

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

**Caratterizzazione di patine di corrosione su
manufatti in bronzo**



Relatori

Prof.ssa Grassini Sabrina
Prof. Iannucci Leonardo

Candidato

Davide Bertolotti

Ottobre 2022

PREMESSA	II
1 INTRODUZIONE.....	1
1.1 CORROSIONE	2
1.1.1 <i>Corrosione del rame e delle sue leghe</i>	7
1.2 NEUTRON IMAGING.....	9
1.2.1 <i>Strumentazione del neutron imaging</i>	11
1.3 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	14
1.3.1 <i>Diffrattometro a raggi X</i>	14
1.3.2 <i>Spettrometro Raman</i>	15
1.3.3 <i>Microscopio a scansione elettronica</i>	16
1.3.4 <i>Spettrometro ad emissione ottica</i>	17
2 MATERIALI E METODI.....	19
2.1 PRODUZIONE DEI CAMPIONI	19
2.2 CARATTERIZZAZIONI DELLE LEGHE	20
2.2.1 <i>Spettroscopia ad emissione ottica</i>	20
2.2.2 <i>Metallografia</i>	20
2.3 PRODUZIONE DELLE PATINE	22
2.4 PATINE CON CLORURI.....	22
2.4.1 <i>Applicazione per immersione</i>	22
2.4.2 <i>Applicazione tramite pennello</i>	23
2.4.3 <i>Applicazione tramite pipetta</i>	24
2.5 PATINE CON SOLFATI.....	25
2.5.1 <i>Applicazione per immersione</i>	25
2.6 PATINE ELETTROCHIMICHE	26
2.7 PATINE SU CAMPIONI INTERRATI.....	27
2.8 CARATTERIZZAZIONE DELLE PATINE	28
2.8.1 <i>Spettroscopia Raman</i>	28
2.8.2 <i>Diffrattometria a raggi X</i>	29
2.8.3 <i>Microscopia a scansione elettronica (SEM)</i>	30
2.8.4 <i>Nutron imaging</i>	32
3 PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	33
3.1 ANALISI DELLE LEGHE	33
3.1.1 <i>Composizione chimica</i>	33
3.1.2 <i>Struttura del metallo</i>	41
3.2 ANALISI DELLE PATINE CON CLORURI	41
3.2.1 <i>Patine ottenute per immersione</i>	41
3.2.2 <i>Patine con applicazione tramite pennello</i>	44
3.2.3 <i>Patine con applicazione tramite pipetta</i>	47
3.3 ANALISI DELLE PATINE CON SOLFATI	50
3.3.1 <i>Patine ottenute per immersione</i>	50
3.4 ANALISI DELLE PATINE SUI CAMPIONI INTERRATI	53
3.5 ANALISI DELLE PATINE ELETTROCHIMICHE	55
3.6 ANALISI DELLO SPESSORE DELLE PATINE	56
3.7 NEUTRON IMAGING.....	59
4 CONCLUSIONI	61
BIBLIOGRAFIA	62
BIBLIOGRAFIA IMMAGINI	64
INDICE DELLE FIGURE	65
RINGRAZIAMENTI	68

Premessa

Il presente lavoro di tesi sperimentale si basa sulla produzione e sulla caratterizzazione di patine di corrosione su leghe di rame. In particolare sono stati prodotti una serie di campioni in leghe di rame con diverse composizioni; successivamente, una serie di campioni di riferimento sono stati sottoposti a trattamenti di invecchiamento artificiale al fine di far crescere una patina di corrosione avente composizione chimica e microstrutturale nota sulla superficie delle leghe metalliche; infine, i prodotti di corrosione sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico, morfologico e microstrutturale.

Questo studio, è stato condotto nell'ambito di un progetto di ricerca più ampio volto alla valutazione della possibile applicazione dell'imaging neutronico (*neutron imaging*) nello studio e nella caratterizzazione di bronzi d'interesse archeologico e storico-artistico. Infatti, i campioni prodotti, patinati e caratterizzati, sono stati inviati presso il LENA (Laboratorio Energia Nucleare Applicata) dell'Università di Pavia per le analisi con il *neutron imaging* e rianalizzate con tale tecnica. Ciò è estremamente importante in quanto per mettere a punto un sistema di analisi è importante tarare gli strumenti ed accertarsi che i risultati ottenuti siano esatti; perciò, è necessario conoscere l'esatta composizione e caratterizzazione dei campioni che si analizzano.

Il *neutron imaging* è una tecnica d'analisi non distruttiva che produce come risultato ultimo delle immagini, anche tridimensionali, su scala di grigi, con una colorazione che dipende dal coefficiente di attenuazione dell'elemento di cui è composto il campione analizzato. Queste immagini prendono il nome di tomografie e sono molto simili alle più comuni e note radiografie. Il principale vantaggio di utilizzare i neutroni al posto dei raggi X risiede nel modo in cui essi interagiscono con gli atomi del campione. Infatti, i raggi X interagiscono con la nuvola elettronica carica degli atomi e per questo motivo i loro coefficienti di attenuazione dipendono dal numero atomico dell'atomo investito dal fascio di radiazioni; con l'inevitabile conseguenza che elementi vicini sulla tavola periodica, come i metalli, aventi numero atomico molto simile, risultino pressoché indistinguibili. Invece, i neutroni, essendo privi di carica, interagiscono direttamente con il nucleo degli atomi investiti dal fascio neutronico; questo comporta notevoli vantaggi. Il principale vantaggio, però, è il fatto che in questo modo il coefficiente di attenuazione sia indipendente dal numero atomico e quindi si possano facilmente distinguere anche elementi vicini sulla tavola periodica come in particolare i metalli e gli elementi leggeri come l'idrogeno. Questa tecnica, tuttavia, presenta anche un notevole svantaggio: per generare un fascio di neutroni con energia sufficientemente elevata, necessaria per la nitidezza dell'immagine, si deve disporre di un reattore nucleare. Ciò comporta che la strumentazione sia particolarmente imponente e costosa oltre che, naturalmente, fissa; inoltre, si deve tenere in conto la severa legislazione in merito.

Per la produzione dei campioni si è utilizzato un forno tubolare all'interno della quale sono stati inseriti dei crogioli in allumina, rivestiti internamente di grafite, contenenti il materiale metallico da fondere. Così facendo si sono ottenuti dei lingotti cilindrici che sono stati successivamente sezionati e lucidati per ottenere i campioni finali. Tali campioni si presentano come dischi aventi un diametro di un paio di centimetri ed uno spessore di circa quattro millimetri. Ognuno dei campioni è stato successivamente analizzato mediante Spettroscopia ad Emissione Ottica al fine di determinare l'esatta composizione chimica. Inoltre, alcuni campioni sono stati sottoposti ad attacco metallografico per evidenziare la microstruttura della lega ed in particolare la forma, la dimensione e la disposizione dei grani.

Per quanto riguarda la produzione delle patine di corrosione artificiali si sono condotti diversi trattamenti superficiali che hanno portato alla produzione di quattro diverse tipologie di patine: patine a base di solfati, patine a base di cloruri, patine prodotte per via elettrochimica e patine prodotte su campioni interrati.

Le patine a base di solfati sono state prodotte mediante l'immersione dei campioni in una soluzione acquosa di solfato rameico. Il procedimento prevede cicli di immersione ed asciugatura con analisi intermedie per lo studio dell'evoluzione della formazione della patina. Le patine prodotte sono state successivamente analizzate mediante spettroscopia Raman, la quale permette di individuare gli ossidi presenti sul campione che compongono la patina. Per questa tipologia di campioni si è trovata

principalmente brochantite, la quale è responsabile della colorazione verde del campione; si è, inoltre, trovata della cuprite, la quale rappresenta il primo ossido che si forma durante la corrosione sopra il quale cresce poi la patina colorata. Inoltre, un campione d'esempio è stato analizzato mediante diffrazione a raggi X allo scopo di confermare le analisi Raman. Infine, un altro campione è stato analizzato mediante microscopia a scansione elettronica per ottenere delle immagini, su scala di grigi, della superficie della patina ad alta risoluzione ed elevato ingrandimento.

Le patine a base di cloruri sono state prodotte con l'applicazione di una soluzione acquosa di cloruro di ammonio. In questo caso la soluzione è stata applicata con tre diversi metodi: l'immersione, l'applicazione con una pipetta e l'applicazione con un pennello. Questi ultimi due metodi consentono di ottenere la patina più velocemente sfruttando l'ausilio di uno strumento per dosare la soluzione utilizzata e velocizzare le fasi di asciugatura. Anche in questo caso i campioni sono stati tutti analizzati mediante spettroscopia Raman e sono stati trovati diversi ossidi: sui campioni patinati per immersione si sono trovate prevalentemente atacamite e clinoatacamite; sui campioni patinati applicando la soluzione aggressiva sulla superficie metallica, invece, l'ossido principale è risultato essere la botallackite. Questi ossidi sono responsabili della caratteristica colorazione azzurra delle patine. Infine, un campione d'esempio è stato, anche in questo caso, analizzato mediante diffrazione a raggi X ed un altro mediante microscopia a scansione elettronica per i motivi di cui sopra.

Le patine elettrochimiche sono state prodotte per via elettrochimica in una soluzione acquosa di solfato di sodio. Per fare ciò si è costruita una cella elettrochimica con il campione come elettrodo di lavoro e si è applicata una differenza di potenziale costante per sedici ore. Tale procedura è servita al fine di ottenere una patina costituita interamente da cuprite. La patina è stata analizzata mediante spettroscopia Raman allo scopo di confermare la composizione della patina.

Le patine sui campioni nel terreno sono state prodotte interrando alcuni campioni in una specifica tipologia di terreno proveniente dal sito archeologico di Tharros, in Sardegna. Il terreno è stato poi regolarmente bagnato con acqua e sale in modo da simulare le piogge ed accelerare il processo di corrosione. I campioni vengono estratti una volta al mese ed analizzati mediante spettroscopia Raman per monitorare il progredire della corrosione. Le patine prodotte in questo modo sono quelle più simili ad un caso di corrosione reale e l'ossido principale trovato su di esse risulta essere la clinoatacamite. Alcuni campioni d'esempio sono stati sezionati ed osservati al microscopio a scansione elettronica allo scopo di valutare lo spessore delle diverse patine. Tale spessore risulta molto variabile e compreso tra i 5 ed i 100 μm .

I campioni sono stati preliminarmente analizzati mediante *neutron imaging* ottenendo così delle radiografie in cui si evidenzia il differente coefficiente di attenuazione dipendente sia dallo spessore che dalla composizione del provino. I risultati ottenuti sono stati confrontati con valori tabulati in letteratura risultando confrontabili.

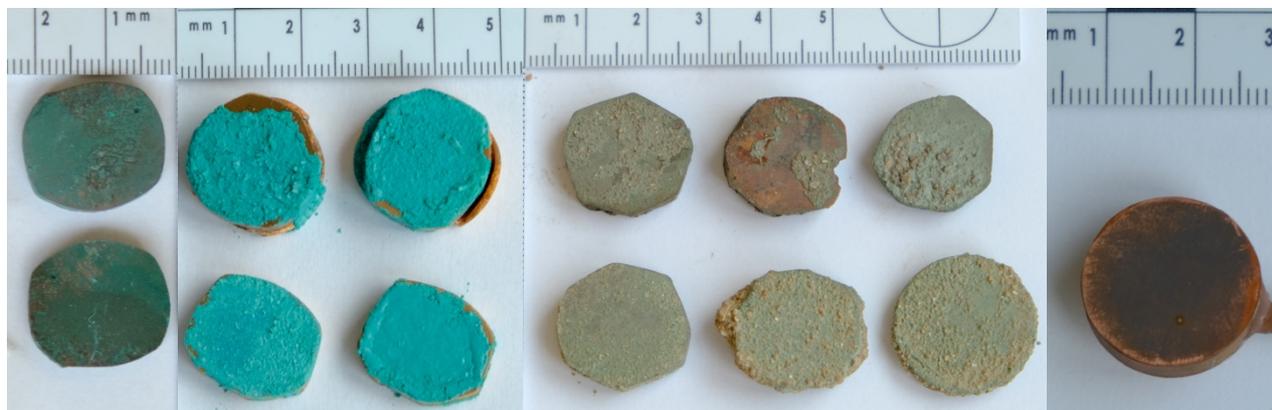


Figura 0.1: Immagini di alcuni campioni con le diverse tipologie di patine, da sinistra: patina a base di solfati, patina a base di cloruri, patina su campioni interrati e patina elettrochimica.

1 Introduzione

Questo lavoro di tesi sperimentale si basa sullo studio e sulla produzione di patine di corrosione artificiali. In particolare, sullo studio delle patine prodotte su campioni in bronzo, una lega metallica a base di rame e stagno. Il lavoro ha, inoltre, un duplice obiettivo: lo studio di un metodo di produzione efficace per ottenere le patine e la produzione di campioni patinati da analizzare al *neutron imaging*. Infatti, questo lavoro fa parte di un progetto nazionale: il NICHE (Neutron Imaging for Cultural Heritage) facente parte di CHNet (il network dei beni culturali dell'Istituto di Fisica Nucleare). Il progetto prevede lo studio e la messa a punto di un sistema per effettuare analisi di materiali mediante la tecnologia del *neutron imaging*.

La tecnologia del *neutron imaging* è molto sofisticata e richiede l'utilizzo di un reattore nucleare; tuttavia, essa consente di ottenere immagini dei campioni analizzati che prendono il nome di radiografie, o di immagini tridimensionali create come sovrapposizione di diverse radiografie che prendono il nome di tomografie, le quali risultano essere molto utili in ambito industriale e nel campo dei beni culturali. Ciò che rende utile la tecnica è come i diversi materiali, in particolare i metalli, reagiscono al fascio di neutroni. Infatti, sia il *neutron imaging* sia le radiografie a raggi X forniscono un'immagine dell'oggetto con una scala di grigi con una colorazione in base all'elemento chimico di cui sono formati i materiali che vengono analizzati. Nella comune radiografia a raggi X, però, gli elementi vicini sulla tavola periodica, risultano avere una colorazione quasi identica e non possono essere di fatto distinguibili. Il *neutron imaging*, invece, permette di avere immagini su scala di grigi nelle quali i colori di molti materiali vicini sulla tavola periodica, risultano nettamente diverse e distinguibili. Ciò, naturalmente, consente l'applicazione di questa tecnica per utilizzi molto simili alla radiografia ma in contesti e su oggetti diversi.

Lo sviluppo di questa tecnica diagnostica è molto avanzato, servono, dunque, dei campioni da analizzare per valutare le prestazioni delle apparecchiature e tararle. Cioè serve analizzare dei campioni che vengono presi come standard di riferimento le cui caratteristiche chimico-fisiche siano ben note e confrontare i risultati ottenuti dall'analisi con le caratteristiche effettive del campione. Per effettuare tale importante procedura, naturalmente, servono campioni standard di riferimento e serve dunque produrre dei campioni che rispettino le caratteristiche richieste e di cui siano ben note proprietà come: composizione chimica, morfologia della lega, tipologia di patina, spessore della patina, ecc. Il lavoro svolto è stato quindi proprio la produzione e la caratterizzazione di queste leghe e patine.

Per la parte di produzione di leghe e patine si è fatto ricorso a studi pregressi, presenti in letteratura, alle conoscenze acquisite durante il corso di studi, procedendo per via sperimentale. Per la caratterizzazione delle patine e delle leghe si è fatto affidamento, inoltre, su alcuni utili e sofisticati strumenti d'analisi a disposizione dell'ateneo.

Per lo svolgimento e la comprensione di tale lavoro di tesi sperimentale sono necessarie: nozioni di base sulla corrosione, in particolare per quanto riguarda la corrosione del rame e delle sue leghe; nozioni di base sulla tecnologia del *neutron imaging*; nozioni di base per quanto riguarda il funzionamento della strumentazione utilizzata.

1.1 Corrosione

La corrosione è un processo elettrochimico che coinvolge un anodo, il quale si ossida perdendo elettroni ed un catodo, il quale si riduce acquisendo elettroni. Il fenomeno della corrosione, ed il suo studio, sono estremamente importanti poiché essa è alla base di moltissimi problemi ed incidenti che si verificano in quasi tutti gli ambiti lavorativi. Infatti, la corrosione è responsabile di: incidenti aerei, collasso delle strutture, perdita di prodotti, rottura delle tubature, collasso degli impianti, ecc. Inoltre, il costo mondiale in termini economici della corrosione, dovuto sia alle perdite per incidenti sia alla semplice riparazione o sostituzione di molti componenti, si stima in centinaia di migliaia di miliardi di dollari. Questa stima è estremamente significativa nel mostrare l'urgenza e l'importanza dello studio di tale fenomeno.

La corrosione aggredisce i metalli poiché essi, nella forma in cui li si vede solitamente, sono strutture instabili generate con un elevato dispendio di energia. In molti casi, i metalli si trovano in un ambiente in cui possono reagire e donare i propri elettroni ossidandosi in una forma con un minor livello energetico. Questa tendenza della materia a tendere al suo stato a minor energia non è tipica solo dei metalli ma di ogni sostanza presente nell'universo ed è racchiusa nel secondo principio della termodinamica. Per quanto riguarda i metalli e la corrosione, il fenomeno può essere estremamente lento o estremamente rapido, inoltre è fortemente dipendente dal materiale stesso e dall'ambiente circostante. Infatti, la corrosione viene favorita dalla presenza di alcune sostanze tra cui: acqua (liquida o sotto forma di semplice umidità atmosferica), acidi e basi, alcuni oli ed alcuni microorganismi. Inoltre, la velocità e la tipologia di corrosione che aggredisce il metallo dipendono dalla natura dell'ambiente circostante: aria, acqua dolce, acqua marina, sottosuolo; infine, anche l'inquinamento può influire notevolmente sui meccanismi e sulla rapidità della corrosione.

Il fenomeno della corrosione è un fenomeno di natura elettrochimica ed il comportamento del metallo durante il processo di corrosione è molto simile al funzionamento di una pila. Dunque, sono necessari non solo un anodo, che ceda elettroni, ed un catodo, che riceva elettroni, ma anche un elettrolita. Nella quasi totalità dei casi l'elettrolita è l'acqua. Quando l'anodo si trova in ambiente acquoso perde elettroni e libera ioni positivi che si sciolgono in acqua chiudendo il circuito elettrico.

Dunque, possiamo distinguere due semireazioni: una anodica ed una catodica. La semireazione anodica genera elettroni e può essere descritta dalla seguente formula chimica:



La semireazione catodica, al contrario, consuma elettroni e può essere descritta dalla seguente formula chimica:



Per il principio di conservazione della carica elettrica, come in tutte le reazioni elettrochimiche e come nella classica pila, le cariche devono bilanciarsi ed allo stesso modo, quindi, anche le due semireazioni della corrosione sono legate dal bilanciamento delle cariche elettriche.

Affinché la reazione di corrosione avvenga è necessario che anodo e catodo siano in contatto elettrico, per garantire il trasferimento di elettroni, ma essi possono essere molto vicini o molto lontani nello spazio; possono far parte di un unico blocco metallico, far parte di due diversi blocchi metallici a contatto tra loro o addirittura due blocchi metallici separati; possono, infine, essere due tipologie di metallo diverse. È comunque importante considerare che, per avere una reazione di corrosione in cui le due semireazioni siano molto distanti, è necessario che la conducibilità elettrica della soluzione sia molto elevata. Questo avviene in acque salate, come l'acqua marina, ma non in acque dolci né, tantomeno, nel caso di corrosione atmosferica.

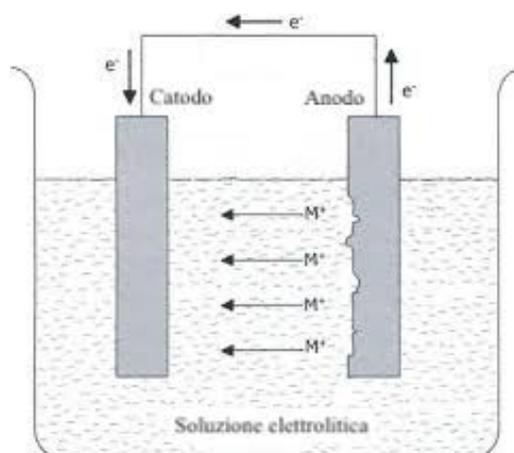


Figura 1.1: Schema rielaborato^[1] del processo di corrosione.

I fenomeni di corrosione, pur avendo lo stesso meccanismo di base, si possono presentare in diverse forme più o meno insidiose e pericolose. È possibile catalogare la corrosione in diversi modi; ad esempio, si possono distinguere svariate tipologie di corrosione ciascuna con le sue principali caratteristiche e racchiuderle in macrogruppi in base ad alcune di queste caratteristiche. Si deve, però, tenere conto che la corrosione spesso avviene secondo più tipologie in parallelo. Un metodo di catalogazione della corrosione prevede di distinguere tre macrogruppi: il primo gruppo racchiude i casi di corrosione che sono facilmente identificabili attraverso la sola ispezione visiva; il secondo gruppo racchiude i casi di corrosione che richiedono alcune osservazioni o valutazioni supplementari; il terzo gruppo racchiude i casi di corrosione che richiedono l'osservazione mediante microscopia.

Il primo gruppo comprende le seguenti tipologie di corrosione:

- Corrosione uniforme
- Corrosione per pitting (o vaiolatura)
- Corrosione interstiziale
- Corrosione galvanica
- Corrosione lamellare

Il secondo gruppo comprende le seguenti tipologie di corrosione:

- Corrosione per erosione
- Corrosione per cavitazione
- Corrosione per *fretting*
- Corrosione intergranulare

Il terzo gruppo comprende le seguenti tipologie di corrosione:

- Corrosione per esfoliazione
- Corrosione selettiva
- *Stress corrosion cracking*
- Corrosione per fatica

Tutte queste tipologie di corrosione sono estremamente importanti e nei diversi settori lavorativi possono portare a gravi incidenti ed a ingenti costi di manutenzione o riparazione. Tuttavia, lo studio di questi casi di corrosione esula dal presente studio e dunque vengono qui citati solo a titolo informativo. È utile, però, analizzare superficialmente i casi più significativi per comprendere l'importanza del fenomeno; tra essi troviamo: la corrosione uniforme, la corrosione per pitting, la corrosione interstiziale, la corrosione galvanica e lo *stress corrosion cracking*.

La corrosione uniforme è importante in quanto è la tipologia di corrosione più diffusa. Essa, infatti, è la classica corrosione che anche un individuo non esperto riesce facilmente ad individuare. Si presenta come un attacco corrosivo che si estende su tutta la superficie del materiale e porta ad un progressivo assottigliamento del materiale stesso fino alla rottura o alla completa corrosione del pezzo.

Tuttavia, grazie alla facilità con cui questo tipo di corrosione viene identificato, il pericolo di incidenti dovuto a questa tipologia di corrosione è minimo; al contrario, i costi dovuti alla sostituzione dei materiali possono essere anche molto elevati.



Figura 1.2: Esempio di corrosione uniforme di una tubatura.^[2]

La corrosione per pitting è importante poiché essa è la corrosione tipica che colpisce gli acciai. È meno nota della precedente e più insidiosa. Infatti, la corrosione per pitting si presenta come un piccolo foro nel metallo che, però, può scavare grosse cavità o fessure molto profonde nel materiale. Queste fessure non sono facilmente rilevabili esternamente e possono portare alla rottura catastrofica del manufatto con possibili cedimenti strutturali e grossi danni sia in termini economici sia per i possibili incidenti pericolosi.



Figura 1.3: Esempio di corrosione per pitting di una tubatura. La rottura di questa condotta avvenuta nel 1992 a Guadalajara, Messico, ha portato alla morte di più di 200 persone e danni per alcune decine di milioni di dollari.^[3]

La corrosione interstiziale è molto interessante per via di come si evolve, infatti, essa presenta molti dei punti chiave della reazione di corrosione che risultano molto utili per approfondire e comprendere il fenomeno della corrosione in generale. La corrosione parte da un interstizio dovuto alla geometria del sistema ed avviene in tre stadi. Durante il primo stadio il contenuto di ossigeno disciolto in acqua nell'interstizio è uguale al contenuto di ossigeno disciolto in acqua nel *bulk* della soluzione. Nel secondo stadio, poiché la normale corrosione uniforme che attacca tutto il materiale consuma ossigeno e poiché la geometria dell'interstizio impedisce il ricircolo di liquido, la quantità di ossigeno presente nell'interstizio cala velocemente. Il basso contenuto di ossigeno all'interno, in relazione al contenuto di ossigeno all'esterno, è responsabile del fatto che le reazioni di corrosione nell'interstizio diventino anodiche. Inoltre, nella corrosione è estremamente importante il rapporto tra la superficie

catodica e la superficie anodica. Infatti, poiché le cariche generate e consumate dalle due semireazioni si devono bilanciare, il quantitativo assoluto di elettroni messi in circolo deve essere lo stesso per cui se la superficie di metallo che deve fornire tali elettroni è elevata: il numero di elettroni per unità di superficie, cioè la densità di elettroni, da fornire sarà minore; viceversa se la superficie di metallo che deve fornire tali elettroni è ridotta: il numero di elettroni per unità di superficie da fornire sarà maggiore. Poiché la velocità di corrosione è correlata alla quantità di elettroni per unità di superficie e non al numero assoluto di elettroni messi in circolo, si evince che il rapporto tra la superficie catodica e la superficie anodica sia un parametro fondamentale. Nello specifico un basso rapporto superficie catodica/superficie anodica porta ad una corrosione molto lenta, viceversa un elevato rapporto superficie catodica/superficie anodica porta ad una corrosione molto rapida e potenzialmente pericolosa. Dunque, alla luce di ciò, si può notare facilmente come il rapporto tra la superficie anodica dell'interstizio, la cui superficie è molto ridotta, e la superficie catodica del resto del materiale, sia estremamente sfavorevole. Infine, vi è un terzo stadio nel quale gli ioni metallici, prodotti dalla semireazione anodica di corrosione all'interno dell'interstizio, idrolizzano liberando protoni e formando quindi prodotti di corrosione. Ciò ha molteplici effetti: la formazione di protoni rende acido il pH della soluzione con conseguente aumento dell'aggressività della soluzione stessa e della velocità di corrosione; l'accumulo di cariche positive nell'interstizio attrae ioni negativi, come i cloruri, che contribuiscono notevolmente a rendere più aggressiva la soluzione e aumentare la velocità della corrosione; inoltre i prodotti di corrosione hanno un volume maggiore degli ioni metallici e contribuiscono ad isolare ulteriormente l'interstizio rendendo questa reazione un processo autocatalitico.

