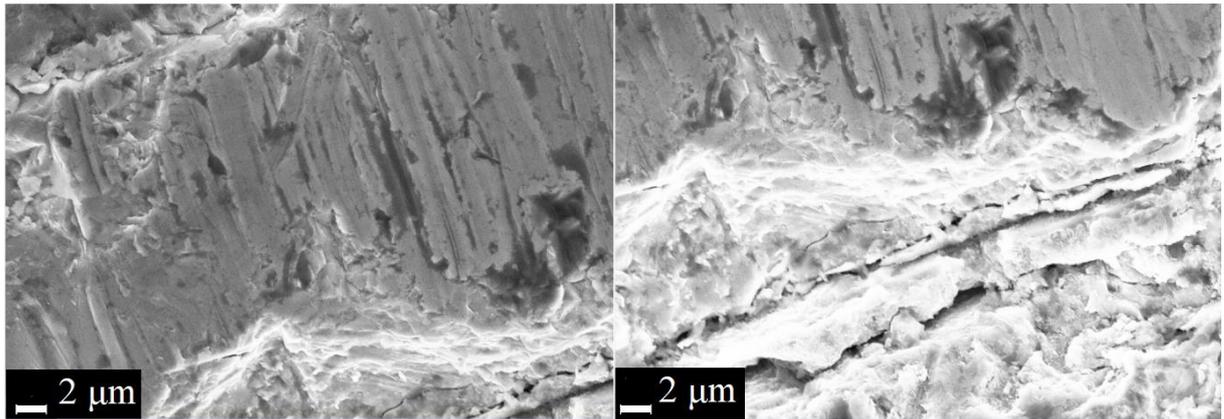


Figura 3.36 Immagine SEM della sezione orizzontale del CH_15, acrilati polimerizzati *in-situ*.