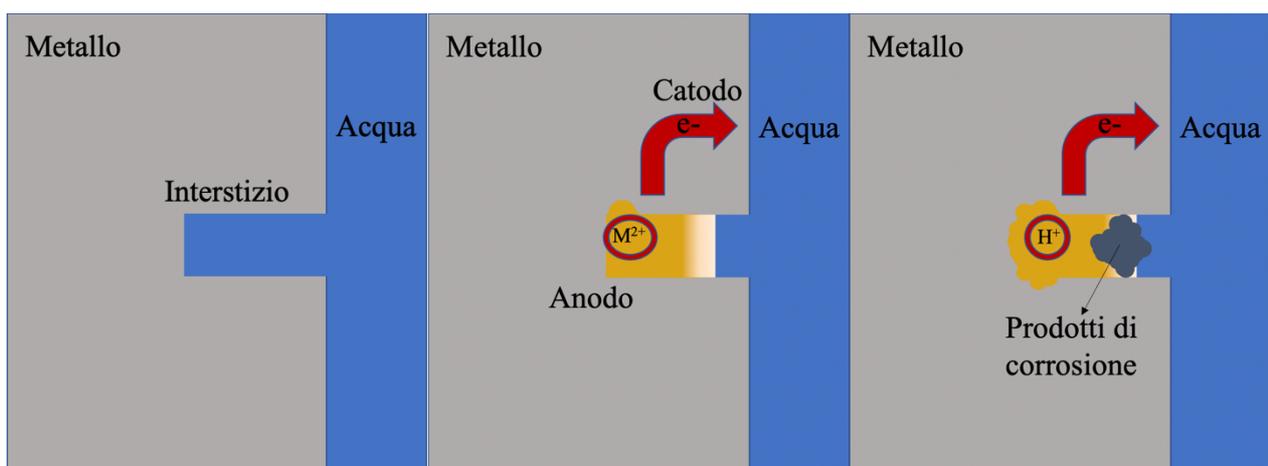


Figura 1.4: Schema del processo di corrosione interstiziale.

La corrosione galvanica è importante poiché è responsabile della corrosione e potenzialmente del cedimento di un materiale in tempi brevi. Questo tipo di corrosione è dovuta all'accoppiamento di materiali diversi. Poiché la corrosione è un processo elettrochimico con un anodo ed un catodo, se si accoppiano due materiali diversi, con diversa nobiltà, uno dei due diventerà l'anodo e l'altro il catodo. La tendenza di un materiale a diventare anodico dipende dal suo potenziale redox. Poiché i potenziali sono relativi, vengono scritte delle tabelle classificando i potenziali dei diversi materiali in relazione ad un potenziale standard di riferimento che in genere è quello dell'idrogeno. Definite le condizioni ambientali è possibile ordinare i materiali in base alla loro tendenza a ridursi (o ossidarsi); tale scala prende il nome di serie galvanica. Da questa serie si può vedere come il materiale avente la minor tendenza a ridursi sarà anodico e l'altro, più nobile, sarà catodico. Inoltre, se i materiali sono molto lontani sulla serie galvanica e dunque hanno un potenziale redox molto diverso, la reazione di corrosione sarà molto più rapida perché circolerà una corrente più elevata che coinvolgerà un quantitativo più elevato di elettroni. Dunque, la corrosione galvanica si verifica quando si mettono in collegamento elettrico materiali con diversa nobiltà e porta ad una corrosione più rapida del materiale anodico di quanto quest'ultimo farebbe se fosse da solo. Questo fenomeno è estremamente importante

perché spesso vengono utilizzati materiali diversi, anche per motivi economici, ma si rischia di avere una corrosione più rapida portando così i costi a crescere invece che diminuire. Infine, anche in questo caso il rapporto tra la superficie catodica e quella anodica è di fondamentale importanza.



Figura 1.5: Esempio di corrosione galvanica di tubature dovuta all'utilizzo di materiali diversi, più nobili e resistenti, per le valvole.^[4]

Lo *stress corrosion cracking*, infine, è molto importante in quanto è un delle tipologie di corrosione più pericolose ed insidiose e spesso porta a incidenti catastrofici come crolli strutturali di edifici o incidenti aerei. Infatti, quando i manufatti metallici con funzioni strutturali vengono progettati si effettua una verifica di una prova a tensione. Cioè si valuta la tensione sopportabile dal metallo prima che esso si rompa con conseguenze potenzialmente catastrofiche. Il problema dello *stress corrosion cracking* è che la corrosione abbassa il limite di tensione sopportabile dal materiale con conseguenti crolli anche con tensioni minori di quelle a cui il materiale sarebbe nominalmente resistente. La rottura si presenta come una cricca che può essere sia transgranulare che intergranulare. Inoltre, lo *stress corrosion cracking* colpisce prevalentemente i metalli in lega come gli acciai di cui sono spesso costituite le componenti strutturali. Naturalmente, come per tutte le corrosioni, un ambiente più aggressivo causa una corrosione maggiore e più rapida e dunque favorisce il fenomeno dello *stress corrosion cracking*.



Figura 1.6: Esempio di linea di frattura dovuta a *stress corrosion cracking*.^[5]

Si nota, quindi, come la corrosione sia un fenomeno molto insidioso e che, agendo in tutti i settori nei quali si impiegano i metalli, riguarda qualsiasi ambito industriale. Dunque, lo studio di tale fenomeno è di estrema importanza. Infatti, esistono molti modi per rallentare e monitorare la corrosione per prevenire il verificarsi di scenari incidentali anche fatali e in generale per ridurre notevolmente i costi; esistono, addirittura, delle tecniche che sfruttano la corrosione per migliorare la resistenza di un materiale: è il caso della passivazione.

1.1.1 Corrosione del rame e delle sue leghe

La corrosione del rame, in atmosfera, è uno di quei rari casi in cui il fenomeno di corrosione spesso risulta essere un effetto desiderato con un apporto positivo. Infatti, il rame, pur potendo formare in relazione all'ambiente diversi ossidi e prodotti di corrosione, in atmosfera si corrode dando origine alla formazione di acetato di rame. L'acetato di rame si forma per via della prolungata esposizione del metallo all'atmosfera e a cicli di bagnatura ed asciugatura dovuti alle piogge o alla semplice umidità presente nell'aria. Il risultato è la formazione di una patina protettiva. La formazione di tale patina è dovuta al fatto che alcuni dei prodotti di corrosione sono insolubili in acqua e, quindi, cristallizzano sul metallo. Essi cristallizzano mantenendo lo stesso reticolo cristallino del substrato metallico; perciò, restano adesi al metallo e formano uno strato protettivo che previene ulteriori attacchi corrosivi. Questo strato corrosivo prende il nome di film di passivazione. Un secondo beneficio della patina di corrosione del rame è il particolare effetto estetico. Infatti, si formano ossidi come la malachite e l'azzurrite che, grazie alle loro caratteristiche colorazioni verde e azzurra, rendono la patina di corrosione visivamente gradevole. Perciò il rame viene utilizzato anche per la costruzione di monumenti come statue o tetti di edifici storici. Il monumento in rame più famoso con la caratteristica colorazione dovuta alla patina di corrosione è la Statua della Libertà di New York.

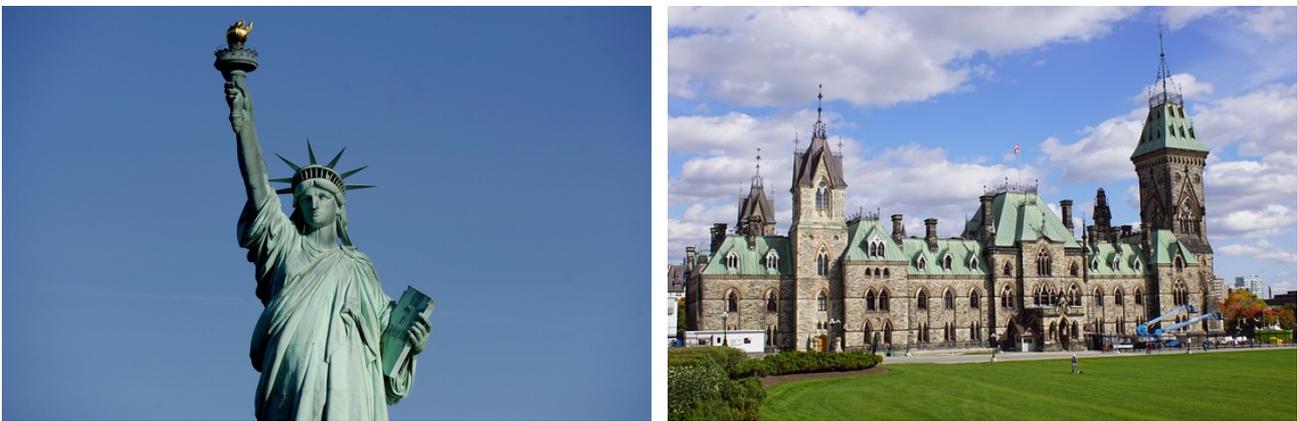


Figura 1.7: Esempi di corrosione positiva del rame. Statua della Libertà, New York.^[67] Parlamento canadese, Ottawa.^[77]

Le leghe di rame più diffuse fin dall'antichità, nonché oggetto di studio della presente tesi sperimentale, sono il bronzo e l'ottone. Si definisce bronzo una lega a base di rame e stagno costituita per almeno il 70% da rame. Invece, si definisce ottone una lega di rame e zinco. In entrambe le leghe, talvolta, possono essere presenti altri elementi chimici. Essi possono essere aggiunti per migliorare alcune specifiche caratteristiche della lega stessa; ad esempio: l'aggiunta di piombo al bronzo migliora sia le proprietà meccaniche, come la resistenza a frizione, sia la resistenza a corrosione. La corrosione del bronzo avviene con la formazione di diversi ossidi e altri composti con composizione chimica variabile in dipendenza dell'ambiente circostante. Tuttavia, spesso la corrosione procede con la formazione prima di uno strato di ossido di rame, in genere cuprite $[\text{Cu}_2\text{O}]$. Successivamente si verifica la formazione al di sopra della cuprite, la quale è caratterizzata da una colorazione scura quasi nera, di ossidi e prodotti di corrosione più complessi i quali sono responsabili della tipica colorazione verde e azzurra delle patine di corrosione del bronzo. Ossidi e altri prodotti di corrosione tipici del bronzo che sono stati spesso riscontrati durante il lavoro in laboratorio sono stati: la brochantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, la botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, l'atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e la clinoatacamite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$. La brochantite è un solfuro di rame che si presenta spesso in forma di patina sul rame metallico ed è il minerale responsabile della classica colorazione verde. Gli altri prodotti di corrosione, invece, sono dei cloruri di rame e si formano come patine sul metallo in ambienti ricchi di cloruri. Essi sono prodotti di corrosione con colorazione variabile dal verde al blu e sono responsabili della colorazione azzurra tipica di molti campioni patinati prodotti in laboratorio nel corso dello svolgimento di questo studio. Di seguito vengono riportate alcune immagini, a titolo d'esempio, delle patine artificiali di corrosione del bronzo che sono state prodotte in laboratorio. In

queste immagini si possono, infatti, apprezzare le caratteristiche colorazioni dovute ai diversi ossidi che le compongono.

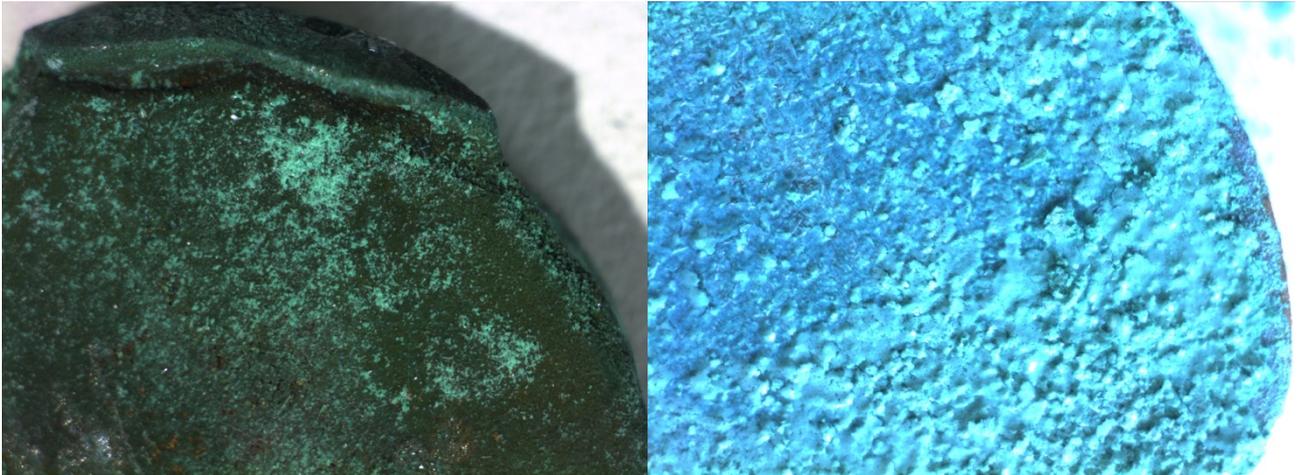


Figura 1.8: Esempio di colorazioni caratteristiche delle patine di corrosione del bronzo.

Infine, le leghe a base di rame sono soggette alla corrosione selettiva, anche nota come *dealloying*. Questa tipologia di corrosione aggredisce esclusivamente gli elementi in lega e si presenta come la rimozione selettiva, appunto, di uno degli elementi della lega stessa. Uno degli esempi più comuni è, proprio, la dezincificazione degli ottoni. Il risultato è che lo zinco abbandona la lega lasciando solo una matrice porosa e fragile di rame e formando una polvere bianca, composta da ossidi di zinco, sul manufatto. Tale processo corrosivo aggredisce prevalentemente gli ottoni a basso contenuto di zinco.

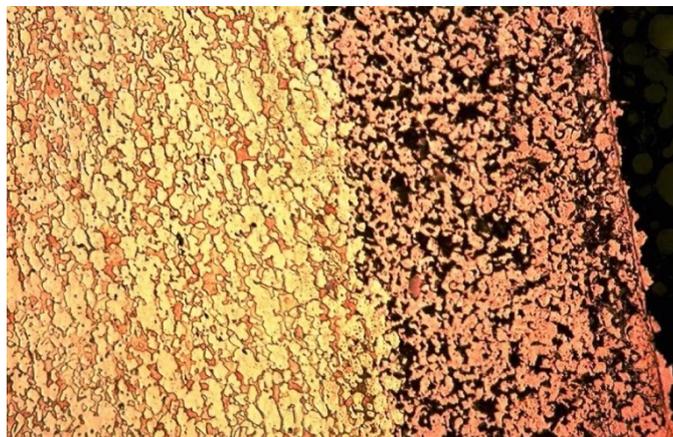


Figura 1.9: Esempio di dezincificazione dell'ottone.^[8]

1.2 Neutron imaging

Il *neutron imaging* è una tecnica non distruttiva di analisi. Essa consente di osservare la struttura interna degli oggetti studiati. I risultati di tale tecnica si presentano in modo simile a quelli della più nota radiografia effettuata con i raggi X. Un primo vantaggio dell'utilizzo dei neutroni risiede nell'elevata profondità di penetrazione del fascio di neutroni all'interno dei materiali analizzati; il vantaggio principale, però, è la possibilità con questa tecnica analitica di distinguere elementi anche molto simili e vicini sulla tavola periodica. Mentre il principale svantaggio consiste nella necessità di avere una fonte di neutroni, la quale porta con sé un notevole quantitativo di problematiche e difficoltà. Questa analisi risulta comunque utile in svariati settori industriali e nell'archeologia, essendo un'analisi non distruttiva che permette di studiare a fondo reperti metallici.

Storicamente la possibilità di utilizzare i neutroni per produrre delle radiografie, emerse subito dopo la scoperta stessa del neutrone effettuata da Chadwick nel 1932. Già nel 1935, in Germania, gli scienziati Kallman e Kuhn utilizzarono dei neutroni, prodotti da un acceleratore, per ottenere delle immagini simili alle radiografie. Tuttavia, per via della debolezza del fascio la qualità delle immagini era estremamente scarsa. Per via della complessità delle apparecchiature richieste da questa analisi la tecnica non venne quindi sfruttata; anche se nel 1946 alcuni esperimenti ne dimostrarono chiaramente le potenzialità.

Successivamente, nel 1956, gli scienziati Thewlis e Derbyshire utilizzarono per la prima volta un reattore nucleare come sorgente per il *neutron imaging*. Questo perché durante la Seconda guerra mondiale e nei decenni successivi la tecnologia dei reattori nucleari ebbe un notevole sviluppo e consentì di aumentare l'intensità dei flussi di neutroni di molti ordini di grandezza.

Dunque, la scoperta dell'imaging neutronico risale a quasi un secolo fa; tuttavia, essa è stata riconosciuta e studiata come metodo all'avanguardia di analisi non distruttiva solo recentemente.

L'imaging del contrasto di assorbimento è basato sulla registrazione dell'attenuazione di intensità di un fascio di neutroni trasmesso attraverso il campione. I coefficienti di attenuazione di tale fascio neutronico dipendono dal materiale ed in particolare dai processi specifici di interazione con la radiazione utilizzata come: l'assorbimento e la diffusione. Nella convenzionale radiografia l'attenuazione del fascio incidente può essere descritta dalla seguente funzione esponenziale:

$$I = I_0 \exp(-\Sigma d)$$

dove I e I_0 sono le intensità del fascio incidente e del fascio trasmesso attraverso il campione, d è lo spessore del campione e Σ è il coefficiente di attenuazione lineare.

I raggi X interagiscono con la distribuzione di carica presente nel guscio di elettroni degli atomi del campione. Di conseguenza, i coefficienti di attenuazione dei raggi X dipendono strettamente dal numero atomico degli elementi analizzati ed in particolare aumentano all'aumentare di quest'ultimo. Con l'inevitabile conseguenza che atomi vicini sulla tavola periodica abbiano coefficienti di attenuazione molto simili. I neutroni, invece, interagiscono con il nucleo degli atomi. Nello specifico, la probabilità che i neutroni interagiscano con il nucleo degli atomi del campione dipende dalla sezione d'urto totale. La sezione d'urto di un neutrone si può considerare come la probabilità di interazione tra un neutrone incidente ed un nucleo bersaglio. La sezione d'urto totale si può quindi considerare come somma delle sezioni d'urto di tutti i neutroni, quelli di *scattering* e quelli di assorbimento. La relazione di dipendenza del coefficiente di attenuazione di un determinato elemento dalla sezione d'urto totale è dunque la seguente:

$$\Sigma = \frac{N_a \rho}{P.A.} \sigma_t$$

dove N_a è il numero di Avogadro, ρ è la densità dell'elemento, $P.A.$ è il peso atomico dell'elemento e σ_t è la sezione d'urto totale. Si nota come, dunque, il coefficiente di attenuazione degli elementi, in questo caso, non dipende dal numero atomico dell'elemento. Di conseguenza, per i neutroni, la

risposta di attenuazione degli elementi anch'essa non mostra tale dipendenza. Il che consente di distinguere elementi vicini sulla tavola periodica ed in particolare tra i metalli.

Inoltre, poiché il fascio di neutroni interagisce con il nucleo degli atomi, il coefficiente di attenuazione dei neutroni dipende anche dalla composizione isotopica del campione. Dunque, la tecnica è in grado di distinguere tra due diversi isotopi.

Al fine dell'*imaging* il fascio di neutroni viene moderato al fine di ottenere un'energia dell'ordine dei meV, tipica dei neutroni termici; l'energia dei raggi X, invece, è più alta, dell'ordine delle decine o centinaia di keV.

Dal confronto tra i coefficienti di attenuazione di raggi X e dei neutroni si possono trarre le seguenti conclusioni:

- I neutroni sono molto sensibili ad alcuni elementi leggeri in particolare come l'idrogeno, in litio e il boro, elementi per i quali i raggi X non forniscono un buon contrasto, per via del basso e simile numero atomico.
- Come già discusso, la distribuzione di coefficienti di attenuazione dei neutroni non dipende dal numero atomico a differenza dei raggi X.
- I neutroni penetrano facilmente la materia anche in spessi strati di metalli pesanti dove i raggi X non si riescono ad utilizzare.
- I neutroni, a differenza dei raggi X, interagendo con il nucleo riescono a distinguere i diversi isotopi.

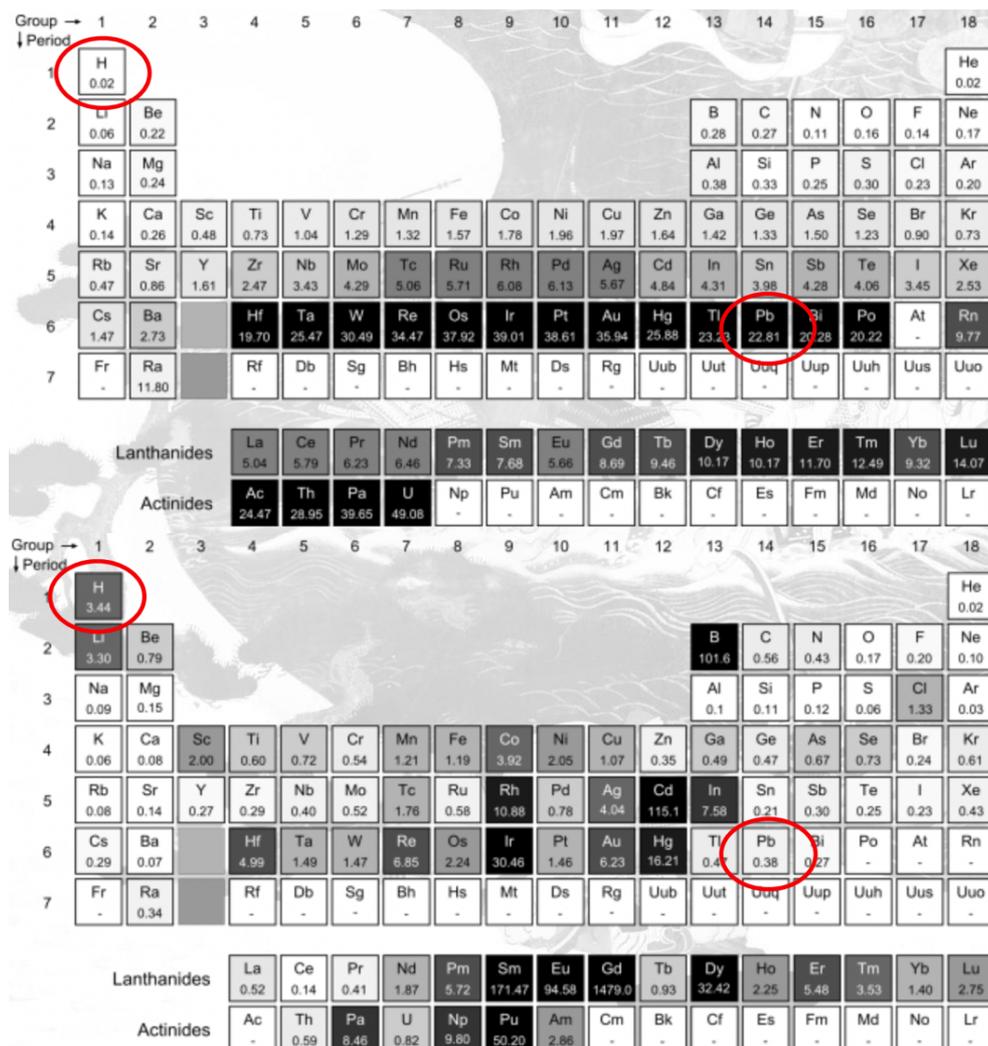


Figura 1.10: Confronto tra la colorazione tipica degli elementi in una radiografia ai raggi X (sopra) e in una radiografia al neutron imaging (sotto).

Il risultato di un'analisi con il *neutron imaging* è lo studio e la caratterizzazione di un campione mediante l'elaborazione dell'immagine, o della serie di immagini nel caso di un'analisi tomografica.

1.2.1 Strumentazione del neutron imaging

Uno dei parametri fondamentali è la risoluzione spaziale che si deve raggiungere. Per tale scopo si utilizza un fascio di elettroni ben definito, che proviene da una sorgente, per illuminare gli oggetti ed ottenere su uno schermo rivelatore bidimensionale delle immagini. La figura 2.11 mostra un esempio di *setup* utilizzato per effettuare il *neutron imaging*.

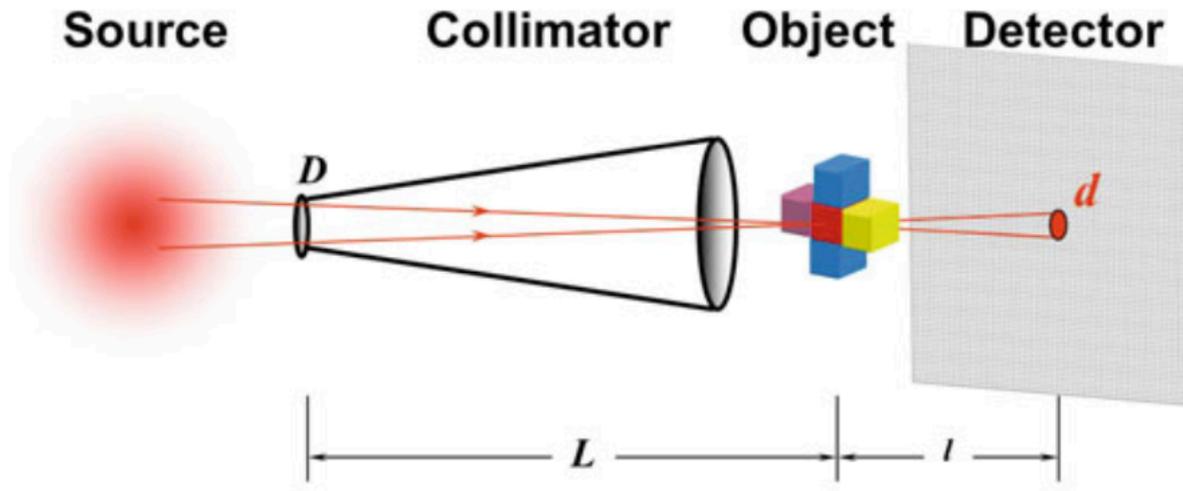


Figura 1.11: Schema rielaborato del funzionamento del neutron imaging.^[97]

Al fine di ottenere un fascio di elettroni con sufficiente intensità servono strutture su larga scala che quindi sono strutture fisse circondate da un'infrastruttura apposita. Le dimensioni elevate della struttura si devono, principalmente, alla massiccia schermatura necessaria per la protezione dalle radiazioni. Per una sorgente di radiazioni, infatti, ci sono svariati requisiti legislativi da rispettare legati sia alla protezione personale degli operatori che alla schermatura della struttura stessa.

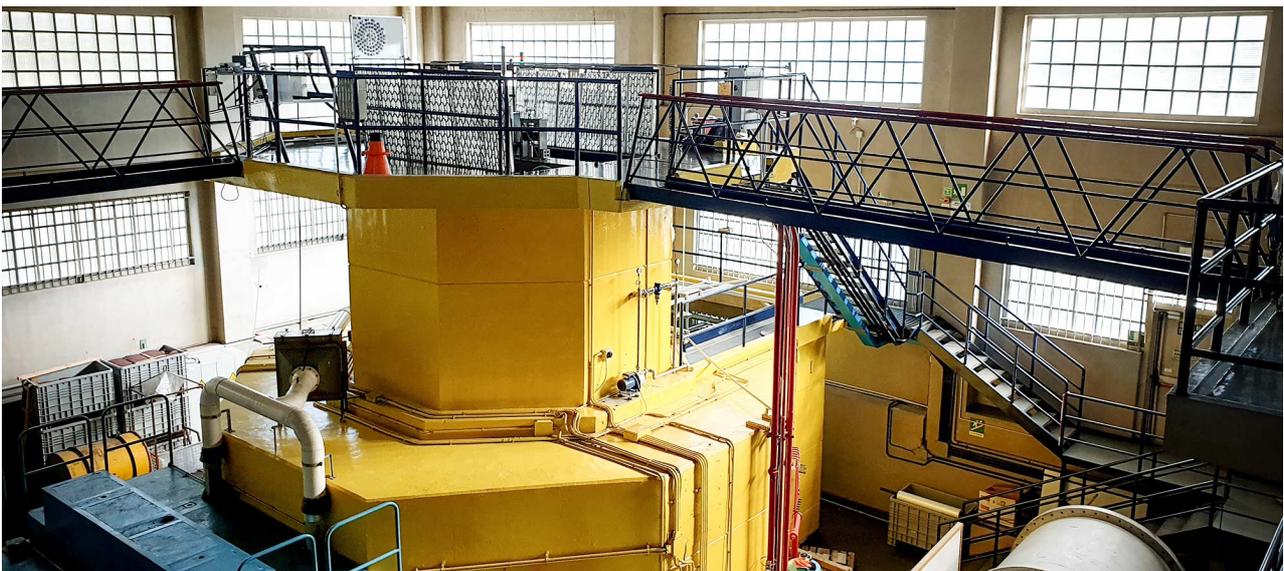


Figura 1.12: Fotografia del reattore per il neutron imaging e della sua infrastruttura relativa nell'impianto di Pavia.^[107]

Il fascio di neutroni liberi può essere prodotto in diversi modi: mediante reattori nucleari con reazioni di fissione; nelle sorgenti di spallazione con bombardamento di particelle o nel processo di spallazione indotta; nei generatori di neutroni mediante reazioni di fusione o nelle sorgenti radioattive con emissione di fotoneutroni. L'energia dei neutroni ottenuta è generalmente molto alta e dipende dalla reazione con cui i neutroni sono stati ottenuti. Per ottenere neutroni a energie inferiori servono dunque processi di moderazione in cui la velocità, e dunque l'energia, dei neutroni viene ridotta mediante collisioni elastiche con i nuclei del materiale moderatore.

Oltre all'energia dei neutroni è di fondamentale importanza, per ottenere un'opportuna risoluzione, la distanza tra il campione ed il rivelatore; inoltre bisogna sempre considerare che in un'analisi tomografica il campione ruota e quindi le distanze variano.

Il processo di rilevamento dei neutroni non può avvenire mediante ionizzazione diretta perché i neutroni sono particelle prive di carica. Dunque, esso avviene attraverso reazioni nucleari, basate sull'assorbimento, sulla dispersione o sulla fissione nucleare.

I rivelatori primari nel *neutron imaging* si basano su strati di materiali sensibili ai neutroni, come il litio, incorporati all'interno di un materiale di eccitazione e sono posti perpendicolarmente al fascio. Vengono utilizzati, inoltre, rivelatori composti da telecamere CCD (*Charge Coupled Device*) specializzate per la tomografia neutronica. A causa dell'elevata sensibilità alla luce delle telecamere CCD si rende necessaria una copertura ermetica attorno a tutti i componenti del sistema di rilevamento. La telecamera è accoppiata otticamente tramite uno specchio a 45° ed una lente. Il tempo di esposizione per ogni acquisizione varia da pochi secondi ad alcuni minuti in base alla prestazione del rivelatore, all'energia dei neutroni ed alla risoluzione desiderata. Dunque, il tempo per ottenere una tomografia completa è di diverse ore.

In conclusione, il *neutron imaging* è una tecnica non distruttiva la quale fornisce informazioni importanti sulla materia analizzata ed in particolare un'immagine tomografica simile alla più comune radiografia. Di seguito viene riportato il confronto tra alcune radiografie ed alcune tomografie dello stesso oggetto.

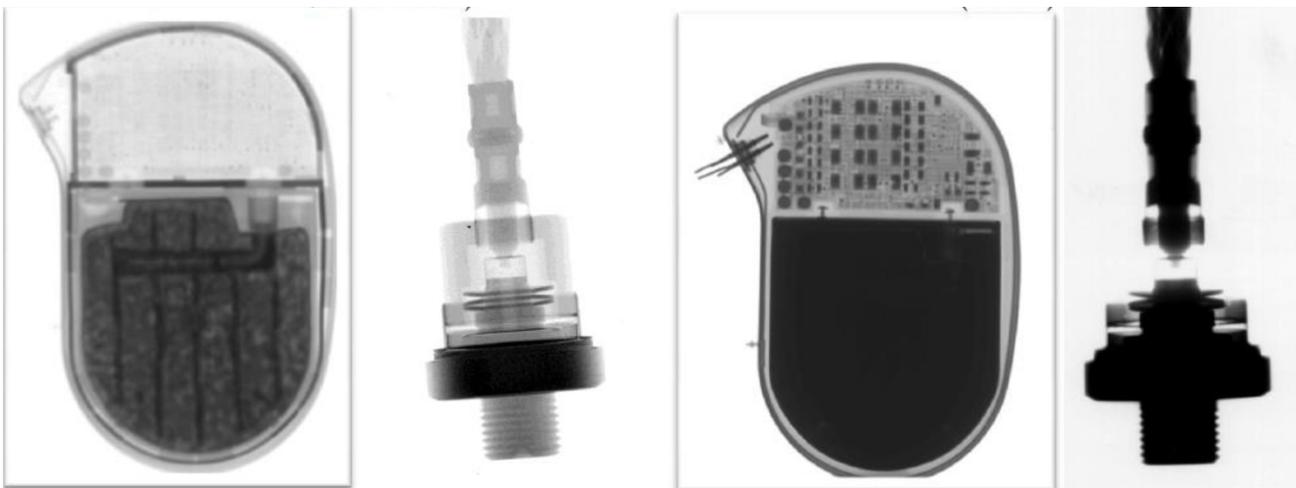


Figura 1.13: Confronto tra immagini di vari oggetti acquisite utilizzando il *neutron imaging* (a sinistra) e i raggi X (a destra).

Infine, vengono riportate due immagini di una macchina fotografica, le quali mostrano in modo evidente la differenza tra una radiografia a raggi X ed una tomografia ottenuta mediante la tecnologia del *neutron imaging*. Da tali immagini si può apprezzare quanto argomentato in precedenza riguardo all'indipendenza dei coefficienti di attenuazione dal numero atomico; infatti, la prima immagine, acquisita con i raggi X, risulta essere molto meno nitida della seconda, acquisita con il *neutron imaging*.^{[1] [2]}

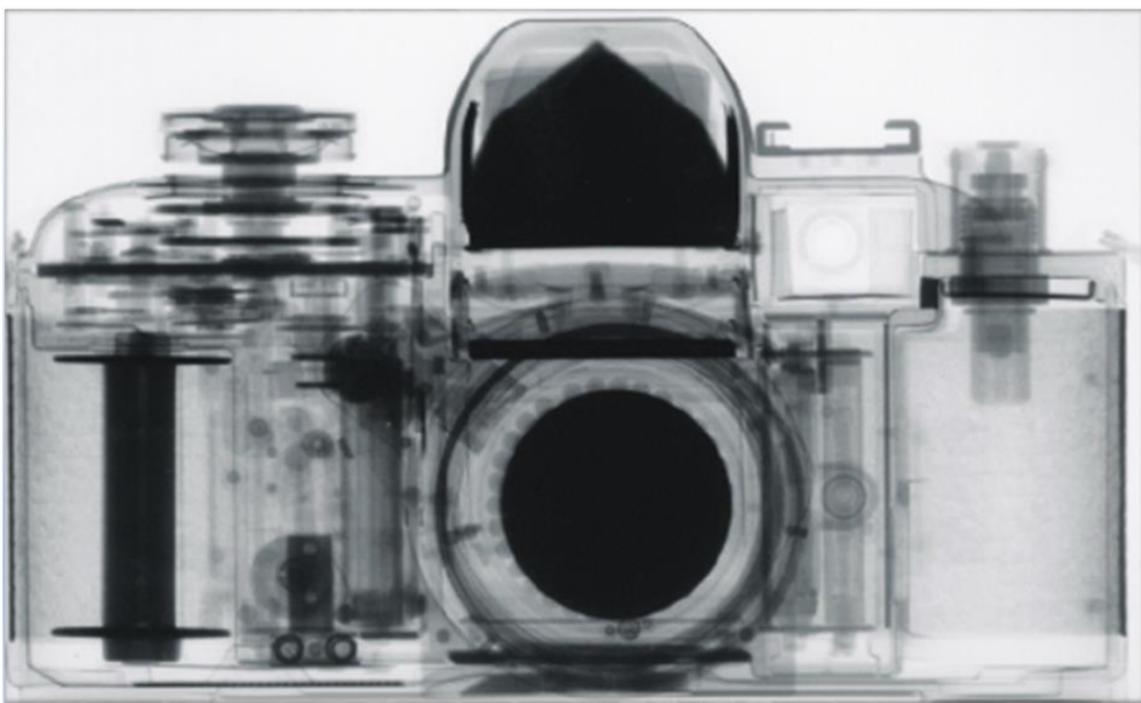


Figura 1.14: Confronto tra l'immagine di una macchina fotografica acquisita con la tecnologia del neutron imaging (sopra) e l'immagine della stessa macchina fotografica acquisita mediante la più comune tecnologia a raggi X.

1.3 Strumentazione utilizzata

Per lo svolgimento dell'attività di laboratorio sono state utilizzate diverse tecniche analitiche al fine di caratterizzare e studiare in modo approfondito i campioni presi in esame. In questo paragrafo vengono descritti brevemente gli strumenti utilizzati per le analisi quali il diffrattometro a raggi X, lo spettrometro Raman, il microscopio a scansione elettronica e, infine, lo spettrometro ad emissione ottica.

1.3.1 Diffrattometro a raggi X

La diffrattometria a raggi X è una tecnica analitica molto utilizzata per la caratterizzazione di materiali che presentano un reticolo cristallino al loro interno. L'interferenza costruttiva di un fascio monocromatico di raggi X emessi ad angoli specifici genera dei picchi di diffrazione; l'intensità del picco è determinata dalla distribuzione degli atomi nel reticolo cristallino. Perciò il modello di diffrazione dei raggi X consente di determinare il materiale del campione che viene analizzato.

La tecnica si basa sulla scoperta risalente al 1912 di Max von Laue per la quale le sostanze cristalline agiscono come reticoli di diffrazione per raggi X con lunghezza d'onda simile alla spaziatura dei piani del cristallo. Questi raggi vengono generati da un tubo a raggi catodici, filtrati per generare un fascio monocromatico, collimati e diretti attraverso il campione. L'interazione dei raggi incidenti produce un raggio diffratto ed una interferenza costruttiva quando viene soddisfatta la legge di Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$ in cui n è numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio, d è la spaziatura dei piani cristallini, θ è l'angolo di diffrazione. I raggi diffratti vengono quindi rilevati e contati, scansionando il campione con diverse angolazioni si raggiungono tutte le possibili direzioni di diffrazione del reticolo.

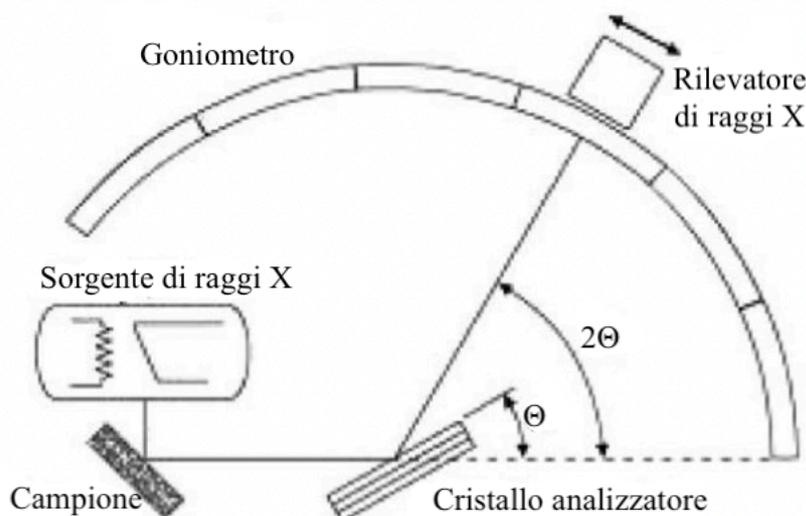


Figura 1.15: Schema rielaborato di un diffrattometro a raggi X.^[11]

I diffrattometri a raggi x sono costituiti da tre elementi fondamentali: una sorgente di raggi X, un portacampione ed un rivelatore di raggi X. La sorgente è costituita da un tubo a raggi catodici in cui si producono elettroni scaldando un filamento metallico li si accelera applicando una differenza di potenziale, bombardando così il campione con gli elettroni. Quando gli elettroni hanno energia sufficiente a rimuovere gli elettroni dal guscio interno degli atomi del materiale bersaglio, si genera uno spettro caratteristico di raggi X. Poiché la lunghezza d'onda deve essere della dimensione caratteristica del cristallo è necessario rendere il fascio monocromatico tramite un filtraggio con lamine o monocromi di cristallo. Dopodiché i raggi vengono collimati e diretti sul campione. Il campione ed il rivelatore ruotano e l'intensità dei raggi riflessi viene registrata; quando la geometria dei raggi incidenti soddisfa la legge di Bragg si crea un'interferenza costruttiva e si genera un picco

d'intensità. Questo segnale viene rilevato da un apposito rilevatore, processato ed inviato ad un computer.

Il diffrattometro a raggi X è costruito con una geometria (schematizzata in figura 2.15) tale per cui il campione ruota nel percorso del fascio di raggi X con un angolo θ , mentre il rilevatore ruota con un angolo pari a 2θ ; lo strumento utilizzato per la rotazione e il mantenimento dell'angolo prende il nome di goniometro.

Come tutte le tecniche d'analisi anche l'XRD presenta vantaggi e svantaggi. I principali punti di forza di questa tecnologia sono: la velocità dell'analisi, la precisione e l'inequivocabilità dei risultati, la semplicità dell'interpretazione dei risultati, la preparazione semplice del campione. Le principali limitazioni, invece, sono: la necessità di avere dei file di riferimento con cui confrontare i propri dati, il campione deve essere omogeneo e macinato in una polvere (con dimensioni ottimali tra 1 e 5 μm) per ottenere i risultati migliori possibili, per materiali misti vi è un limite di rilevabilità intorno al 2%. Grazie ai suoi vantaggi, che superano di gran lunga gli svantaggi, questa tecnologia viene comunemente utilizzata in molti ambiti, tra cui il settore farmaceutico, la scienza forense, la microelettronica, la geologia e lo studio della corrosione. [3]

1.3.2 Spettrometro Raman

Questa tecnologia si basa sulla scoperta, effettuata dagli scienziati Raman e Krishnan nel 1928, di un nuovo tipo di radiazione secondaria che prende il nome di *scattering Raman*. Lo *scattering Raman* è un'interazione anelastica tra la luce e le molecole; infatti, quando la luce interagisce con una molecola, può essere eccitata in uno stato vibrazionale più elevato. A causa di queste interazioni tra luce e materia, una piccola quantità di energia viene trasferita o rimossa dalla molecola stessa, la luce diffusa risultante, quindi, viene spostata verso il rosso, in questo caso prende il nome di *stokes*, o verso il blu, in questo caso prende il nome di *anti-stokes*. Tale spostamento, che prende il nome di *Raman shift*, contiene informazioni sullo stato vibrazionale delle molecole. Queste informazioni sono caratteristiche ed univoche e pertanto consentono di distinguere le diverse tipologie di materiale analizzato.

Nel corso del tempo gli strumenti che utilizzano questa tecnologia si sono evoluti ed affermati; anche per via dei progressi scientifici effettuati nei campi della fotonica e dell'elettronica, nonché per via della vasta gamma di possibili applicazioni della tecnica di analisi. Infatti, la spettroscopia Raman si è rivelata uno strumento utile in moltissimi campi di studio, tra cui: il settore farmaceutico, gli studi biomedici, il controllo di processo, l'ingegneria dei materiali, le scienze ambientali, le scienze forensi e l'archeologia. Inoltre, la spettroscopia Raman presenta un'elevata versatilità analitica che consente di applicarla per lo studio di materiali solidi, semisolidi, trasparenti, opachi, traslucidi, colorati, soluzioni e sospensioni.

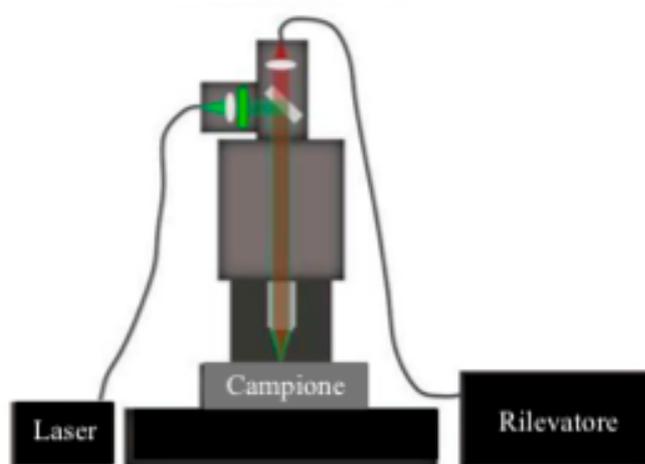


Figura 1.16: Schema rielaborato di uno spettrometro Raman. [120]

Gli spettrometri Raman oggi sono composti da una sorgente di luce laser, un'ottica di focalizzazione ed uno spettrografo composto da un elemento disperdente ed un rivelatore. Le diverse sorgenti laser che si possono utilizzare servono a generare il fascio luminoso. Il fascio luminoso più comune è il laser a luce visibile. L'efficienza Raman è inversamente proporzionale, con la quarta potenza, alla lunghezza d'onda della radiazione luminosa; dunque, si può selezionare la lunghezza d'onda più adatta in base alla tipologia di campione da analizzare ed in base alla geometria dello spettrometro. Inoltre, può risultare necessario considerare che alcuni campioni presentano una possibile interferenza alla fluorescenza, denominata auto fluorescenza; pertanto, richiedono una lunghezza d'onda più elevata. Dunque, bisogna effettuare un compromesso tra la riduzione dell'auto fluorescenza di fondo e la massimizzazione delle intensità del segnale Raman, le quali aumentano infatti entrambe con il diminuire della lunghezza d'onda. Per campioni con gradi di auto fluorescenza molto bassi, è possibile utilizzare una lunghezza d'onda più corta, come il laser verde a 532nm, ciò consente una maggior rapidità delle analisi. Infatti, un'analisi Raman può avere durata estremamente variabile a seconda della lunghezza d'onda del laser utilizzato e del campione che si deve analizzare. Tale durata può variare da qualche decina di secondi a diverse ore. Un rivelatore Raman è generalmente un fotomoltiplicatore avente il compito di raccogliere fotoni. La luce laser è accoppiata ad una sonda in fibra ottica biforcata la quale fornisce il laser e raccoglie la luce retro diffusa. I microscopi Raman sono dotati di un tradizionale microscopio ottico, collegato alla fibra ottica, la quale assolve al compito di trasferire il raggio laser. Il microscopio può essere utilizzato come dispositivo di campionamento al fine di individuare precisi punti sul campione ed effettuare quindi analisi localizzate. Infine, è bene considerare che spettri Raman ottenuti a diverse lunghezze d'onda non dovrebbero essere confrontati tra loro. ^[4]^[5]

1.3.3 Microscopio a scansione elettronica

La microscopia a scansione elettronica (SEM) è una tecnica molto utilizzata ed importante nel campo dello studio dei materiali. Il primo strumento fu commercializzato negli anni '60 del secolo scorso e riscosse fin da subito molto successo. La tecnica consiste in un fascio di elettroni che scansiona in linee parallele il campione. Questo fascio di elettroni viene generato mediante il riscaldamento di un filamento di tungsteno in una colonna a vuoto. Dopodiché, gli elettroni vengono accelerati grazie ad una differenza di potenziale, variabile tra i 200V e i 500kV. L'operatore può controllare tale differenza di potenziale e regolarla in base al tipo di campione che deve essere analizzato. Al fine di ottenere la focalizzazione e la condensazione del fascio di elettroni, che originariamente è disperso, possono venire utilizzati diverse tipologie di colonne, aperture e lenti magnetiche. Inoltre, nei microscopi a scansione elettronica convenzionali, per evitare che il fascio elettronico entri in collisione con le molecole del gas ed interagisca con esse, si sottopone a vuoto anche la camera contenente il campione. Nel campo dei beni culturali, uno dei vantaggi del microscopio a scansione elettronica è la versatilità dei rilevatori che possono essere accoppiati ad esso al fine di studiare le interazioni generate dai diversi tipi di segnali quali: elettroni secondari, elettroni *backscattered*, raggi X, ecc. Questi tre rilevatori sono i più utilizzati nell'ambito dei beni culturali poiché: il rivelatore di elettroni secondari fornisce immagini topografiche come conseguenza della collisione del fascio di elettroni primari con il campione; il rivelatore di elettroni *backscattered* fornisce le immagini compositive poiché gli elementi aventi un numero atomico più elevato risultano visualizzati con un maggior contrasto; il rivelatore a raggi X fornisce un'analisi a dispersione di energia.