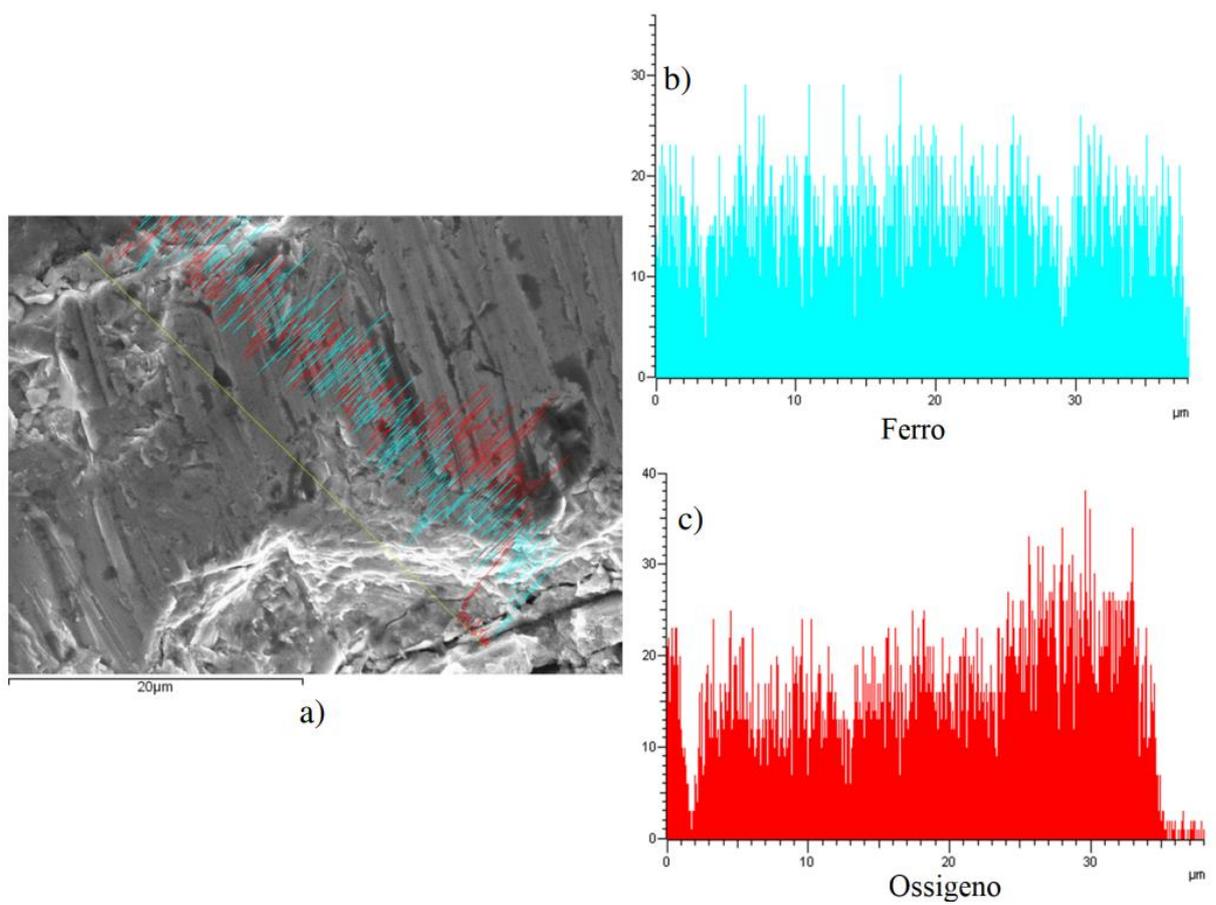


Figura 3.37 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_15, acrilati polimerizzati *in-situ*. a) Immagine SEM di riferimento per misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; b) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

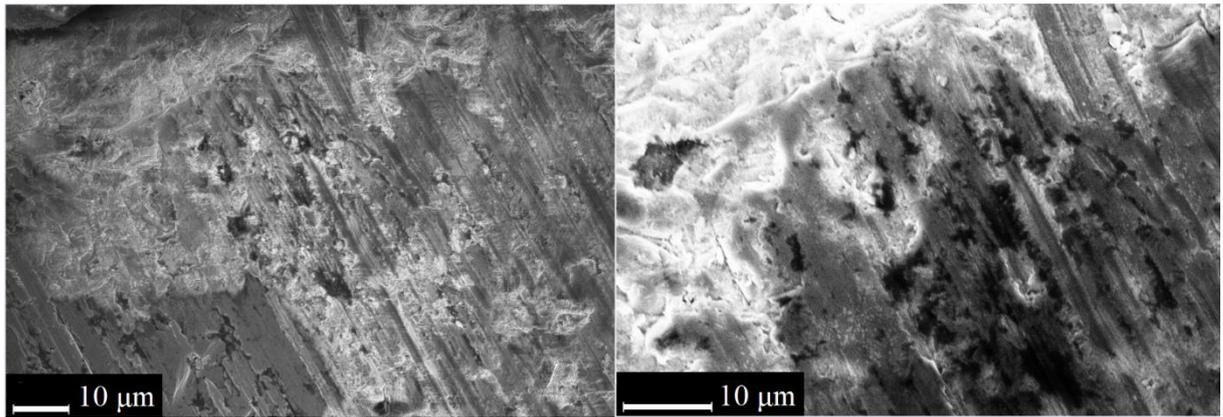


Figura 3.38 Immagine SEM della sezione orizzontale del CH_16, ferox.