L'utilizzo di elettroni accelerati come fonte di illuminazione al posto della normale luce visibile consente un maggior ingrandimento. Inoltre, la profondità di campo del SEM consente di mettere a fuoco a diverse altezze, ottenendo, così, immagini con una tridimensionalità molto realistica. Le immagini ottenute risultano colorate su una scala di grigi in base a diverse informazioni che cambiano a seconda del rivelatore che viene utilizzato. Originariamente la microscopia a scansione elettronica richiedeva un trattamento con applicazione di oro e/o carbonio per migliorare la conducibilità del campione. Oggi i campioni possono essere osservati senza alcun pretrattamento, anche se per

campioni che conducono poco metallizzare il campione porta notevoli benefici in termini di chiarezza e nitidezza delle immagini.

La microscopia a scansione elettronica possiede diversi vantaggi ed alcuni svantaggi. Tra i vantaggi si osservano: la non necessità di una preparazione del campione nel caso in cui il campione sia un conduttore; la non distruttività dell'analisi; la risoluzione su scala nanometrica e l'elevato livello di precisione; la possibilità di ottenere ingrandimenti molto variabili (da centimetri fino a nanometri). Invece, tra gli svantaggi che questa tecnica comporta si trovano: la necessità di operare sottovuoto; il costo delle apparecchiature; la necessità, talvolta, di metallizzare i campioni; la possibilità che l'analisi, seppur non distruttiva, possa alterare il campione.

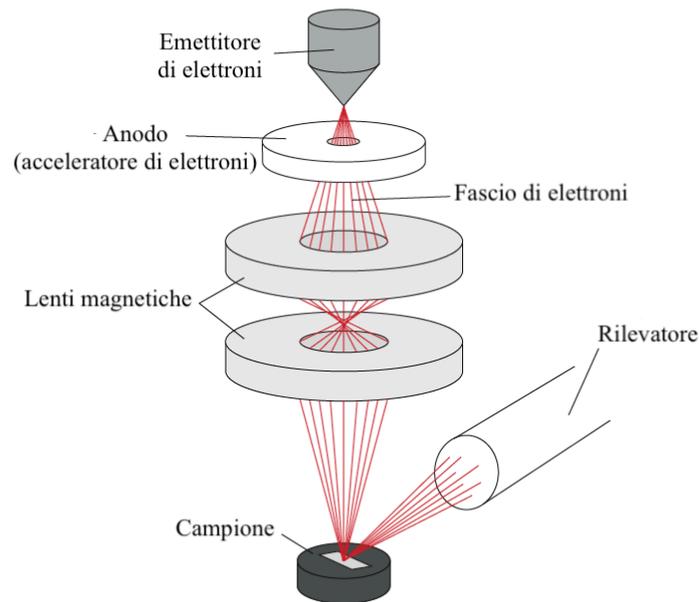


Figura 1.17: Schema rielaborato di un microscopio a scansione elettronica.^[13]

In ogni caso, gli svantaggi di questa tecnologia comporta sono minimi in confronto agli enormi vantaggi che possiede e dunque essa viene comunemente impiegata e rappresenta un'importantissima risorsa per le analisi dei materiali in moltissimi settori. ^[6] ^[7]

1.3.4 Spettrometro ad emissione ottica

La spettroscopia ad emissione ottica è una tecnica d'analisi utile per identificare la composizione chimica di un campione. Questa tecnica utilizza un'elevata energia per dissociare in atomi il materiale ed eccitare gli atomi dissociati. Gli atomi eccitati emettono una radiazione con una determinata lunghezza d'onda dalla quale è possibile risalire all'elemento analizzato poiché gli spettri di ciascun elemento sono caratteristici. Inoltre, dall'intensità dei picchi rilevati è possibile effettuare un conteggio ed un'analisi, quindi, quantitativa. L'energia necessaria a tale operazione può essere generata con diverse sorgenti tra cui: l'arco elettrico, il plasma, la fiamma e la scintilla. Nel corso di questo specifico lavoro di tesi sperimentale lo strumento utilizzato prevedeva una sorgente ad arco elettrico. In questo caso si posiziona, per l'analisi, il campione tra due elettrodi, tra i quali viene generata una scarica elettrica con caratteristiche differenti in base allo strumento ed al campione specifico che si deve analizzare. La scansione dura all'incirca venti secondi. Il sistema utilizza un fotomoltiplicatore ed un condensatore d'integrazione come sistema di rilevamento. Tale sistema è in grado di identificare gli atomi presenti analizzando lo spettro ed effettuare un conteggio in base alla sua intensità fornendo come risultato ultimo dell'analisi, attraverso un opportuno software, una tabella con tutti gli atomi rilevati e la relativa quantità percentuale.

Lo strumento ed il relativo software si possono presentare con diverse forme ed interfacce. Di seguito vengono riportate alcune immagini relative allo strumento specifico utilizzato in laboratorio. [8]



Figura 1.18: Spettrometro ad emissione ottica S7-Metal Lab Plus e relativa interfaccia grafica. [14]

2 Materiali e metodi

2.1 Produzione dei campioni

Al fine di ottenere leghe e patine da analizzare come provini standard tramite la tecnica di *neutron imaging* sono stati prodotti una serie di campioni. Lo studio in questione si basa su campioni in bronzo; pertanto, sono state prodotte leghe a base rame con diverse composizioni. La produzione è stata effettuata utilizzando un forno tubolare all'interno della quale sono stati inseriti dei crogioli contenenti il materiale da fondere, come mostrato in figura 2.1. I vari metalli sono stati pesati al fine di ottenere campioni con una determinata composizione chimica; i crogioli sono in allumina e rivestiti internamente di grafite. Inoltre, è stato applicato un flusso di argon all'interno del forno per evitare l'ossidazione del metallo. Il riscaldamento ed il raffreddamento sono stati effettuati e controllati secondo una precisa rampa di riscaldamento: da temperatura ambiente a 1250°C in 2 ore; mantenimento della temperatura di 1250°C per 1 ora; successivo raffreddamento a temperatura ambiente in 5 ore. Al fine di ottenere leghe diverse sono stati fusi metalli con una diversa proporzione in peso tra i vari costituenti: rame, zinco, stagno e piombo.



Figura 2.1: Crogioli contenenti il materiale da fondere.

In questo modo sono stati ottenuti dei lingotti cilindrici in lega a base di rame (figura 2.2a). Successivamente ciascun lingotto è stato sezionato, con un'apposita troncatrice, in quattro parti (figura 2.2b); ottenendo così quattro dischetti per ogni lingotto. Successivamente i dischetti sono stati lucidati; la lucidatura è avvenuta solo sul lato sezionato con una grana di 1200, perciò un solo lato per i dischetti di testa e coda ed ambo i lati per i due dischetti centrali. In questo modo sono stati ottenuti i campioni finali lucidati (figura 2.2c), pronti per essere successivamente caratterizzati. ^[9]



Figura 2.2: a) Lingotti di lega; b) Dischetto ottenuto dopo il taglio; c) Campioni lucidati.

2.2 Caratterizzazioni delle leghe

Come riportato in precedenza, sono state prodotte leghe aventi differenti composizioni chimiche. Tale composizione, per ogni lega, è stata decisa dall'operatore prima della fusione. Pesando i diversi metalli, disponibili sotto forma di piccole sfere, prima della fusione ed inserendo nel forno tubolare il quantitativo esatto per ottenere una determinata composizione. Questa procedura comporta che globalmente il lingotto ottenuto presenti la composizione chimica desiderata. Tuttavia, per la differenza di densità e temperatura di fusione dei diversi metalli, la lega tende a stratificarsi, con la conseguenza di creare zone più ricche di un determinato metallo e zone più povere di quello stesso metallo. Al fine di scongiurare questo fenomeno indesiderato si è provveduto a mescolare il materiale, ottenendo una distribuzione di partenza il più uniforme possibile. Poiché questo non è sufficiente a garantire la corretta uniformità del lingotto ottenuto e quindi la corretta composizione chimica del campione finale, si è proceduto con delle apposite analisi sulla lega per valutare composizione chimica e microstruttura, quali la spettrometria ad emissione ottica (OES) e la metallografia.

2.2.1 Spettroscopia ad emissione ottica

Questa tecnica di analisi è estremamente utile in quanto consente di caratterizzare la composizione chimica, seppur in modo puntuale, di un campione. Di conseguenza, effettuando tale analisi in diversi punti, sui dischi ottenuti dopo il taglio mediante troncatrice, si può ottenere la composizione chimica dei campioni dopo la fusione in forno. Ogni dischetto è stato analizzato su entrambe le superfici utilizzando un Quantometro S7 Metal Lab Plus. Nella quasi totalità dei casi, comunque, si è riscontrata una composizione simile a quella nominale e pertanto questa analisi è servita soprattutto come utile conferma, anche e soprattutto in vista della successiva analisi con il *neutron imaging*. Infine, poiché questa analisi risulta essere parzialmente distruttiva per il campione, risulterebbe necessario rilucidare il campione stesso; dunque, visto che tale analisi invece non richiede che il campione sia lucidato, la si effettua a monte dell'operazione di lucidatura per ottimizzare il processo.

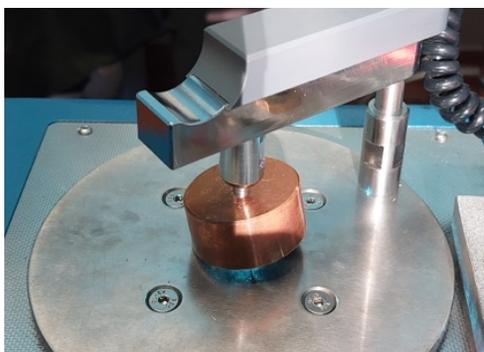


Figura 2.3: Setup per la spettroscopia ad emissione ottica.

2.2.2 Metallografia

Sempre nell'ottica di conoscere a fondo la lega di cui sono composti i campioni, sono stati effettuati degli attacchi metallografici su alcuni campioni. Tali attacchi consentono di corrodere la lega in modo preferenziale ai bordi di grano mettendo così in evidenza i grani stessi. Al fine di ottenere una caratterizzazione completa ed esaustiva della lega sono stati effettuati attacchi sia sulla superficie esterna del campione, sia sulla sua sezione. Grazie alla geometria cilindrica dei campioni queste due analisi sono sufficienti a fornire una caratterizzazione completa della lega, nonostante essa sia naturalmente tridimensionale. Per effettuare gli attacchi metallografici si è provveduto dapprima ad inglobare in resina polimerica il campione. Successivamente il campione da analizzare in sezione è stato sezionato con una apposita troncatrice. Dopodiché la superficie da attaccare di entrambi i campioni è stata lucidata a specchio mediante una lucidatrice, utilizzando cinque carte abrasive con diversa grana: i primi tre passaggi sono stati effettuati con una carta grana di 1200, 2500, e 4000; i

successivi due passaggi sono stati effettuati utilizzando un panno apposito con pasta diamantata di $3\mu\text{m}$ e poi di $1\mu\text{m}$. Ogni passaggio è stato effettuato con attenzione e avendo cura di eliminare le righe prodotte sul campione dalla granulometria precedente, fino ad ottenere un campione privo di righe. Una volta ottenuta una superficie perfettamente lucidata a specchio si è potuto procedere con l'attacco metallografico. A tale scopo si è fatto affidamento sulla letteratura scientifica^[10] per individuare la soluzione migliore per l'attacco della specifica lega. Si è pertanto scelta una soluzione acquosa di cloruro ferrico (FeCl_3) e acido cloridrico (HCl) avente la seguente composizione chimica: 1g di FeCl_3 e 10ml di HCl ogni 100ml di acqua. Inoltre, basandosi sullo stesso studio scientifico, si è trovato che il tempo ottimale di immersione del campione nella soluzione per l'attacco fosse tra i 5 e i 30 secondi. Dopo alcuni tentativi si è deciso che per il campione in esame il tempo ottimale fosse di 15 secondi. Pertanto, i campioni sono stati prima immersi in etanolo e sottoposti ad un bagno ultrasonico per eliminare eventuali impurezze dalla superficie; dopodiché sono stati asciugati utilizzando un getto di aria calda. Successivamente i campioni sono stati immersi, tenendoli con delle apposite pinze, nella soluzione per 15 secondi; lavati rapidamente prima con acqua e subito dopo con etanolo al fine di rimuovere la soluzione aggressiva dal campione ed interrompere l'attacco. Infine, i campioni sono stati nuovamente asciugati con lo stesso getto di aria calda ed osservati attraverso un microscopio metallografico Reichert-Jung MeF3.

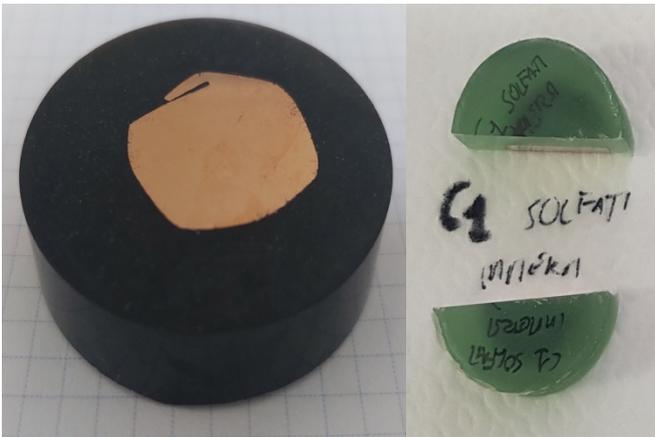


Figura 2.6: Campioni inglobati e lucidati per l'attacco metallografico.

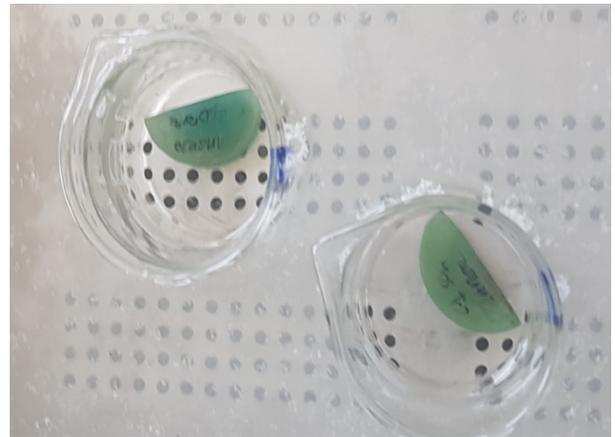


Figura 2.6: Campioni sottoposti ad un bagno ultrasonico.

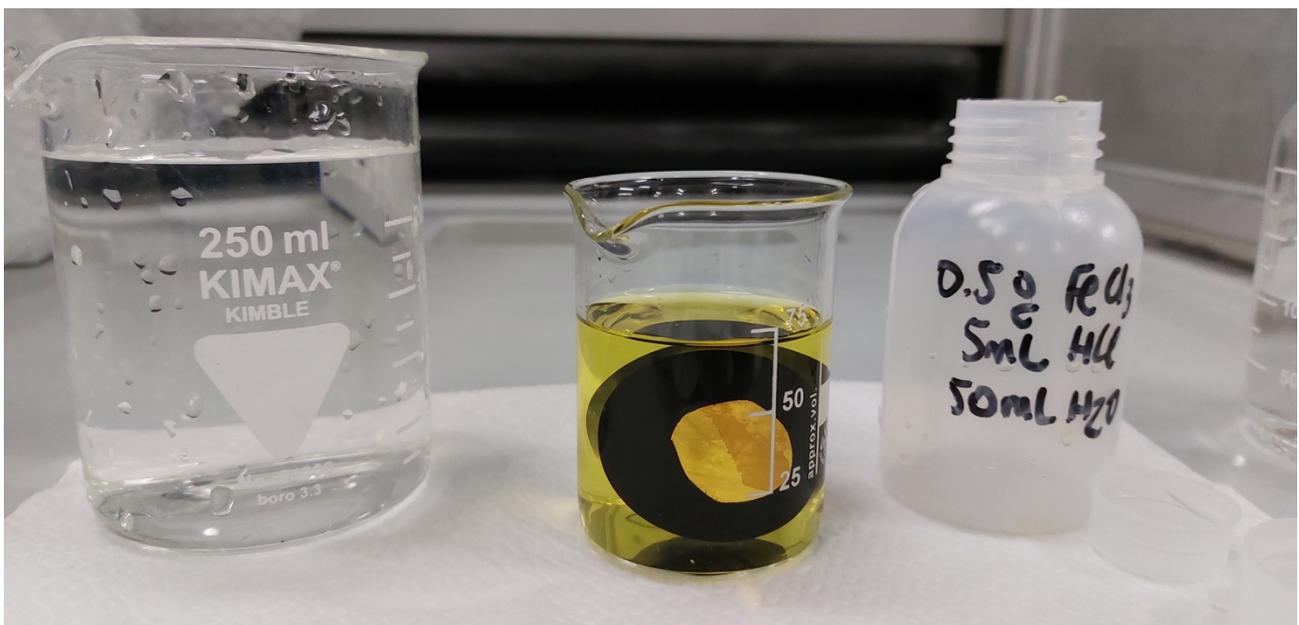


Figura 2.6: Setup per l'attacco metallografico.

2.3 Produzione delle patine

La parte principale del lavoro di questa tesi è consistita nella produzione e nella caratterizzazione di patine di corrosione artificiali su campioni in lega a base di rame. Per produrre queste patine sono stati utilizzati vari metodi di applicazione e varie tipologie di agenti chimici, al fine di ottenere patine diverse per lo studio al *neutron imaging*. Inoltre, oltre ad ottenere patinature con composizione chimica differente, si è cercato di ottenere patine il più possibile spesse e adese al campione. Le diverse patine sono state ottenute con diversi esperimenti, classificabili in base al tipo di applicazione e alla composizione chimica della patina stessa. Otteniamo dunque: patine con cloruri e patine con solfati; patine elettrochimiche, patine su campioni interrati, patine su campioni immersi, patine con applicazione dell'agente chimico sui campioni tramite un pennello e, infine, patine con applicazione dell'agente chimico sui campioni tramite una pipetta. ^[11] ^[12]

2.4 Patine con cloruri

La soluzione utilizzata al fine di ottenere questo tipo di patine è una soluzione acquosa di cloruro di ammonio (NH_4Cl) al 33% in peso, in accordo con quanto reperito in letteratura; tuttavia, le patine differiscono per il metodo di applicazione della soluzione stessa sul campione. ^[13]

2.4.1 Applicazione per immersione

Questo è il primo metodo di patinatura che è stato testato. Consiste nell'immergere i campioni direttamente nella soluzione per un certo periodo di tempo, rimuoverli, analizzarli e rimmergerli. Sono stati fatti due diversi esperimenti con due diverse tempistiche di immersione. Durante il primo esperimento i campioni sono stati sottoposti a 5 giorni di immersione, rimossi e lasciati asciugare per un giorno. Dopodiché sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman e successivamente rimersi per altri 5 giorni. Il tutto è stato ripetuto tre volte per un totale di 15 giorni in immersione. Poiché nel corso degli esperimenti successivi si è notato come la formazione della patina avvenisse prevalentemente durante la fase di asciugatura si è pensato di effettuare un secondo esperimento caratterizzato da un minor tempo di immersione dei campioni e un maggior numero di fasi di asciugatura. Per questo motivo i campioni sono stati immersi nella soluzione al mattino, rimossi la sera (in modo che asciugassero durante la notte) e rimersi il mattino successivo. L'esperimento è durato 4 giorni ed ha prodotto ottimi risultati; infatti, la patinatura è risultata essere più compatta e adesa della precedente, inoltre in questo modo il tempo richiesto per la produzione della patina è stato ridotto di oltre il 75%.



Figura 2.7: Evoluzione temporale del campione 2: patina con cloruri

2.4.2 Applicazione tramite pennello

Anche in questo caso l'idea di utilizzare un pennello per applicare la soluzione è derivata da uno studio della letteratura scientifica. Di nuovo l'esperimento è stato condotto due volte con alcune migliorie apportate nel secondo caso. Durante il primo esperimento si è prelevata la soluzione di cloruro di ammonio con un pennello e la si è adagiata sul campione, il quale poi è stato lasciato ad asciugare sotto una cappa chimica per circa un'ora. Successivamente si è proceduto con una seconda applicazione avendo cura di non rovinare la patina, solubile nella soluzione, formatasi dopo la prima applicazione. In questo modo si è quindi applicato uno strato di liquido sopra il campione utilizzando il pennello per formare lo strato di soluzione ma senza intaccare la patina. Il tutto è stato ripetuto per un numero di volte (quattro nello specifico) sufficiente alla formazione di una patina completa. Nel secondo esperimento, invece, si è utilizzato il pennello in modo più completo, cioè sfregando delicatamente il campione in modo da applicare la soluzione ma anche da rimuovere quella parte di patina non perfettamente adesa. Inoltre, in questo secondo esperimento i cicli di asciugatura sono stati più lunghi, in modo da garantire una totale riuscita dell'operazione stessa di asciugatura. Come nel primo esperimento l'operazione è stata ripetuta fino all'ottenimento di una patinatura giudicata ottimale (in questo caso sono bastate tre applicazioni).

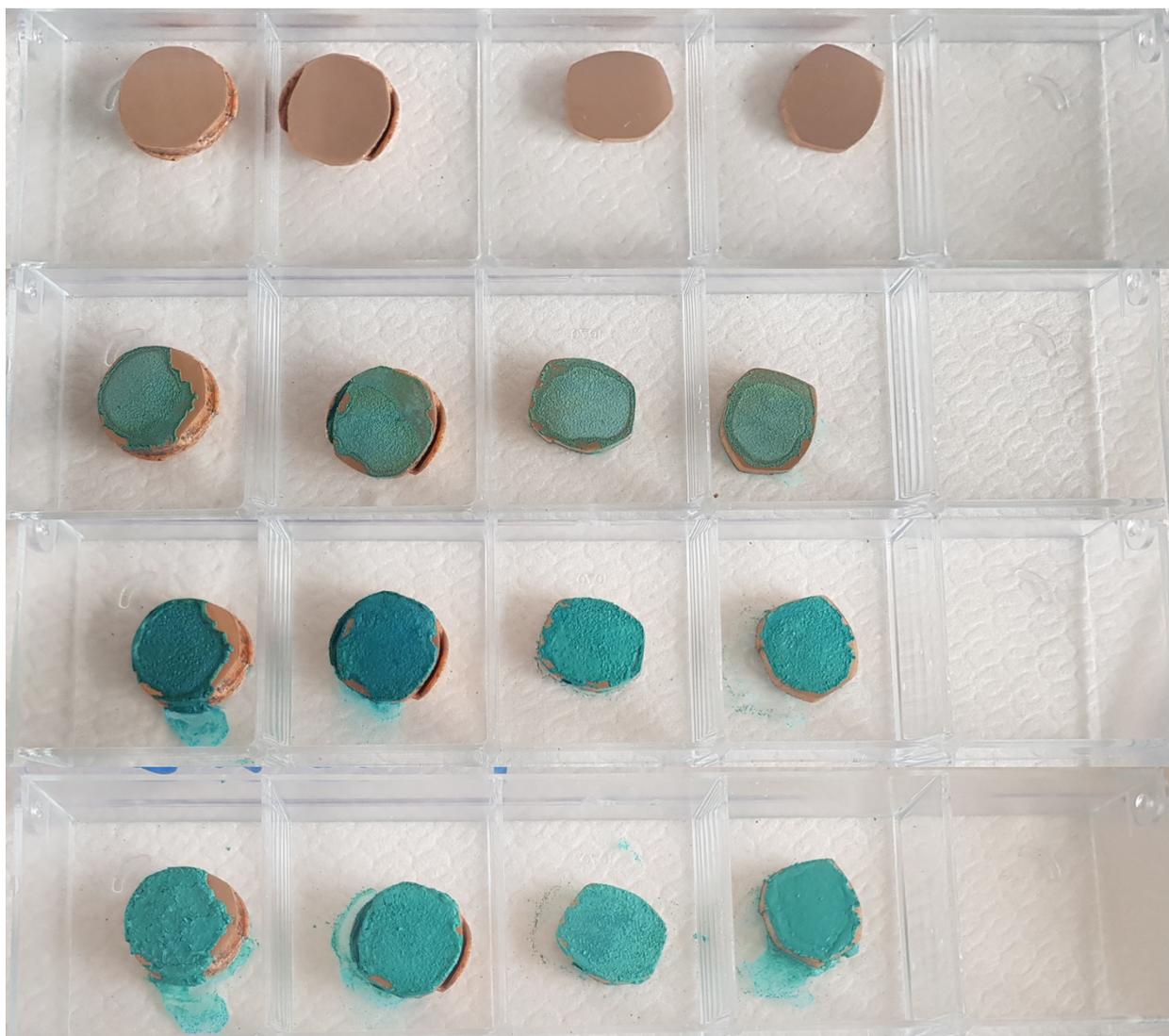


Figura 2.8: Evoluzione temporale dei campioni con patina a base di cloruri ottenuta mediante un pennello.