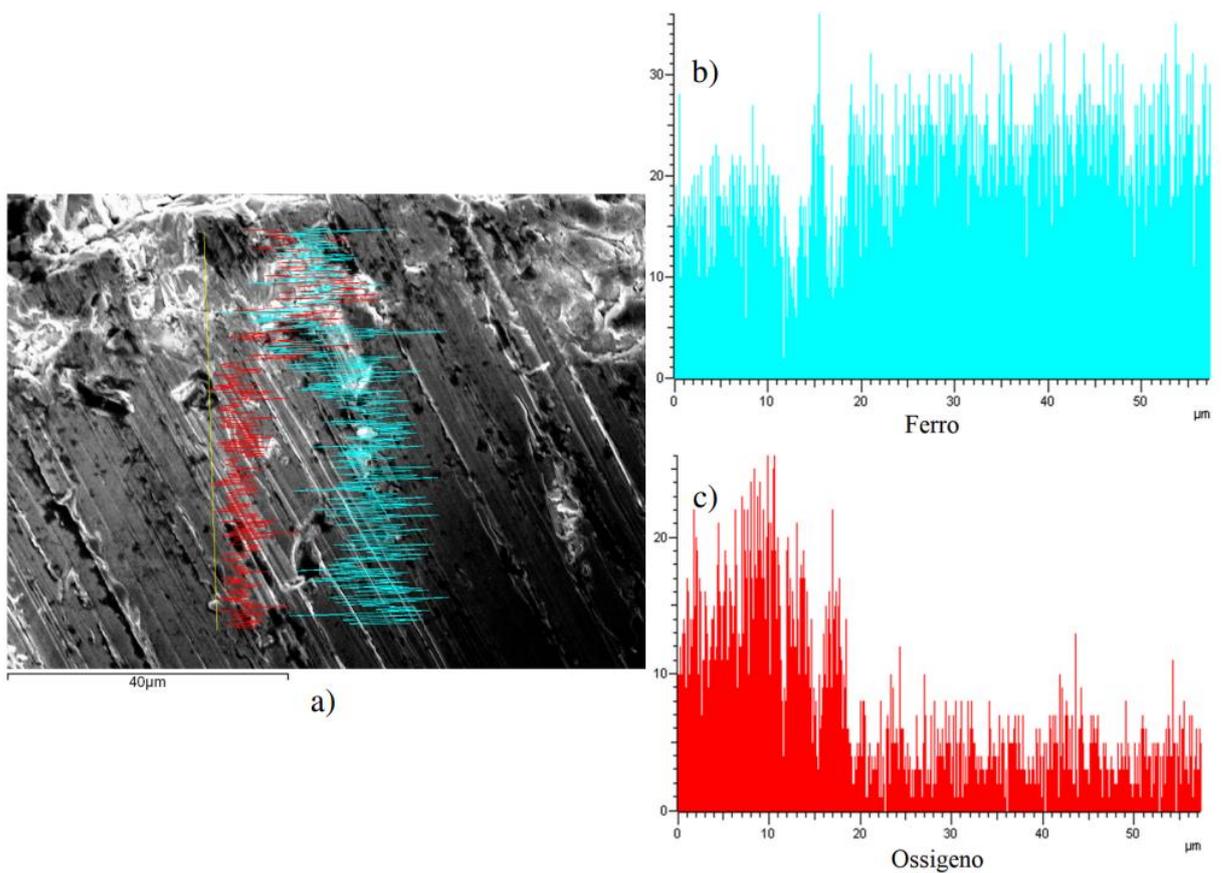


Figura 3.39 Analisi SEM-EDS di un tratto del CH_16, ferox. a) Immagine SEM di riferimento per misura EDS, la linea gialla rappresenta la linea di analisi EDS; b) Quantità di ferro nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo; c) Quantità di ossigeno nell'acquisizione EDS rilevata lungo lo spessore del chiodo.

4. Conclusioni

I chiodi in ferro provenienti da Tharros, a causa di un interrimento di lungo periodo, risultano essere altamente corrosi. Le analisi effettuate tramite spettroscopia Raman hanno confermato ciò che è emerso dalla letteratura, ottenendo numerosi spettri degli ossidi ed idrossidi di ferro comuni nel caso di reazione di corrosione del ferro; i principali composti ritrovati sono stati goethite e magnetite, due prodotti altamente stabili. Nelle cricche e nei bordi dei chiodi sono stati acquisiti alcuni spettri di carbonati, mentre in esclusiva sui bordi del chiodo sono state rinvenute tracce di quarzo, in accordo con i dati del suolo ottenuti con diffrazione a raggi X (XRD). La preparazione dei campioni e lo svolgimento delle analisi risultano essere azioni invasive per il manufatto, per questo motivo è stata valutata la possibilità di condurre gli studi del comportamento a corrosione su differenti campioni artificiali realizzati in laboratorio, con lo scopo di imitare la morfologia e la tipologia di corrosione di manufatti provenienti da scavi archeologici. I campioni realizzati in laboratorio constano di provini in ferro ARMCO invecchiati in camera climatica, ed i risultati ottenuti dalle analisi effettuate al Raman sono paragonabili ai prodotti di corrosione ritrovati sui reperti invecchiati naturalmente. Infatti, sulla sezione interna del provino, sono emersi i principali prodotti di corrosione già rinvenuti nei chiodi precedenti.

A fini conservativi, è risultato essere molto importante effettuare una pulizia del manufatto estratto per evitare la permanenza di ioni cloruro (Cl^-) che causerebbero la formazione di akaganéite che porterebbe alla frantumazione dell'oggetto. Per quest'ultimo aspetto e per la prevenzione generale dal degrado del manufatto, sono stati analizzati differenti strati protettivi applicabili al manufatto in ferro estratto dal suolo e pulito. Oltre a proteggere il manufatto dal decorso corrosivo, il protettivo non deve alterare l'aspetto estetico. In questo progetto di Tesi è stata valutata l'efficacia a lungo periodo di una serie di protettivi applicati su diversi chiodi d'epoca romana e medievale provenienti da scavi archeologici del Piemonte. I protettivi analizzati sono stati: metallay, remox, ferox, rust oleum, polimerizzazione di acrilati *in-situ*. I dati ottenuti sono stati confrontati con i risultati derivanti da studi sull'esito del protettivo su breve periodo. Alcuni protettivi considerati promettenti all'epoca, come la polimerizzazione degli acrilati *in-situ*, ad oggi non hanno più determinato un riscontro accettabile. Si sono favoriti protettivi come Oleum, che nonostante alterino leggermente il colore originale del manufatto, hanno limitato maggiormente il decorso corrosivo sul chiodo.