2.4.3 Applicazione tramite pipetta

Poiché si è notato, dal primo esperimento dell'applicazione tramite pennello, che applicare uno strato di soluzione sul campione senza toccarlo portava alla formazione di una patina spessa, si è deciso di provare ad applicare la soluzione direttamente sul campione utilizzando una pipetta. I risultati sono stati ottimi e si è prodotta una patina più spessa rispetto ai precedenti casi. Dunque, l'esperimento è stato ripetuto e di nuovo si sono riscontrati un notevole spessore ed una rapida produzione della patina. L'esperimento è stato condotto in modo analogo all'applicazione tramite pennello: la soluzione è stata posta sul campione tramite una pipetta; vi è stata una fase di asciugatura di qualche ora per assicurarsi una completa riuscita dell'operazione; si è ripetuto il processo per tre volte fino alla formazione di una patina giudicata ottimale. Il problema di questa tipologia di applicazione è stato che la patina formata, pur essendo molto spessa, risulta poco compatta e molto friabile. L'esperimento è stato condotto due volte per essere ottimizzato e per assicurarsi della sua riproducibilità.



Figura 2.9: Evoluzione temporale dei campioni con patina a base di cloruri ottenuta mediante una pipetta.

2.5 Patine con solfati

La soluzione utilizzata al fine di ottenere questo tipo di patine è una soluzione acquosa di solfato di rame (CuSO_4) con una concentrazione 50mM; in accordo, anche in questo caso, con quanto reperito in letteratura.

2.5.1 Applicazione per immersione

Questo è l'unico metodo sperimentato per quanto riguarda i solfati. In modo analogo a quanto effettuato per i campioni patinati con i cloruri, i campioni sono stati immersi nella soluzione per un determinato tempo, rimossi e lasciati asciugare, analizzati mediante spettroscopia Raman e rimmersi. In questo caso i campioni sono stati lasciati in immersione per 6 giorni e lasciati asciugare un giorno prima di essere analizzati con la spettroscopia Raman e subito dopo rimmersi. Il ciclo è stato ripetuto per un totale di tre immersioni portando così la durata complessiva dell'esperimento a 21 giorni.



Figura 2.10: Setup per patine in immersione con campioni aventi patina a base di solfati.

Poiché per questi campioni si è riscontrata una patina sufficientemente compatta e adesa già con questa configurazione, si è ripetuto l'esperimento in modo analogo, al fine di accertarsi della sua riproducibilità, ma non si sono cercati ulteriori metodi per la formazione di patine a base di solfati.



Figura 2.11: Campioni con patina a base di solfati ottenuta per immersione.

2.6 Patine elettrochimiche

Queste patine sono state ottenute per via elettrochimica, dunque applicando una differenza di potenziale tra l'elettrodo di riferimento ed il campione, utilizzato come *working electrode*. Il vantaggio di questo metodo per la produzione di patine consiste nell'elevata riproducibilità dell'esperimento; inoltre, questo esperimento ha portato alla produzione di patine con composizione chimica diversa dalle precedenti. Per ottenere le patine per via elettrochimica si è dunque costruita una cella elettrochimica. Tale cella prevede: un *reference electrode*, un *counter electrode* ed un *working electrode*. L'elettrodo di riferimento utilizzato è un elettrodo ad Ag/AgCl; il contro elettrodo utilizzato, invece, è costituito da un filo di nichel-cromo; infine, come riportato sopra, l'elettrodo di lavoro è costituito dal campione da patinare. Al fine di poter utilizzare il campione come elettrodo lo si è opportunamente saldato ad un cavo elettrico e si è isolata la superficie di saldatura per evitare interferenze elettriche. Come soluzione elettrolitica si è utilizzata una soluzione acquosa di solfato di sodio (Na_2SO_4) con concentrazione 0.1M. Infine si è applicata una differenza di potenziale di 84mV per 16h utilizzando un potenziostato. Questa configurazione è stata tarata basandosi su un precedente studio, reperito in letteratura, il quale si occupava della produzione di patine sul rame. Per tale motivo l'esperimento è stato testato prima su un campione in rame; successivamente, dopo aver ottenuto l'effetto desiderato sul campione in rame, si è ripetuto l'esperimento su di un campione in lega ottenendo risultati comparabili. [14] [15] [16] [17] [18]

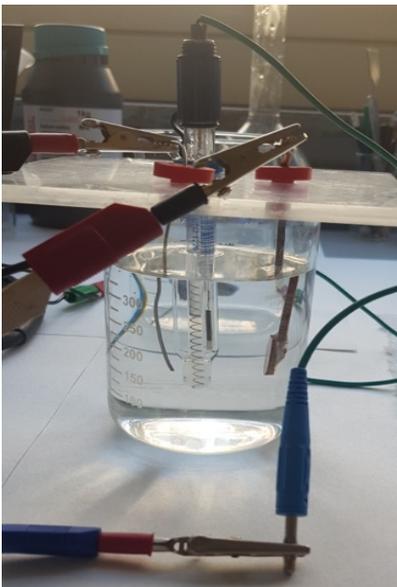


Figura 2.14: Setup della cella elettrochimica.



Figura 2.14: Campioni in bronzo (sx) e in rame (dx) patinati per via elettrochimica.



Figura 2.14: Campione saldato ad un cavo elettrico.

2.7 Patine su campioni interrati

Tale esperimento è ancora in corso e prevede lo studio di una patina ottenuta secondo un processo accelerato ma comunque nel sottosuolo, in modo più simile a quanto avviene per i reperti archeologici. A tale scopo sono stati riempiti dei recipienti cilindrici con del terreno proveniente dal sito archeologico di Tharros, in Sardegna, nei quali sono stati interrati i campioni. Poiché il terreno proveniente dal sito archeologico, prelevato in due punti distinti, presenta delle differenze macroscopiche, si è scelto di condurre due esperimenti paralleli per le due diverse tipologie di terreno, rinominate come “terreno chiaro” e “terreno scuro” per via della loro colorazione. Inoltre, al fine di accelerare il processo di corrosione e simulare il fenomeno delle piogge, il terreno è stato regolarmente bagnato con una soluzione di acqua e sale. I campioni vengono poi rimossi dal terreno, analizzati mediante spettroscopia Raman, fotografati e rinterrati circa una volta al mese.



Figura 2.15: Patine su campioni interrati: a) Patina sul lato superiore dei campioni esposti al terreno scuro; b) Patina sul lato inferiore dei campioni esposti al terreno scuro; c) Patina sul lato superiore dei campioni esposti al terreno chiaro; d) Patina sul lato inferiore dei campioni esposti al terreno chiaro.



Figura 2.16: Setup per la produzione di patine su campioni interrati.

2.8 Caratterizzazione delle patine

La caratterizzazione delle patine viene effettuata al fine di conoscere con certezza la composizione chimica e la struttura dei cristalli che si formano nella patina. Poiché in alcuni casi la patina si forma in seguito all'azione di un composto chimico noto, contenente cloro o zolfo, ci aspettiamo che anche le patine siano a base dello stesso elemento della soluzione aggressiva con cui sono state create. Tuttavia, è importante, allo scopo di creare dei campioni standard per l'analisi con il *neutron imaging*, conoscere in modo preciso ed inequivocabile la composizione e la morfologia delle patine. A tale scopo sono state effettuate sui campioni diverse analisi quali: spettroscopia Raman, diffattometria a raggi X e microscopia a scansione elettronica. ^{[19] [20]}

2.8.1 Spettroscopia Raman

È l'unica analisi ad essere stata effettuata su ciascuno dei campioni patinati prodotti. La spettroscopia Raman permette di ottenere informazioni sui diversi prodotti di corrosione presenti. Inoltre, tale analisi è rapida, semplice e non invasiva.

Per analizzare le patine sulle leghe si è utilizzato l'*iRaman plus*: uno spettrometro Raman con un raggio laser avente una lunghezza d'onda di 532nm. La sorgente del raggio è collegata ad un microscopio tramite un cavo in fibra ottica e ad un computer tramite un cavo USB. Utilizzando il software *BWSpec* è possibile visualizzare, tramite una microcamera integrata con il microscopio, la superficie del campione da analizzare ed individuare il punto desiderato per l'analisi; avendo, inoltre, la possibilità di salvare l'immagine al microscopio della zona analizzata. Successivamente, utilizzando lo stesso programma, si possono scegliere: la potenza del laser, la durata della singola scansione e quante volte ripetere la scansione per ottenere la misura finale.



Figura 2.17: Microscopio per l'analisi Raman

Per le analisi sulle patine è stata utilizzata una potenza pari al 20% della potenza del laser, una durata di 5 secondi per scansione e le scansioni sono state ripetute per 5 volte prima di ottenere la misura definitiva; portando così la durata complessiva dell'analisi di un singolo punto a 25 secondi. Infine, il programma richiede di acquisire il *dark*, cioè una misura in assenza del raggio laser, in modo tale che il programma possa escludere le interferenze dovute alla luce ambientale che potrebbe raggiungere il Raman, nonostante le analisi vengano fatte in un apposito luogo opportunamente oscurato. Il software, dopo la scansione, acquisisce un primo spettro che viene salvato

dall'operatore, dopodiché lo spettro viene riprocessato dal programma, su comando dell'utente, ottenendo un secondo spettro che può infine essere salvato. Successivamente si utilizza uno script Python per convertire i due file salvati in un unico spettro finale. Per poter poi confrontare lo spettro ottenuto dall'analisi del campione con gli spettri dei campioni standard reperibili in letteratura, si utilizza un secondo software: *CrystalSleuth*. Tale programma consente di confrontare il proprio spettro con gli spettri più simili, proposti dal programma, che li seleziona tra quelli in memoria grazie ad un algoritmo. L'operatore deve comunque osservare i grafici proposti e individuare quale di essi sia più simile e meglio rappresentativo dello spettro ottenuto in laboratorio, tenendo anche conto della composizione verosimile che ci si può ragionevolmente aspettare. Tale compito viene svolto facendo affidamento sull'esperienza dell'operatore. Inoltre, la superficie analizzata potrebbe essere caratterizzata da più cristalli diversi e dunque lo spettro potrebbe non essere sempre univoco e semplice da identificare.

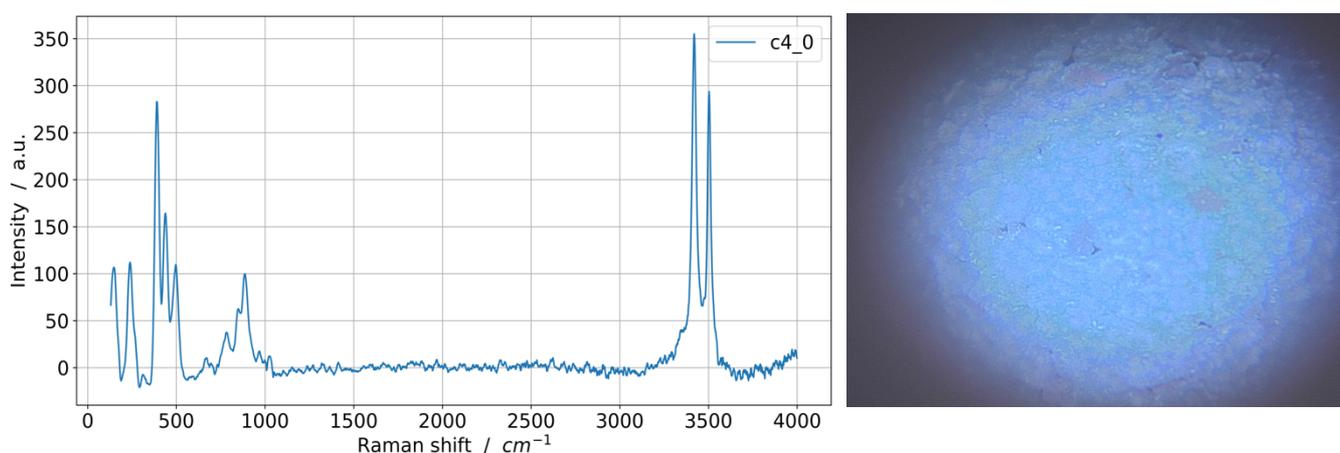


Figura 2.18: Esempio di spettro Raman e di immagine al microscopio del corrispondente punto di scansione

2.8.2 Diffrazione a raggi X

Come riportato nel paragrafo relativo alla diffrazione a raggi X in quanto utile tecnica di analisi per la composizione chimica di un determinato materiale; questa tecnica è molto efficace per campioni in polvere e difficilmente utilizzabile per campioni interi. Pertanto, la si è utilizzata per effettuare un'analisi della composizione chimica di una parte di patina, staccata da un campione per via dell'esfoliazione. Inoltre, si è utilizzata la diffrazione a raggi X per analizzare le due tipologie di terreno utilizzate nel relativo esperimento sui campioni interrati. Si è anche tentato, con notevole successo, di utilizzare comunque questa tecnica d'analisi per i campioni interi patinati. Si sono dunque effettuate alcune analisi per campioni patinati con la soluzione a base di solfati e con campioni patinati tramite la soluzione a base di cloruri, in modo tale da poter confrontare i risultati di questa tecnica con i risultati ottenuti mediante la spettroscopia Raman.

Lo strumento utilizzato per la diffrazione a raggi X è stato un *Panalitical X'pert PRO* avente un anticatodo di rame (CuK α 1 [\AA]: 1.54060; CuK α 2 [\AA]: 1.54443). Utilizzando un filtro in Nickel ed una corrente pari a 40mA ed una tensione di 40kV. Il passo utilizzato è stato di 0.026° correlato ad una velocità di scansione di $0.047746^\circ/\text{s}$. Tutti i diffrattogrammi sono inoltre stati acquisiti nell'intervallo tra i 18° e i 90° . Infine, l'identificazione e l'interpretazione dei spettri è stata effettuata con l'ausilio del software *HighScorePlus*.

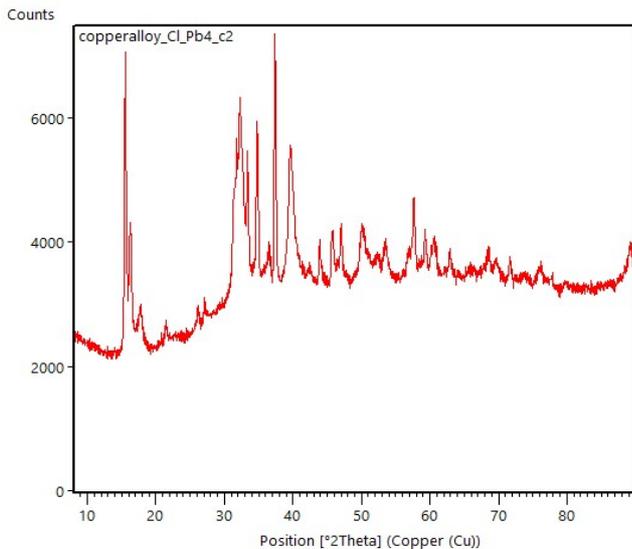


Figura 2.20: Esempio di diffratogramma XRD



Figura 2.20: Diffratometro a raggi X

2.8.3 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Tale analisi è stata effettuata sui campioni patinati per ottenere immagini con una elevata qualità ed un elevato ingrandimento della superficie della patina. Infatti, il microscopio a scansione elettronica consente di acquisire immagini con un ingrandimento che arriva a mostrare particolari aventi dimensioni nanometriche. Inoltre, utilizzando diverse tipologie di rilevatori di elettroni, si possono avere come risposta del sistema immagini su scala di grigi la cui colorazione raffigura informazioni differenti. Nello specifico si sono ottenute immagini su scala di grigi che rappresentano la morfologia della superficie e immagini in cui la scala di grigi rappresenta zone con composizione chimica differente. Le prime immagini sono state acquisite per ogni tipologia di patina prodotta, ad eccezione di quelle prodotte su campioni interrati per via dell'interferenza del terreno residuo sul campione. Le immagini sono state utilizzate in primis per ottenere un riscontro diretto della struttura superficiale della patina ed in secondo luogo per confrontare la morfologia delle patine ottenute secondo le diverse tecniche. Infine, si è utilizzata la microscopia a scansione elettronica per acquisire immagini della sezione di alcuni campioni, patinati secondo le diverse tecniche, al fine di valutare lo spessore della patina. A tale scopo i campioni sono stati inglobati in resina polimerica per poi essere sezionati e lucidati senza danneggiare la patina. Successivamente i campioni sono stati, infatti, sezionati mediante un'apposita troncatrice e lucidati. La lucidatura è avvenuta grazie all'ausilio di una lucidatrice e all'utilizzo di diverse carte abrasive aventi grana differente. I campioni sono stati quindi lucidati prima con l'utilizzo di carta abrasiva avente una granulometria pari a 1200, successivamente con carta abrasiva avente una granulometria pari a 2500 ed infine con carta abrasiva avente una granulometria pari a 4000. Dopodiché i campioni sono stati lucidati utilizzando un apposito panno con pasta diamantata di $3\mu\text{m}$ e successivamente con un altro panno apposito avente granulometria pari ad $1\mu\text{m}$. Infine, il campione è stato metallizzato per poter essere analizzato al microscopio a scansione elettronica; poiché altrimenti la resina, non essendo un materiale conduttivo, non avrebbe potuto essere osservata con questo tipo di microscopio. Inoltre, i campioni in resina sono stati osservati uno alla volta in quanto l'analisi richiede un elevato grado di vuoto per essere effettuata e la resina, per via della sua elevata porosità, rallenta notevolmente la procedura di tiraggio del vuoto. Lo strumento utilizzato per questa analisi è stato il FESEM Supra 40 Zeiss. Le condizioni di misura sono parzialmente variabili a seconda del caso specifico e vengono riportate direttamente sulle immagini dal software. In generale sono state effettuate misure sottovuoto con una tensione accelerata di 5kV, un'apertura di $30\mu\text{m}$ e un rilevatore a elettroni secondari.

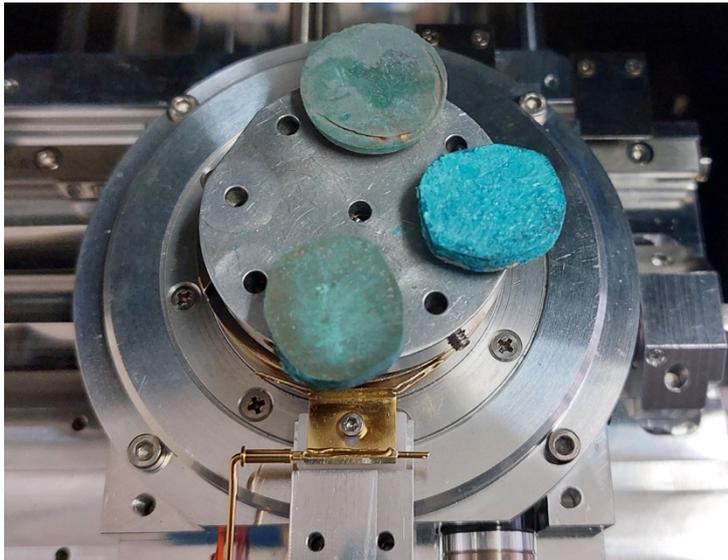


Figura 2.24: Dettaglio del portacampioni del microscopio a scansione elettronica SEM



Figura 2.24: Microscopio a scansione elettronica (SEM).

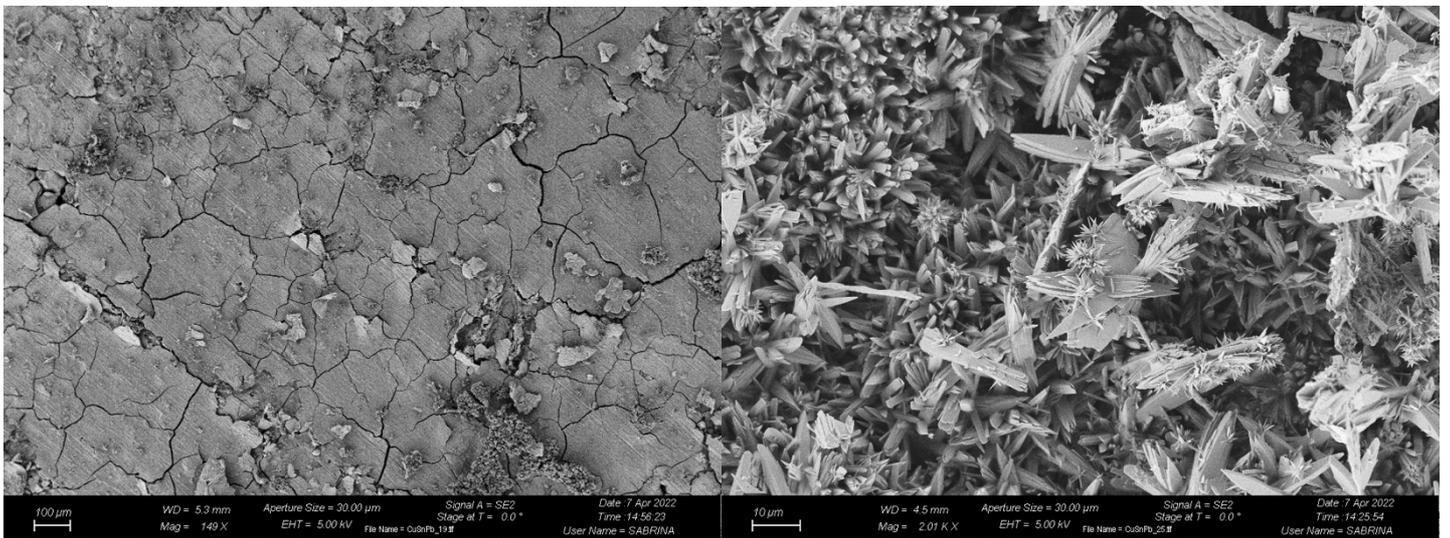


Figura 2.22: Immagini della superficie dei campioni acquisite con il microscopio a scansione elettronica (SEM)

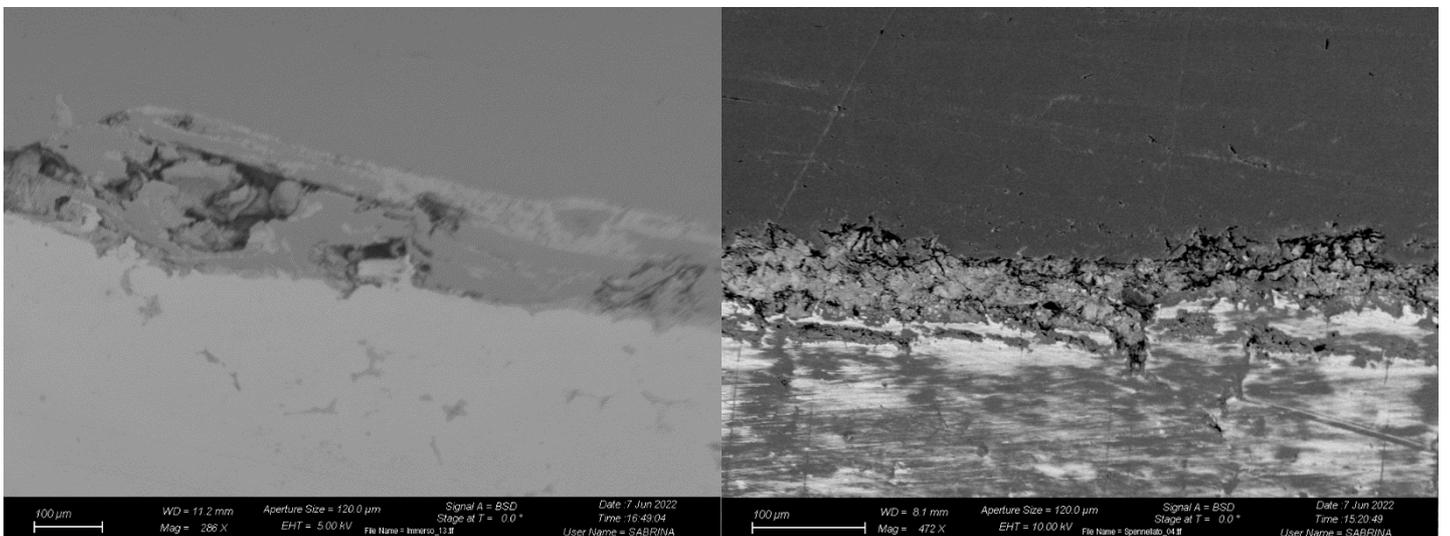


Figura 2.21: Immagini della sezione del campione e dello spessore della patina acquisite con il microscopio a scansione elettronica (SEM)

2.8.4 Neutron imaging

Le analisi effettuate con la tecnologia del neutron imaging sono state svolte al laboratorio LENA di Pavia. Nella struttura è presente un reattore nucleare di tipo TRIGA MARK II nel quale i reattori vengono rallentati fino a valori energetici di 25meV, tipici dell'energia termica, al fine di essere idonei all'utilizzo per le analisi di neutron imaging. Per la radiografi sono stati utilizzati i seguenti parametri di misura: distanza tra il collimatore ed il campione di 160 cm, distanza tra il campione ed il rivelatore di 4 cm, apertura del foro stenopeico di 10mm. Il rivelatore utilizzato è composto da uno scintillatore ZnS(Ag), uno specchio ed una camera CCD (Charge Coupled Device). Le misure sono state effettuate con un tempo di acquisizione pari a 300 s. Il campione, inoltre, viene posizionato su di un carrello portacampioni mobile che permette di spostare il campione mantenendo fisso il rivelatore. Nel caso delle acquisizioni di tomografie il portacampioni può anche ruotare fino a 360°. Naturalmente, per ragioni di sicurezza, tutte le operazioni sono monitorate a distanza. Di seguito vengono riportate alcune immagini relative ai campioni, patinati e non patinati, che sono stati analizzati con la tecnica del *neutron imaging*.



Figura 2.26: Campioni posizionati sull'apposito carrello portacampioni e pronti per essere analizzati.

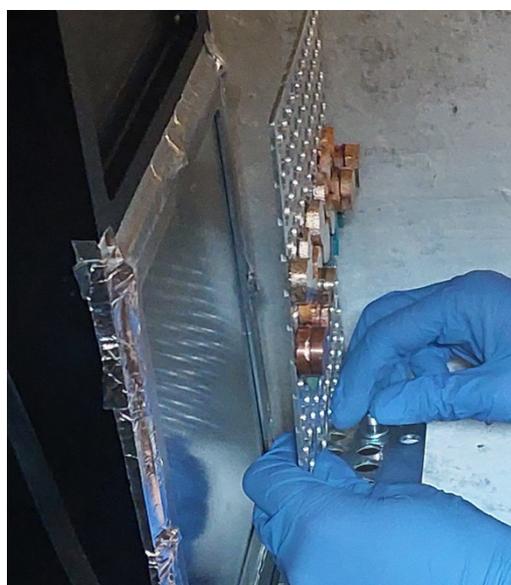


Figura 2.26: Dettaglio del montaggio del dispositivo portacampioni.

3 Presentazione e discussione dei risultati

All'interno di questo progetto, sono state effettuate numerose analisi sulle patine e sui campioni prodotti. L'obiettivo ultimo dell'insieme delle analisi è stato ottenere non solo un set di campioni variegati, ma anche un set di dati ad esso correlato. A tal scopo sono state effettuate analisi per conoscere tutte le caratteristiche necessarie di ciascun campione. Ciò risulta estremamente importante quando questi campioni vengono rianalizzati con la nuova tecnica del *neutron imaging*; infatti, al fine di tarare lo strumento e interpretare i risultati di tale tecnica basandosi sui campioni che formano lo standard per le analisi, è fondamentale conoscere nel dettaglio le proprietà di tali campioni.

Pertanto, come descritto nella sezione "materiali e metodi" sono state effettuate sulle leghe e sulle patine le seguenti analisi: spettrometria ad emissione ottica sulle leghe; attacchi metallografici delle leghe ed osservazione dei grani al microscopio metallografico; spettroscopia Raman sulle patine, diffrazione a raggi X (XRD) su alcune patine e sui terreni, analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM) sulle patine. Dunque, ogni singolo campione prodotto viene corredato di una serie di dati che lo caratterizzano.

3.1 Analisi delle leghe

Sulle leghe sono state effettuate due diverse tipologie di analisi. La prima, effettuata su ogni faccia di tutti i campioni prodotti, è una misura della composizione chimica effettuata tramite uno spettrometro ad emissione ottica. La seconda tipologia di analisi riguarda la microstruttura del materiale ed in particolare la forma e la composizione dei grani. Questa seconda tipologia di analisi è stata effettuata tramite l'osservazione del campione ad un microscopio metallografico dopo un opportuno attacco metallografico.

3.1.1 Composizione chimica

La composizione chimica di tutti i campioni è stata opportunamente misurata al fine di conoscere con certezza e completezza la lega a base rame che viene in seguito utilizzata per essere patinata o per essere direttamente analizzata al *neutron imaging*. Nelle seguenti tabelle viene riportata la composizione chimica rilevata per ciascun campione prodotto.

I dati sono stati riportati in tabelle separate in base alla tipologia della lega ed ordinate in base al quantitativo di metallo aggiunto al rame. Si è utilizzata una nomenclatura relativa alle superfici di taglio e dei dischetti come in figura 4.1. Inoltre, per quanto riguarda le leghe contenenti piombo, viene riportato un solo risultato per ogni faccia del dischetto anziché due. Questo è dovuto al fatto che questo tipo di lega presenti una maggior difficoltà di produzione ed una minore uniformità della composizione; pertanto, sono state effettuate molteplici analisi ed il risultato riportato è una rappresentazione media dei dati acquisiti. Ciò si è reso necessario in quanto l'analisi di spettrometria ad emissione ottica rileva solo la composizione chimica puntiforme e la disomogeneità che i campioni presentano si traduce in zone molto ricche in piombo ed altre molto povere. Dunque, i risultati riportati, in quanto mediati su diverse analisi, rappresentano la composizione chimica della superficie più verosimile.

Per quanto riguarda le altre leghe, invece, sono state generalmente effettuate due misure per ogni superficie dei dischetti. Infine, sotto la voce "altro" sono riassunte le composizioni di altri sedici elementi che lo strumento ha spesso rilevato in tracce.

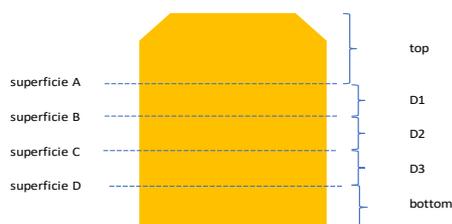


Figura 3.1: Legenda per la nomenclatura relativa alle superfici dei campioni.

Tabella 4.1: Leghe a base di rame e stagno con concentrazioni variabili.

Campione 1 Cu-Sn6%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	93,328	6,624	0,010	0,002	0,072
	top	93,182	6,781	0,010	0,002	0,062
	D1	93,597	6,314	0,010	0,002	0,107
	D1	93,292	6,645	0,010	0,002	0,083
Superficie B	D1	94,424	5,545	0,010	0,002	0,057
	D1	94,857	5,114	0,010	0,002	0,056
	D2	94,772	5,202	0,010	0,002	0,056
	D2	94,298	5,673	0,010	0,002	0,056
Superficie C	D2	93,289	6,681	0,010	0,002	0,057
	D2	94,392	5,579	0,010	0,002	0,056
	Bottom	94,550	5,420	0,010	0,002	0,056
	Bottom	94,870	5,099	0,010	0,002	0,057
Media del campione		94,115	5,844	0,010	0,002	0,066

Campione 2 Cu-Sn6%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	93,301	6,667	0,010	0,002	0,057
	top	93,222	6,729	0,010	0,002	0,073
	D1	93,099	6,866	0,010	0,002	0,061
	D1	93,153	6,792	0,010	0,002	0,082
Superficie B	D1	93,090	6,859	0,010	0,002	0,076
	D1	93,056	6,911	0,010	0,002	0,059
	D2	93,353	6,545	0,010	0,002	0,123
	D2	93,136	6,815	0,010	0,002	0,073
Superficie C	D2	93,419	6,509	0,010	0,002	0,091
	D2	93,068	6,864	0,010	0,002	0,086
	D£	93,455	6,491	0,010	0,002	0,076
	D3	94,072	5,743	0,010	0,002	0,200
Superficie D	D3	93,315	6,629	0,010	0,002	0,078
	D3	95,004	4,954	0,010	0,002	0,067
Media del campione		93,435	6,498	0,010	0,002	0,089

Campione 1 Cu-Sn9%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	91,945	7,304	0,580	0,002	0,187
	top	92,057	7,643	0,259	0,002	0,062
	D1	91,213	8,248	0,498	0,002	0,064
	D1	91,700	8,173	0,090	0,002	0,060

Superficie B	D1	91,446	8,374	0,149	0,002	0,058
	D1	91,021	8,947	0,010	0,002	0,058
	D2	91,282	8,654	0,030	0,002	0,062
	D2	91,841	8,117	0,011	0,002	0,059
Superficie C	D2	91,642	8,286	0,037	0,002	0,058
	D2	91,765	8,191	0,010	0,002	0,064
	D3	91,277	8,687	0,010	0,002	0,061
	D3	91,543	8,421	0,010	0,002	0,060
Superficie D	D3	91,504	8,464	0,010	0,002	0,059
	D3	92,010	7,955	0,010	0,002	0,060
Media del campione		91,520	8,376	0,073	0,002	0,060

Campione 2 Cu-Sn9%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	91,852	8,117	0,010	0,002	0,057
	top	91,723	8,241	0,010	0,002	0,062
	D1	92,067	7,896	0,010	0,002	0,061
	D1	92,014	7,951	0,010	0,002	0,060
Superficie B	D1	92,671	7,282	0,010	0,003	0,065
	D1	92,493	7,414	0,040	0,008	0,066
	D2	91,028	8,936	0,010	0,002	0,059
	D2	91,185	8,772	0,010	0,002	0,055
Superficie C	D2	91,441	8,528	0,010	0,002	0,059
	D2	91,621	8,313	0,032	0,002	0,059
	Bottom	90,690	9,255	0,023	0,002	0,057
	Bottom	91,912	8,014	0,028	0,002	0,064
Media del campione		91,815	8,137	0,017	0,003	0,061

Campione 1 Cu-Sn12%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	89,135	10,722	0,082	0,003	0,073
	top	90,097	9,839	0,017	0,002	0,069
	D1	89,415	10,544	0,010	0,002	0,061
	D1	89,463	10,496	0,010	0,002	0,064
Superficie B	D1	90,277	9,685	0,010	0,002	0,064
	D1	90,338	9,623	0,010	0,002	0,064
	D2	89,765	10,199	0,010	0,002	0,061
	D2	89,996	9,967	0,010	0,002	0,063
Superficie C	D2	89,749	10,213	0,010	0,002	0,063
	D2	91,082	8,875	0,010	0,002	0,065
	D3	89,857	10,002	0,084	0,002	0,077
	D3	89,790	9,910	0,214	0,002	0,103
Superficie D	D3	90,496	9,466	0,010	0,002	0,063

	D3	90,147	9,687	0,117	0,002	0,068
Media del campione		90,031	9,889	0,042	0,002	0,068

Tabella 4.2: Leghe a base di rame, stagno e piombo con concentrazioni variabili:

Campione 1 Cu-Sn6%-Pb4%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	88,955	6,368	4,338	0,002	0,365
	D1	89,973	5,961	3,944	0,002	0,148
Superficie B	D1	88,712	6,230	4,959	0,002	0,126
	D2	88,387	6,349	5,063	0,002	0,229
Superficie C	D2	89,094	5,864	4,926	0,002	0,145
	Bottom	87,853	6,192	5,848	0,002	0,135
Media del campione		89,042	6,101	4,723	0,002	0,162

Campione 2 Cu-Sn6%-Pb4%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	86,306	6,388	5,949	0,002	0,632
	D1	88,541	6,310	4,931	0,002	0,242
Superficie B	D1	87,348	6,308	5,778	0,002	0,577
	D2	84,453	7,314	6,247	0,002	0,588
Superficie C	D2	91,358	4,991	3,582	0,002	0,095
	Bottom	89,689	5,866	4,412	0,002	0,061
Media del campione		87,925	6,231	5,135	0,002	0,376

Campione 3 Cu-Sn6%-Pb4%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	88,487	6,169	5,256	0,002	0,117
	D1	88,197	6,061	5,663	0,002	0,105
Superficie B	D1	88,926	6,014	5,019	0,002	0,069
	D2	88,070	6,418	5,449	0,002	0,091
Superficie C	D2	88,823	5,871	5,223	0,002	0,109
	Bottom	88,078	5,676	6,066	0,002	0,206
Media del campione		88,504	6,091	5,339	0,002	0,094

Campione 4 Cu-Sn6%-Pb4%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	88,002	5,673	6,134	0,002	0,213
	D1	88,997	5,343	5,618	0,002	0,069
Superficie B	D1	89,179	5,229	5,552	0,002	0,068
	D2	88,768	5,291	5,885	0,002	0,084
Superficie C	D2	89,474	5,121	5,365	0,002	0,066
	Bottom	88,839	5,062	6,053	0,002	0,074

Media del campione	89,105	5,246	5,605	0,002	0,072
--------------------	--------	-------	-------	-------	-------

Campione 5 Cu-Sn6%-Pb4%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	88,250	5,080	6,608	0,002	0,088
	D1	88,610	5,134	6,203	0,002	0,078
Superficie B	D1	88,027	5,120	6,769	0,002	0,109
	D2	87,294	5,936	6,724	0,002	0,073
Superficie C	D2	87,756	5,289	6,908	0,002	0,071
	Bottom	88,136	4,924	6,886	0,002	0,080
Media del campione		87,922	5,370	6,651	0,002	0,083

Campione 6 Cu-Sn6%-Pb4%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	89,318	5,110	5,536	0,002	0,064
	D1	88,671	5,044	6,245	0,002	0,066
Superficie B	D1	89,910	4,734	5,315	0,002	0,068
	D2	90,250	4,828	4,892	0,002	0,055
Superficie C	D2	89,253	4,111	6,428	0,002	0,232
	Bottom	92,362	3,440	4,171	0,002	0,054
Media del campione		89,521	4,679	5,720	0,002	0,105

Campione 7 Cu-Sn6%-Pb4%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	88,429	6,100	5,288	0,005	0,183
	D1	89,177	6,427	4,340	0,005	0,062
Superficie B	D1	88,905	6,346	4,485	0,005	0,264
	D2	88,943	6,387	4,610	0,005	0,065
Superficie C	D2	88,840	6,195	4,465	0,005	0,503
	Bottom	90,146	5,335	4,474	0,005	0,053
Media del campione		88,966	6,339	4,475	0,005	0,224

Campione 1 Cu-Sn6%-Pb8%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	83,487	6,269	10,162	0,002	0,107
	D1	83,878	5,957	9,919	0,002	0,265
Superficie B	D1	83,564	6,094	10,218	0,002	0,148
	D2	83,285	6,065	10,616	0,002	0,060
Superficie C	D2	86,160	5,513	8,276	0,002	0,078
	Bottom	84,549	5,052	10,359	0,002	0,066
Media del campione		84,222	5,907	9,757	0,002	0,138

Campione 2 Cu-Sn6%-Pb8%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	83,780	6,040	10,140	0,002	0,066
	D1	83,181	5,945	10,729	0,002	0,170
Superficie B	D1	83,883	5,790	10,250	0,002	0,101
	D2	83,872	6,043	9,995	0,002	0,117
Superficie C	D2	80,825	5,871	13,052	0,002	0,267
	Bottom	84,270	5,595	10,103	0,002	0,057
Media del campione		82,940	5,912	11,007	0,002	0,164

Campione Cu-Sn6%-Pb8%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	84,588	6,142	9,179	0,002	0,101
	D1	85,445	6,070	8,436	0,002	0,074
Superficie B	D1	84,708	6,122	9,086	0,002	0,101
	D2	84,706	5,880	9,297	0,002	0,129
Superficie C	D2	85,285	5,404	9,234	0,002	0,095
	Bottom	84,390	5,969	9,602	0,002	0,064
Media del campione		84,733	5,760	9,409	0,002	0,117

Campione Cu-Sn6%-Pb8%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	85,176	5,981	8,801	0,002	0,066
	D1	85,744	5,951	8,266	0,002	0,066
Superficie B	D1	85,399	6,262	8,313	0,002	0,053
	D2	84,661	7,024	8,289	0,002	0,053
Superficie C	D2	82,432	5,802	11,735	0,002	0,056
	D3	85,096	5,248	9,626	0,002	0,055
Superficie D	D3	81,611	4,576	13,770	0,002	0,064
Media del campione		84,405	5,753	9,807	0,002	0,061

Campione 1 Cu-Sn6%-Pb12%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	77,033	5,117	17,811	0,002	0,060
	D1	77,840	5,276	16,827	0,002	0,079
Superficie B	D1	76,170	5,129	18,645	0,002	0,078
	D2	77,991	3,670	18,236	0,002	0,121
Superficie C	D2	76,756	5,567	17,647	0,002	0,056
	Bottom	78,136	5,525	16,263	0,002	0,094
Media del campione		75,543	4,980	19,421	0,002	0,077

Campione 2 Cu-Sn6%-Pb12%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	77,739	6,324	15,740	0,005	0,201
	D1	80,735	6,298	12,921	0,005	0,054
Superficie B	D1	79,385	6,318	14,244	0,005	0,058
	D2	81,467	6,315	12,171	0,005	0,055
Superficie C	D2	78,545	6,302	15,064	0,005	0,094
	Bottom	77,616	5,632	16,699	0,005	0,058
Media del campione		80,033	6,308	13,600	0,005	0,065

Tabella 4.3: Leghe a base di rame e zinco con concentrazioni variabili:

Campione Cu-Zn5%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	61,551	0,090	0,040	38,154	0,171
	top	62,972	0,255	0,232	35,919	0,481
	D1	93,352	0,021	0,011	6,417	0,214
	D1	93,392	0,027	0,027	6,373	0,204
Superficie B	D1	94,640	0,020	0,015	5,180	0,165
	D1	95,099	0,020	0,017	4,723	0,165
	D2	95,342	0,022	0,016	4,526	0,119
	D2	95,277	0,021	0,014	4,593	0,119
Superficie C	D2	95,576	0,019	0,018	4,248	0,164
	D2	95,478	0,024	0,025	4,358	0,138
	Bottom	95,291	0,021	0,011	4,606	0,096
	Bottom	95,418	0,023	0,015	4,413	0,153
Media del campione		94,887	0,022	0,017	4,944	0,154

Campione Cu-Zn10%						
		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	76,342	0,041	0,034	23,478	0,114
	top	87,782	0,020	0,019	12,126	0,078
	D1	89,160	0,018	0,015	10,718	0,111
	D1	89,202	0,016	0,007	10,720	0,078
Superficie B	D1	91,168	0,020	0,009	8,750	0,081
	D1	91,298	0,020	0,014	8,594	0,099
	D2	91,187	0,023	0,010	8,727	0,080
	D2	91,154	0,017	0,019	8,757	0,080
Superficie C	D2	91,218	0,018	0,011	8,696	0,080
	D2	91,327	0,024	0,023	8,400	0,250
	Bottom	91,666	0,021	0,013	8,157	0,166
	Bottom	91,655	0,025	0,017	8,035	0,287

Media del campione	90,714	0,020	0,014	9,170	0,107
--------------------	--------	-------	-------	-------	-------

Campione Cu-Zn15%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	72,493	0,025	0,031	27,360	0,107
	top	85,286	0,022	0,016	14,615	0,083
	D1	82,990	0,019	0,012	16,927	0,076
	D1	85,510	0,019	0,004	14,415	0,077
Superficie B	D1	85,944	0,016	0,012	13,952	0,095
	D1	85,642	0,017	0,008	14,274	0,079
	D2	85,725	0,018	0,006	14,200	0,077
	D2	85,748	0,018	0,023	14,157	0,078
Superficie C	D2	85,744	0,016	0,020	14,168	0,077
	D2	85,872	0,017	0,006	13,908	0,219
	Bottom	85,857	0,017	0,007	14,069	0,077
	Bottom	85,672	0,019	0,015	14,244	0,077
Media del campione		85,397	0,018	0,011	14,500	0,097

Campione Cu-Zn20%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	81,873	0,016	0,016	17,951	0,164
	top	81,702	0,021	0,012	18,208	0,080
	D1	81,848	0,020	0,009	18,070	0,076
	D1	78,025	0,022	0,016	21,885	0,076
Superficie B	D1	82,010	0,022	0,004	17,913	0,076
	D1	81,985	0,019	0,007	17,939	0,076
	D2	81,847	0,018	0,009	18,076	0,076
	D2	81,833	0,020	0,007	18,090	0,076
Superficie C	D2	81,843	0,016	0,010	18,080	0,075
	D2	81,326	0,017	0,014	18,592	0,076
	Bottom	80,956	0,019	0,005	18,965	0,076
	Bottom	81,865	0,016	0,007	18,061	0,076
Media del campione		81,340	0,019	0,010	18,581	0,076

Campione Cu-Zn25%

		Cu	Sn	Pb	Zn	Altro
Superficie A	top	64,065	0,026	0,031	35,523	0,358
	top	71,665	0,021	0,018	28,232	0,079
	D1	71,625	0,017	0,013	27,986	0,369
	D1	74,800	0,025	0,016	25,090	0,082
Superficie B	D1	78,627	0,019	0,010	21,294	0,075
	D1	78,636	0,019	0,005	21,253	0,110
	D2	77,724	0,019	0,010	22,195	0,075

Superficie C	D2	79,220	0,017	0,008	20,690	0,087
	D2	78,679	0,016	0,008	21,249	0,075
	D2	79,054	0,015	0,007	20,862	0,085
	Bottom	78,719	0,016	0,014	21,201	0,075
	Bottom	78,862	0,017	0,014	21,057	0,074
Media del campione		77,296	0,018	0,010	22,577	0,120

3.1.2 Struttura del metallo

L'obiettivo di questa analisi è lo studio della struttura microscopica delle leghe. In particolare, si sono studiate la disposizione e la forma dei grani. Questo tipo di analisi è stato effettuato attraverso l'osservazione del materiale al microscopio metallografico. Al fine di ottenere le corrette informazioni da tale osservazione i campioni sono stati opportunamente preparati e sottoposti ad un attacco metallografico, come descritto nella sezione materiali e metodi. L'interpretazione dei risultati ottenuti ha mostrato come la lega tenda a formarsi, nella fase di raffreddamento, costituendo grani piatti: molto larghi e sottili. Dunque, in una ricostruzione cartesiana, si ottengono grani con dimensioni lungo gli assi orizzontali molto più elevate rispetto a quelle lungo l'asse verticale.

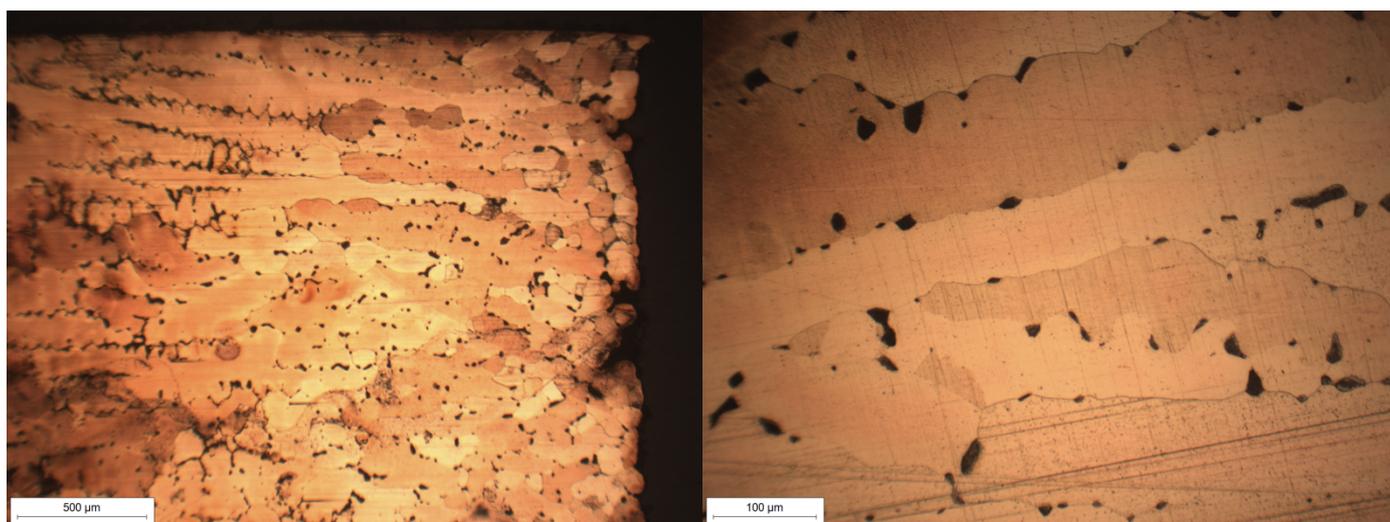


Figura 3.2: Immagini al microscopio metallografico dei grani e dei bordi di grano della lega (QUALE LEGA?).

3.2 Analisi delle patine con cloruri

Tutti i campioni patinati con la soluzione acquosa a base di cloruri, secondo le diverse tecniche, sono stati analizzati con spettroscopia raman; alcuni campioni, presi come esempio caratteristico della tipologia di patina, sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X ed osservati al microscopio a scansione elettronica.