In conclusione, al fine di conservare il reperto archeologico ferroso in un museo, sembrerebbe essere valida l'ipotesi di trattare l'oggetto estratto dal suolo, dopo aver effettuato una preliminare pulizia con lo scopo di eliminare gli ioni cloruro contenuti, con un protettivo al fine di mantenere inalterata la struttura interna bloccando il decorso corrosivo. Nell'ambito della conservazione museale, si sottolinea l'importanza di un ambiente controllato per evitare che, una volta estratto dallo scavo, il manufatto vada incontro ad un degrado irreversibile. Questo soprattutto quando i manufatti vengono conservati in depositi dove il microclima non è controllato.

Lista simboli

α	Polarizzabilità
$\alpha_{M^{z+}}$	Attività del metallo
E_{app}	Potenziale applicato [V]
E_{corr}	Potenziale di corrosione [V]
E_p	Potenziale di passivazione [V]
E_{pp}	Potenziale di prima passivazione [V]
E_{tr}	Potenziale di transpassività [V]
E_M	Potenziale d'equilibrio [V]
E^0	Potenziale di reazione standard [V]
E_{in}	Energia incidente [J]
E_{out}	Energia uscente [J]
η	Potenziale dell'elettrodo
h	Costante di Plank [J s]
θ	Angolo di Bragg
I_{corr}	Corrente di corrosione [A]
i_{cp}	Densità di corrente di passivazione [A]
i_p	Densità di corrente passiva [A]
λ	Lunghezza d'onda [m]
M^{n+}	Ioni metallo
μ	Momento di dipolo [C m]
ν_0	Frequenza d'onda incidente [Hz]
BSE	Elettroni retro-diffusi
CCD	Rivelatore (Charge Couple Device)
d	Distanza interplanare
DPL	Strato denso di prodotti (Dense Product Layer)
EDS	Spettrometria a raggi X a Dispersione di Energia
I	Intensità di trasmissione dei raggi
M	Metallo
OS	Superficie Originale
S	Suolo
SC	Scorie
SE	Elettroni secondari

SEM	Microscopia a Scansione Elettronica
TM	Transformed Medium
XRD	Diffrattometria a raggi X
Z	Numero atomico
z	Numero di elettroni

Bibliografia

- [1] E. Acquaro, C. Finzi, *Tharros (Sardegna Archeologica. Guide e Itinerari, 5)*, Delfino Carlo editore, Sassari, 1987
- [2] P. Pedferri, *Engineering Materials Corrosion Science and Engineering*, editato da L. Lazzeri e M. Pedferri, Springer, 2018
- [3] G. Koch, *Cost of corrosion*, in Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission, Elsevier Inc., 2017
- [4] P. Bénézeth, J. L. Dandurand, J. C. Harrichoury, *Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25-250 °C)*, Chemical Geology, vol. 265, 2009
- [5] Branko Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*, Elsevier, 1st ed., 2015
- [6] D. Oxtoby, H.P. Gillis, L.J. Butler, *Principles of Modern Chemistry*, Cengage Learning, ed. 8, 2016
- [7] M. Saheb, D.Neff, P.Dillmann, H.Matthisen, E. Foy e L. Bellot-Gurlet, *Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts*, Material and Corrosion , 2009
- [8] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system*, Corrosion Science, Elsevier, vol. 47, Feb. 2005
- [9] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *Iron Oxides*, Wiley-VCH, 2003
- [10] M. Morcillo, J.M. González-Calbet, J.A. Jiménez, I. Díaz, J. Alcántara, B. Chico, A. Mazarío-Fernández, A. Gómez-Herrero, I. Llorente, D. de la Fuente, *Environmental conditions for akaganeite formation in marine atmosphere mild steel corrosion products and its characterization*, in Corrosion Science Section, vol. 71, n. 7, 2015
- [11] L. S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos, *The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite*, in Studies in Conservation, Taylor & Francis, vol.44, n.4, 1999
- [12] M. Stratmann, *The Atmospheric Corrosion of Iron etc The Atmospheric Corrosion of Iron-A Discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process: Invited Review*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [13] J. Monnier, L. Legrand, L. Bellot-Gurlet, E. Foy, S. Reguer, E. Rocca, P. Dillmann, D. Neff, F. Mirambet, S. Perrin, I. Guillot, *Study of archaeological artefacts to refine the model of iron long-term indoor atmospheric corrosion*, in Journal of Nuclear Materials, vol. 379, n. 1–3, Elsevier, 2008
- [14] D. Watkinson, M. B. Rimmer, F. Kergourlay, *Alkaline desalination techniques for archaeological iron*, in Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens, Woodhead Publishing Limited, 2013