3.2.1 Patine ottenute per immersione

Le analisi Raman effettuate su questa tipologia di campione hanno evidenziato la presenza di botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e clinoatacamite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$. Essi sono tre specie minerali cristalline differenti formati da cloruri di rame aventi la stessa formula chimica. Queste patine sono state prodotte su campioni in lega a base rame aventi composizione di rame, stagno e piombo differenti; nello specifico: rame 94%, stagno, 6%; rame 90%, stagno 6%, piombo 4%. Tuttavia, non si sono riscontrate significative differenze nelle patine ottenute su leghe diverse. Infatti, sono stati trovati gli stessi cristalli su tutti i campioni ed anche a livello macroscopico non vi

sono elementi distintivi tra le diverse patine. Di seguito vengono riportati alcuni esempi significativi di spettri Raman ottenuti analizzando questa tipologia di campioni.

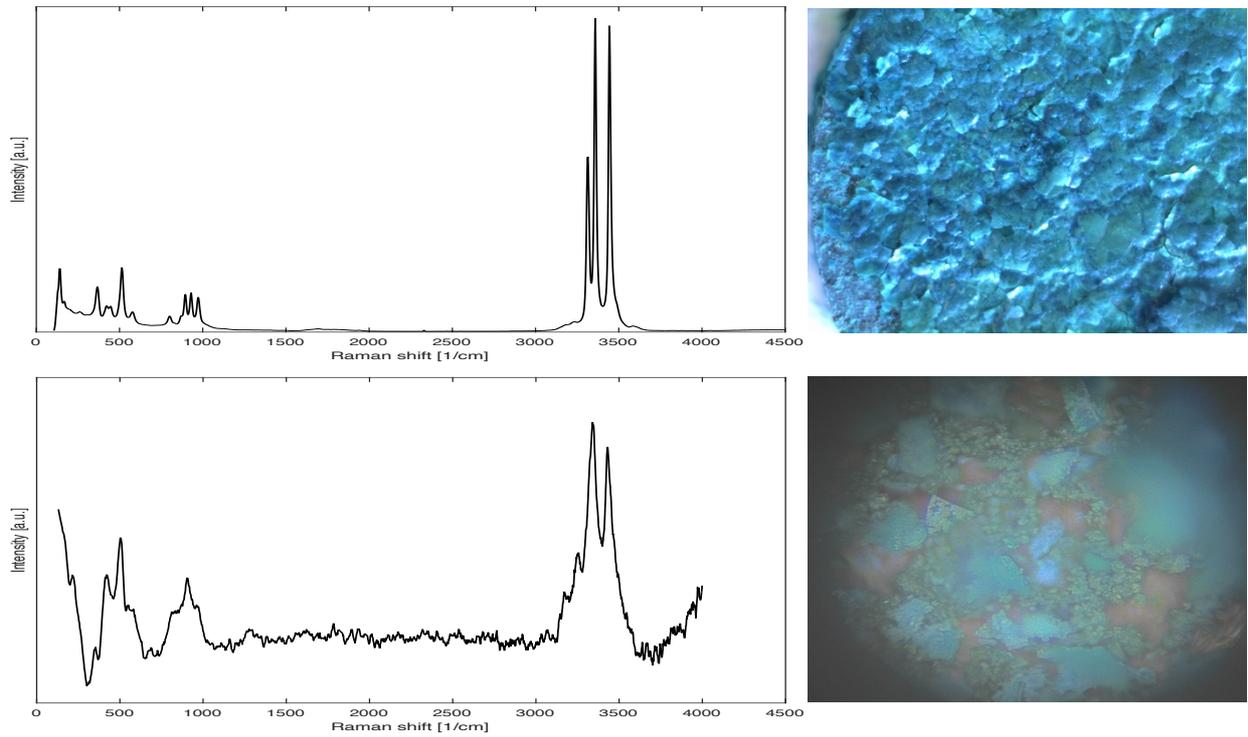


Figura 3.4: Confronto tra lo spettro Raman della clinoatacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

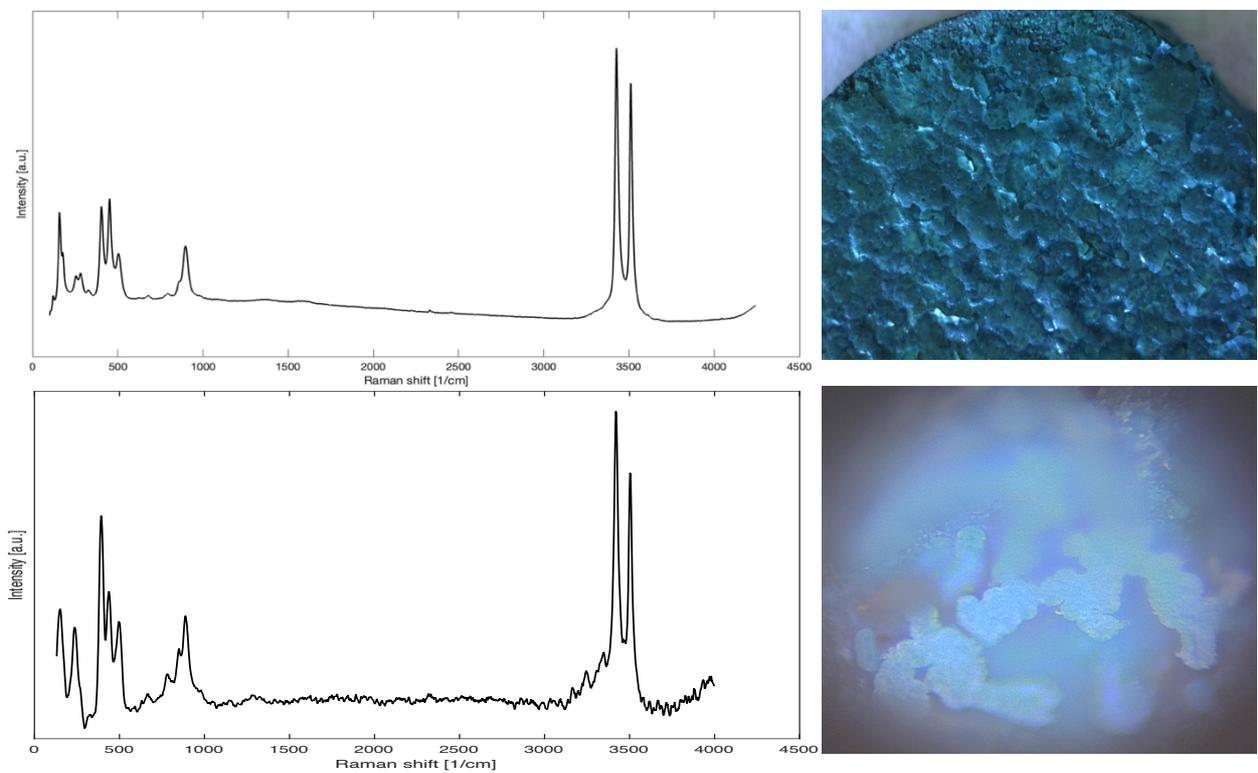


Figura 3.3: Confronto tra lo spettro Raman della botallackite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

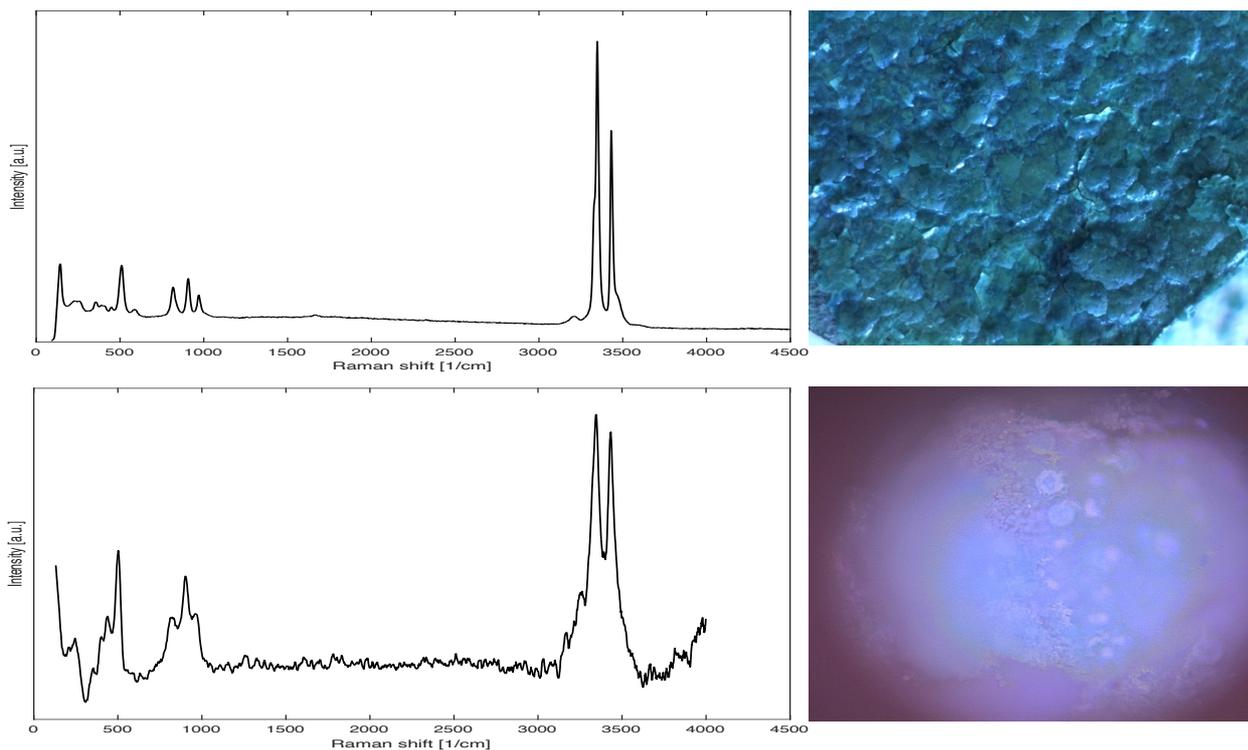


Figura 3.5: Confronto tra lo spettro Raman dell'atacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

Oltre alle analisi Raman, effettuate su tutti i campioni, è stata effettuata, su un campione di esempio avente la patina a base di cloruri prodotta per immersione, un'analisi mediante diffrazione a raggi X. Tale analisi ha confermato quanto riportato per la spettroscopia Raman ed in particolare la presenza di atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ come cristallo principale presente su tale campione.

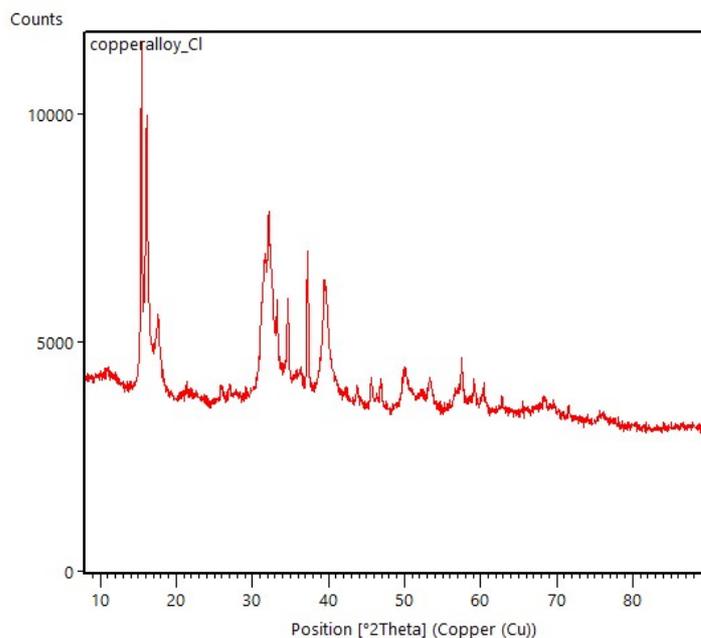


Figura 3.6: Diffratogramma a raggi X del campione analizzato.

Infine, sono state acquisite alcune immagini al microscopio a scansione elettronica della patina a base cloruri ottenuta mediante immersione di uno dei campioni preparati. Tali immagini sono state acquisite a diversi ingrandimenti allo scopo di conoscere e confrontare la superficie delle patine in diverse scale dimensionali. Di seguito vengono riportate alcune delle immagini più significative.

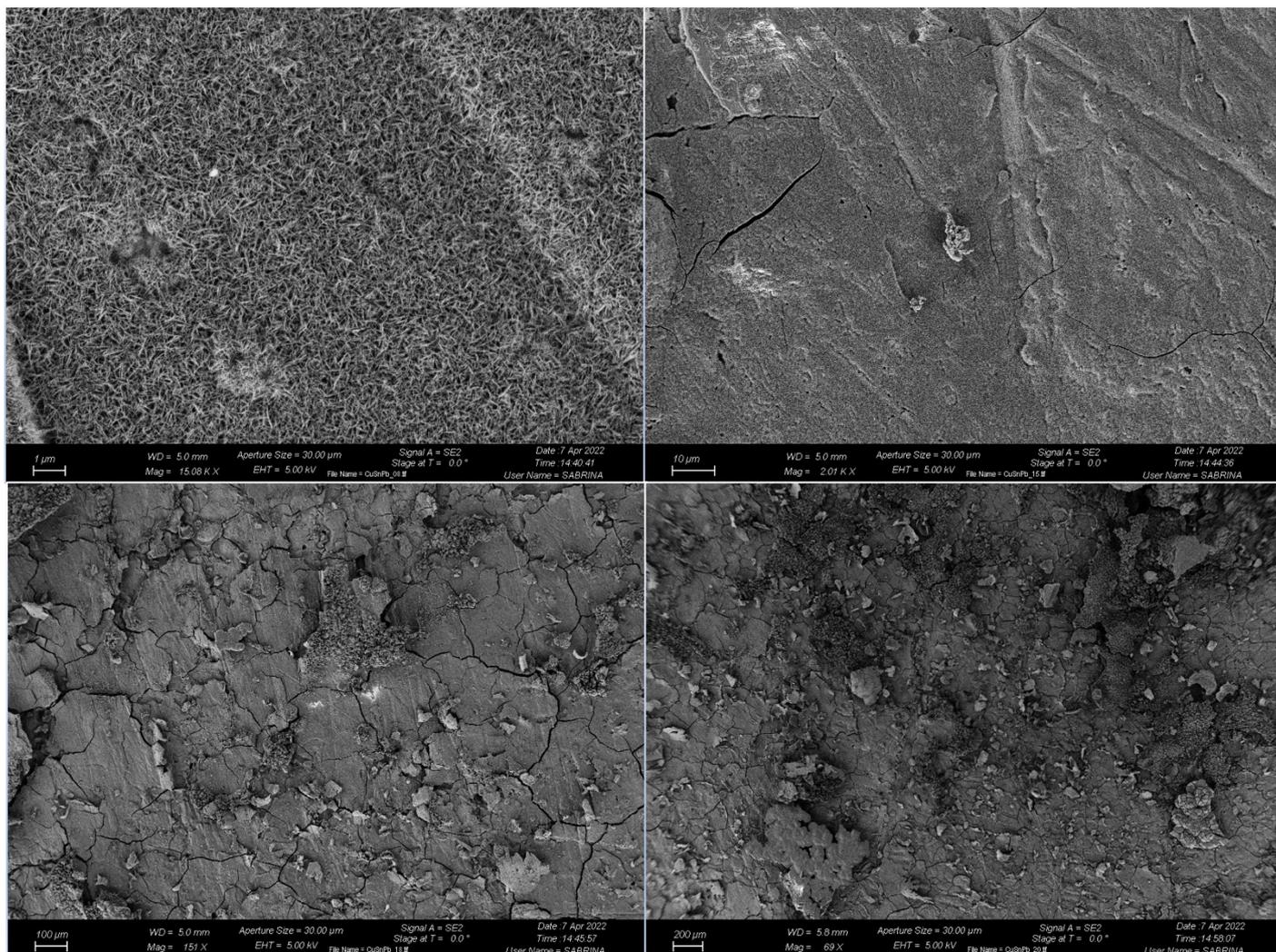


Figura 3.7: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della patina a base di cloruri ottenuta per immersione.

Dalle immagini con l'ingrandimento maggiore si può notare come la patina sia composta da cristalli molto piccoli e sottili simili a degli aghi. Invece, dalle immagini acquisite con un ingrandimento minore si può notare come la superficie della patina sembri friabile e poco compatta. Infatti, la patina tende ad esfoliarsi molto facilmente.

3.2.2 Patine con applicazione tramite pennello

Anche per questa tipologia di campioni le analisi Raman effettuate hanno evidenziato la presenza di botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e clinoatacamite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$. Tre minerali cristallini differenti formati da cloruri di rame aventi la stessa formula chimica. In questo caso la botallackite risulta essere il minerale prevalente. Queste patine sono state prodotte su campioni in lega a base rame aventi composizione di rame, stagno e piombo differenti; nello specifico: rame 94%, stagno, 6%; rame 90%, stagno 6%, piombo 4%. Tuttavia, anche in questo caso, non si sono riscontrate significative differenze nelle patine ottenute sulle diverse leghe. Infatti, sono stati trovati gli stessi cristalli su tutti i campioni ed anche a livello macroscopico non vi sono elementi distintivi tra le diverse patine. Di seguito vengono riportati alcuni esempi significativi di spettri Raman ottenuti analizzando questa tipologia di campioni.

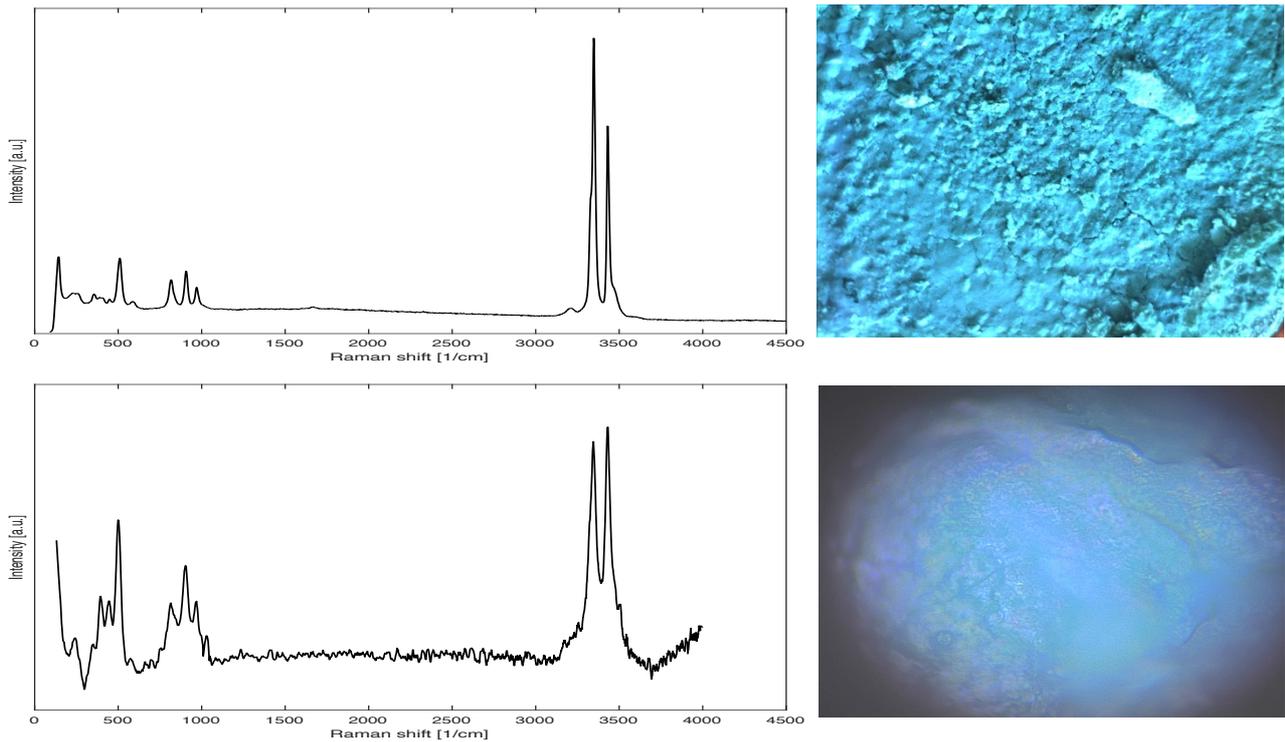


Figura 3.9: Confronto tra lo spettro Raman dell'atacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

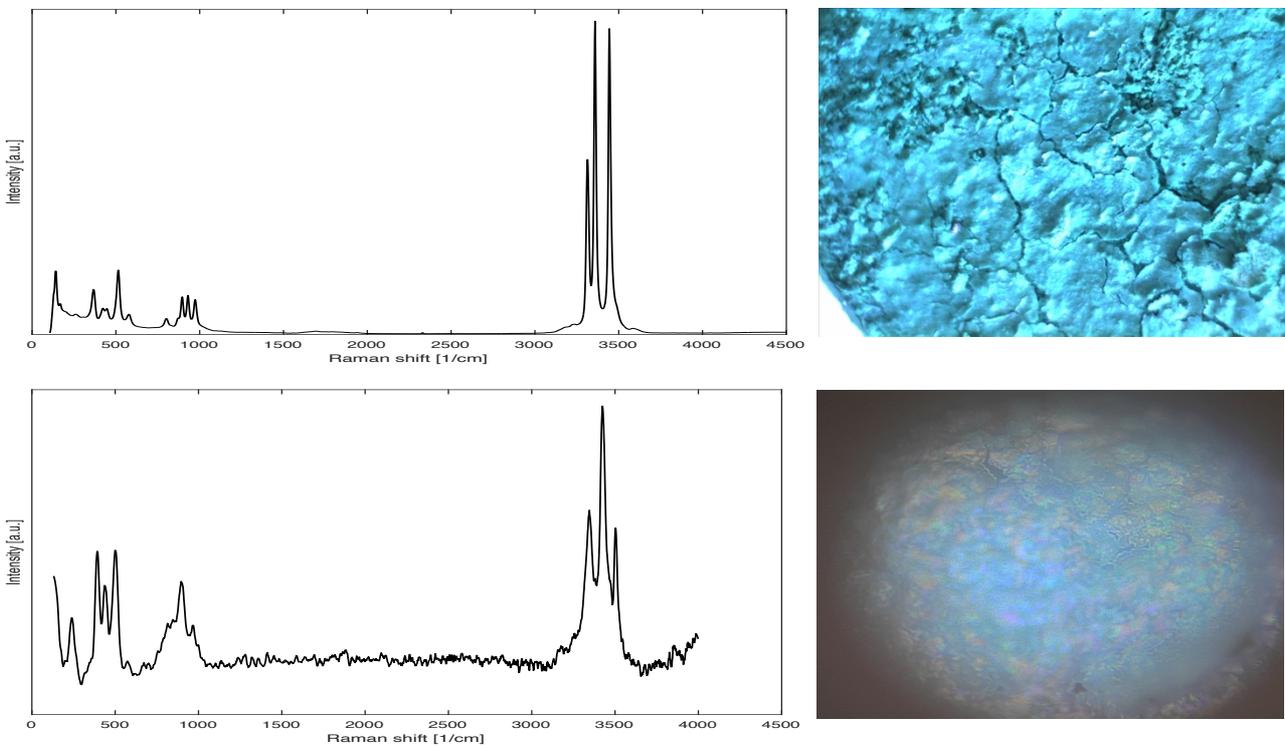


Figura 3.8: Confronto tra lo spettro Raman della clinoatacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

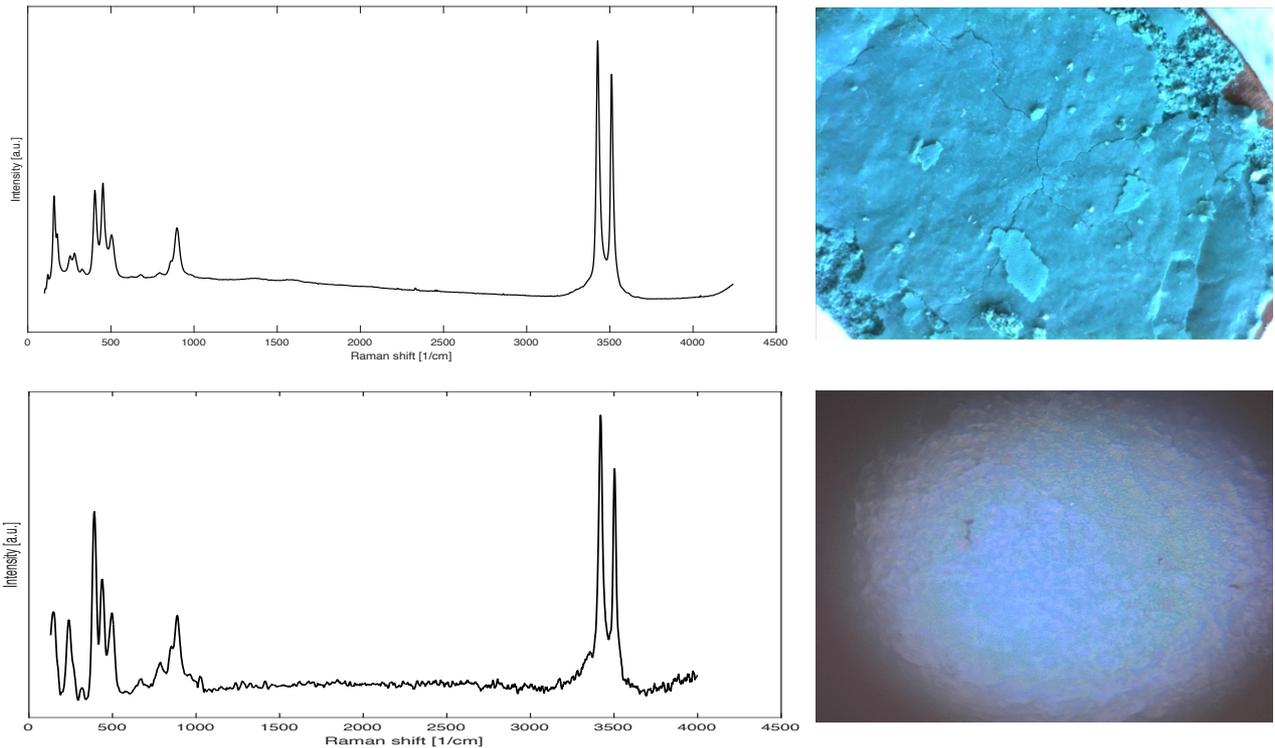


Figura 3.10: Confronto tra lo spettro Raman della botallackite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

Oltre alle analisi Raman, effettuate su tutti i campioni, è stata effettuata, su un campione di esempio avente la patina a base di cloruri prodotta mediante l'applicazione con il pennello, una misura con un diffrattometro a raggi X. Tale misura ha confermato quanto riportato per le analisi Raman ed in particolare la presenza di botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ come cristallo principale presente su tale campione.