- [15] T. W. Hänsch et al., *Confocal Raman Microscopy (Springer Series in Optical Sciences 158)*, Springer, New York, 2011
- [16] M. Aglietto, R. Bongiovanni, A. Mariani, *Caratterizzazione di materiali polimerici. Tecniche per polimeri in soluzione*, Edizioni Nuova Cultura, vol. 3., 2014
- [17] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, G. S. Patience, *Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD*, Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 98, no. 6. Wiley-Liss Inc., 2020.
- [18] M. Ermrich e D. Opper, *XRD for the analyst: getting acquainted with the principles*, PANalytical GmbH, 2011
- [19] A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning electron microscopy (SEM): a review, Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX*, Romania, 2018
- [20] J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 4th edizione, 2018
- [21] K. D. Vernon-Parry, *Scanning Electron Microscopy: an introduction*, Elvieser Science, vol. 13, 2000
- [22] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, and R. Bertholon, *Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms*, in Journal of Raman Spectroscopy, vol. 35, no. 9, Wiley-Liss Inc., 2004
- [23] L. Bellot-Gurlet., D. Neff, S. Reguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillmann, *Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media*, in Journal of Nano Research, Trans Tech Publications, vol. 8, 2009
- [24] S. Gialanella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, M. Montagna, *On the goethite to hematite phase transformation*, in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 102, 2010
- [25] E. Angelini, F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, and T. de Caro, *Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts*, in Corrosion of metallic heritage artefacts, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, and H. Matthiesen, Eds. Woodhead Publishing Limited, 2007

Appendice A

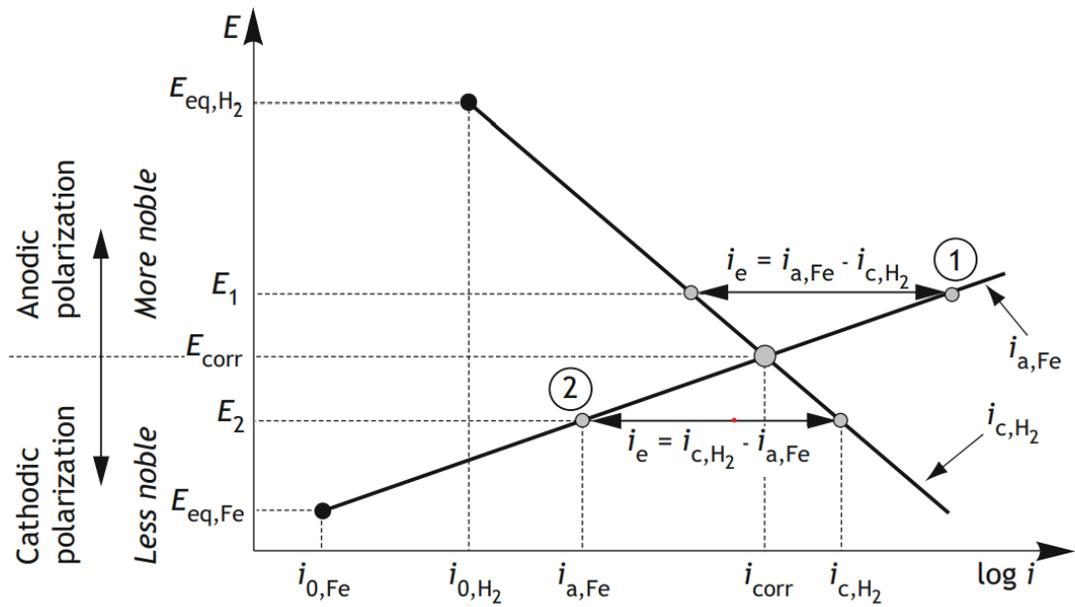


Figura A1 Grafico di Evans (potenziale-corrente) del ferro, in presenza di polarizzazione anodica o catodica come risultato dell'applicazione di una corrente esterna. Tratta da [2] con modifiche.