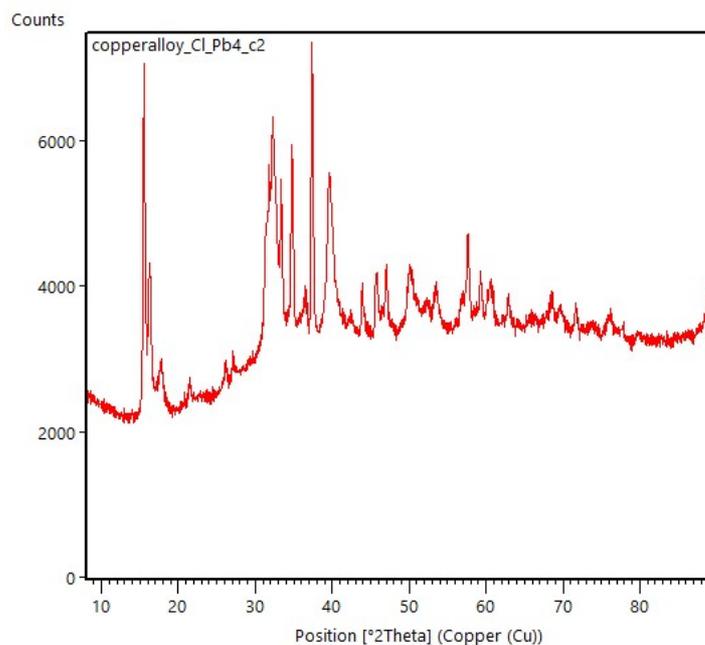


Figura 3.11: Diffrattogramma a raggi X del campione analizzato.

Infine, sono state acquisite alcune immagini al microscopio a scansione elettronica della patina, a base di cloruri ottenuta con il pennello, di uno dei campioni preparati. Tali immagini sono state acquisite a diversi ingrandimenti allo scopo di conoscere e confrontare la superficie delle patine in diverse scale dimensionali. Di seguito vengono riportate alcune delle immagini più significative.

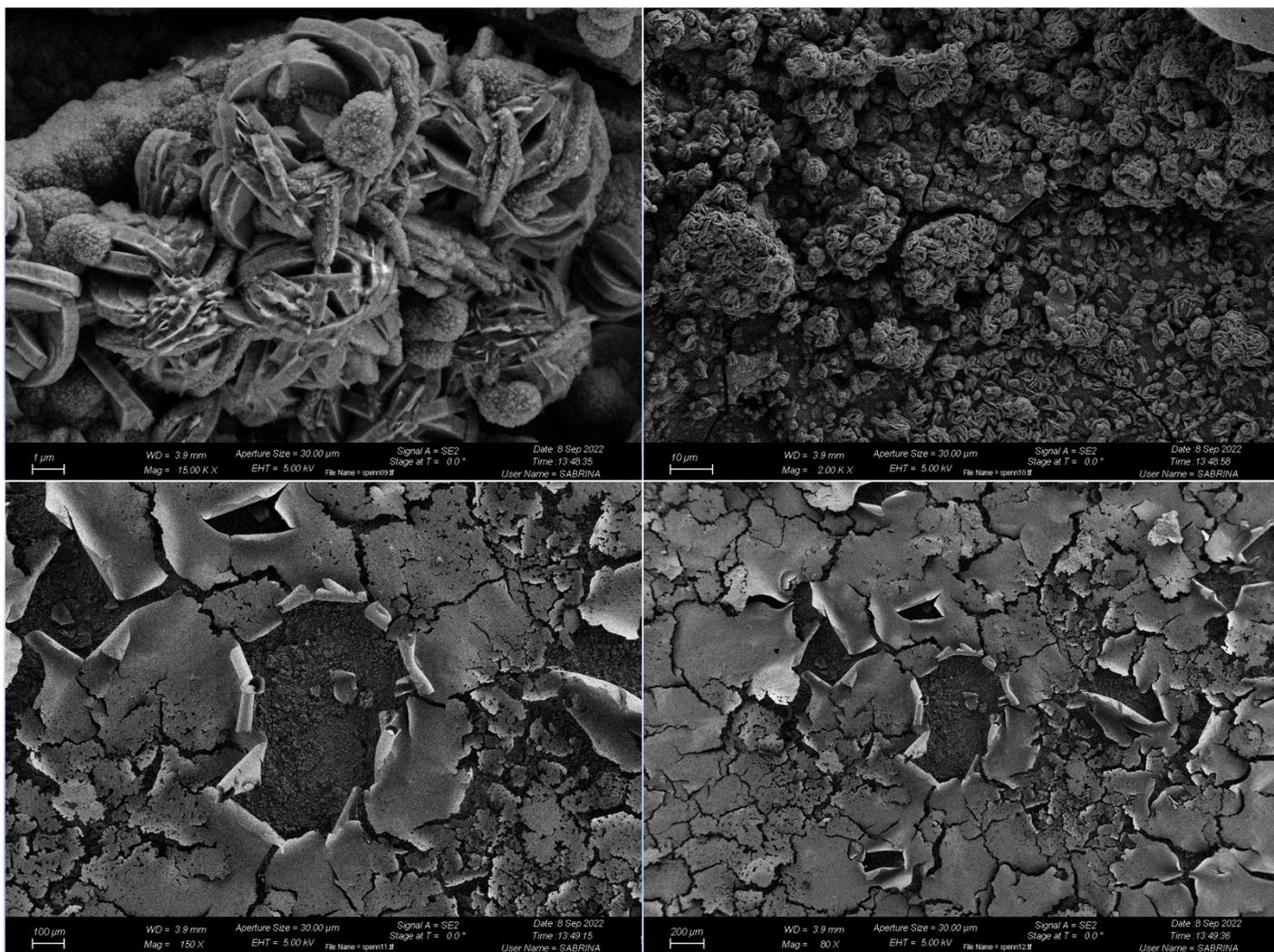


Figura 3.12: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della patina a base di cloruri applicata mediante l'utilizzo di un pennello.

3.2.3 Patine con applicazione tramite pipetta

Anche per questa tipologia di campioni le analisi Raman effettuate hanno evidenziato la presenza di botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e clinoatacamite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$. Tre minerali cristallini differenti formati da cloruri di rame aventi la stessa formula chimica. Anche in questo caso la botallackite risulta essere il minerale nettamente prevalente. Queste patine sono state prodotte su campioni in lega a base rame aventi composizione di rame, stagno e piombo differenti; nello specifico: rame 94%, stagno, 6%; rame 90%, stagno 6%, piombo 4%. Tuttavia, anche in questo caso, non si sono riscontrate significative differenze nelle patine ottenute sulle diverse leghe. Infatti, sono stati trovati gli stessi cristalli su tutti i campioni ed anche a livello macroscopico non vi sono elementi distintivi tra le diverse patine. Di seguito vengono riportati alcuni esempi significativi di spettri Raman ottenuti analizzando questa tipologia di campioni.

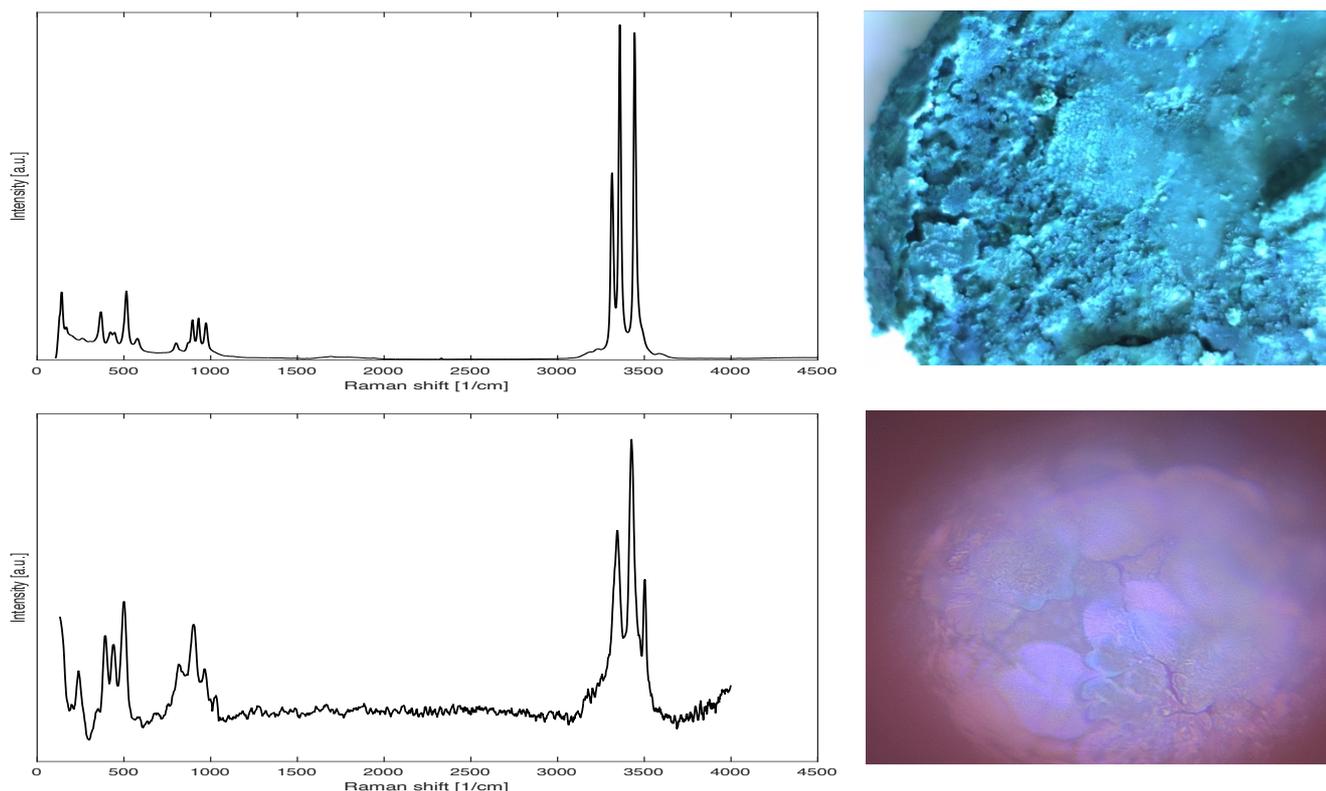


Figura 3.14: Confronto tra lo spettro Raman della clinoatacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

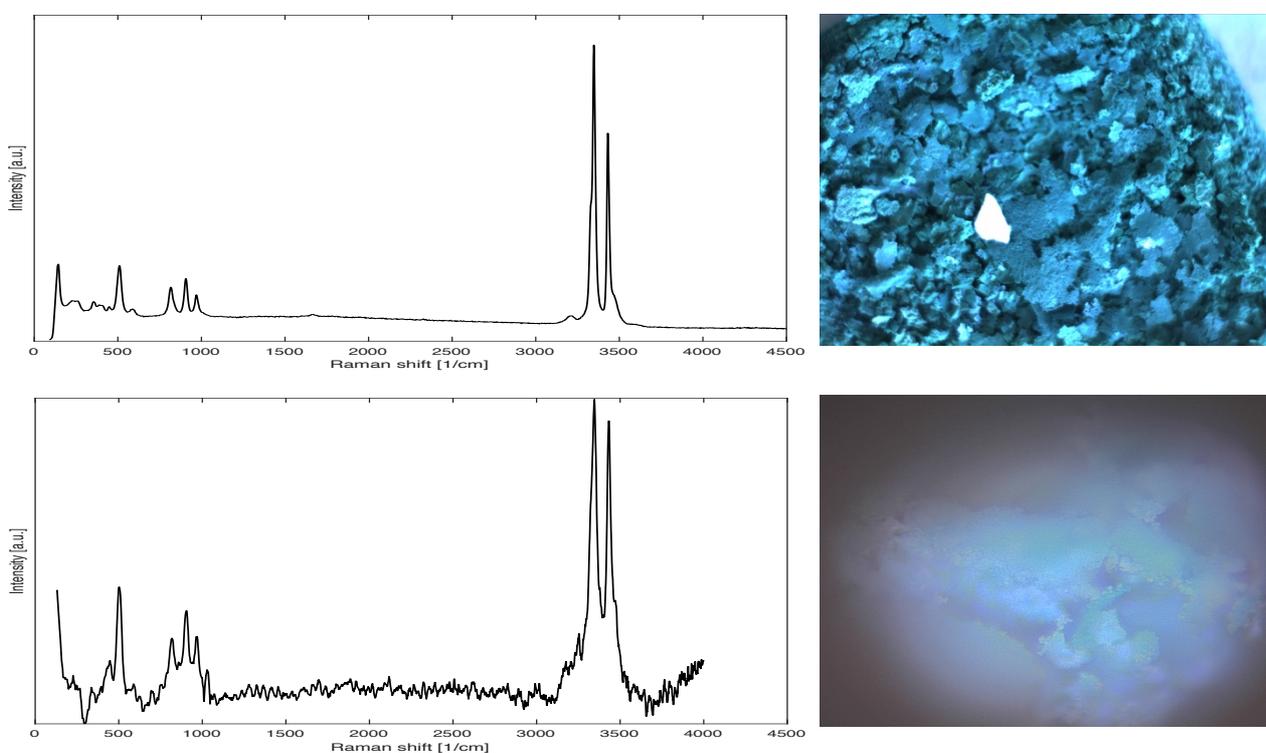


Figura 3.13: Confronto tra lo spettro Raman dell'atacamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

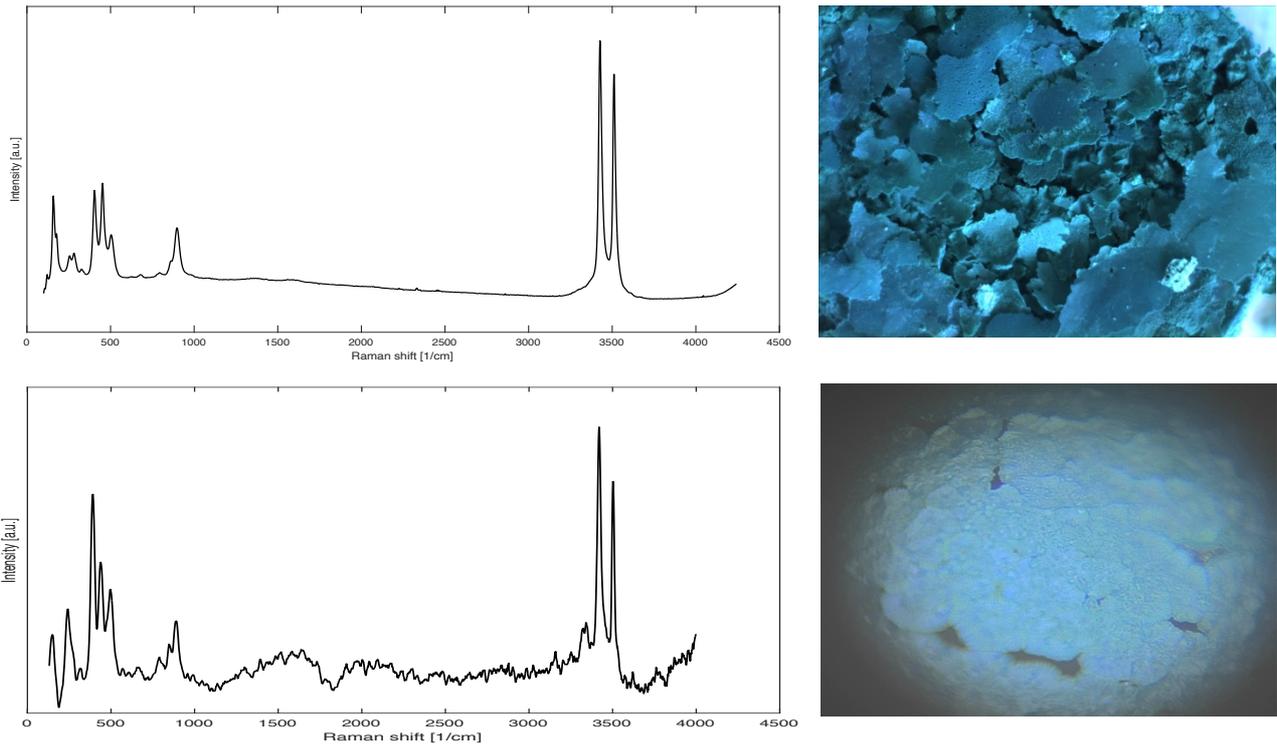


Figura 3.15: Confronto tra lo spettro Raman della botallackite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

Per questo tipo di patina non sono state effettuate le analisi di diffrazione a raggi X perché la patina è estremamente friabile e poco adesa al campione, dunque si sarebbe rischiato di rovinarlo. Sono, però, state acquisite alcune immagini al microscopio a scansione elettronica della patina, a base di cloruri ottenuta con il pennello, di uno dei campioni preparati. Tali immagini sono state acquisite a diversi ingrandimenti allo scopo di conoscere e confrontare la superficie delle patine in diverse scale dimensionali. Di seguito vengono riportate alcune delle immagini più significative.

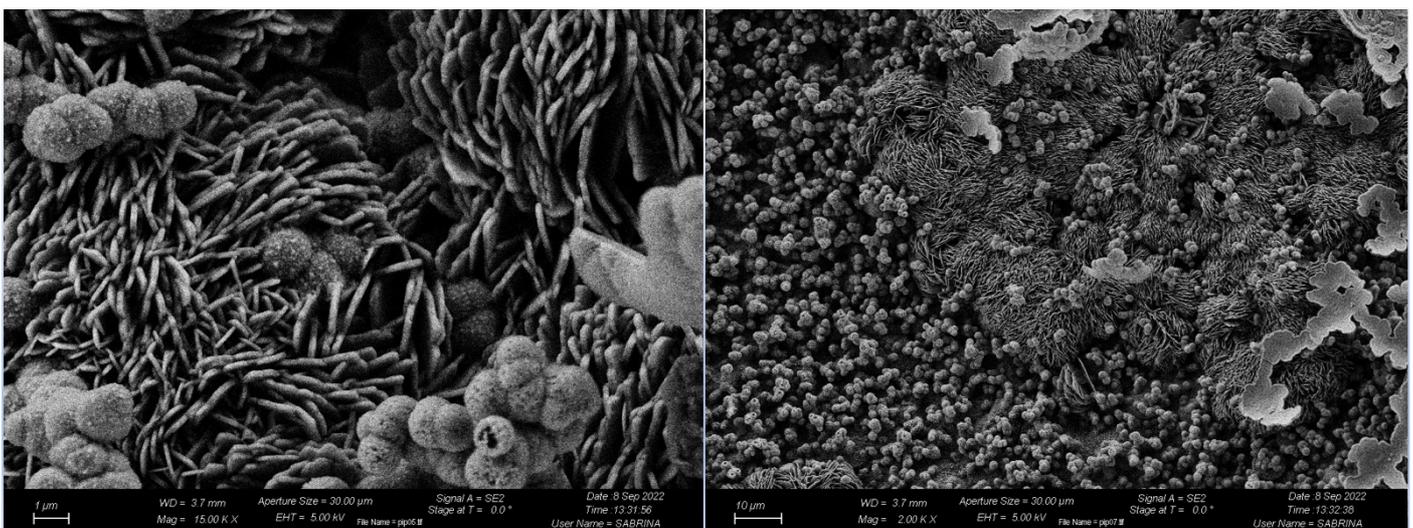


Figura 3.16: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della patina a base di cloruri applicata mediante l'utilizzo di una pipetta.

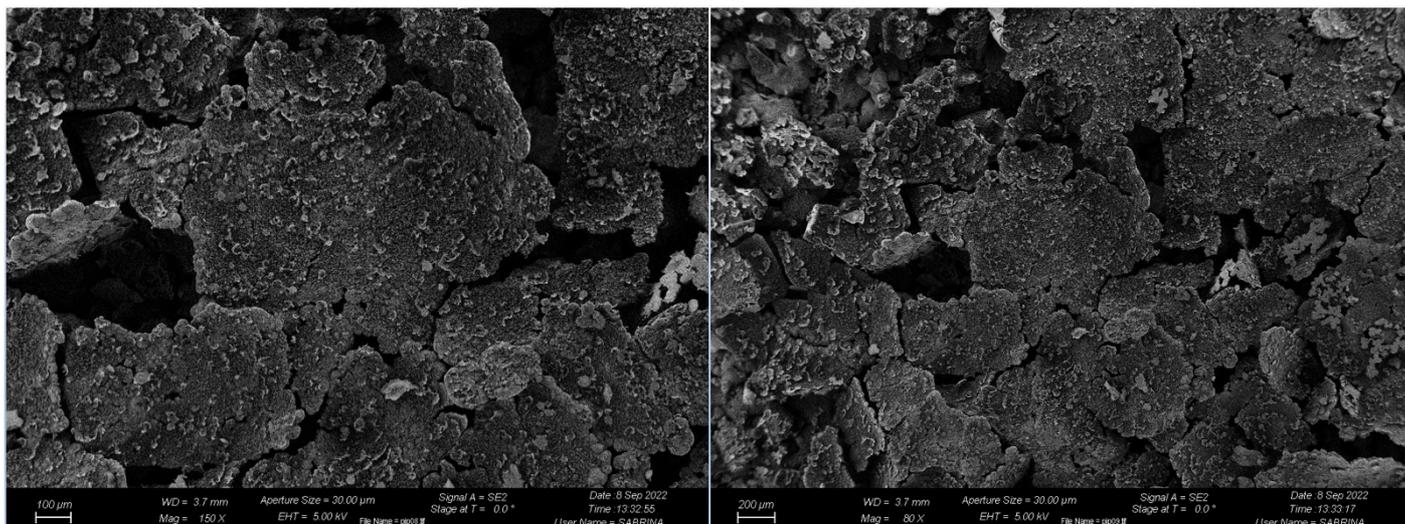


Figura 3.17: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della patina a base di cloruri applicata mediante l'utilizzo di una pipetta.

In conclusione, le patine a base di cloruri presentano sempre gli stessi ossidi. Tuttavia, nelle patine prodotte per immersione, con un tempo di contatto tra la soluzione ed il campione più prolungato, si formano prevalentemente atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ e clinoatacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$. Invece, per le patine prodotte con l'ausilio di un pennello e di una pipetta si ha un tempo di contatto tra campione e soluzione più breve e la patina viene prodotta prevalentemente in fase di asciugatura e all'interfaccia con l'aria; ciò porta alla formazione di botallackite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ come prodotto di corrosione principale della patina.

3.3 Analisi delle patine con solfati

Tutti i campioni patinati con la soluzione acquosa a base di solfati sono stati analizzati con spettroscopia raman; alcuni campioni, presi come esempio caratteristico della tipologia di patina, sono stati analizzati mediante diffrattometria a raggi X ed osservati al microscopio a scansione elettronica.

3.3.1 Patine ottenute per immersione

Le analisi Raman effettuate su questa tipologia di campione hanno evidenziato la presenza di brochantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, calcantite $[\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})]$, cuprite $[\text{Cu}_2\text{O}]$. Essi sono tre minerali cristallini formati da solfuri di rame. La brochantite è il minerale prevalente, la calcantite si osserva prevalentemente nelle analisi intermedie del processo di formazione della patina mentre la cuprite forma un sottile strato di ossido a contatto con il metallo al di sotto della patina. Queste patine sono state prodotte su campioni in lega a base rame aventi composizione di rame, stagno e piombo differenti; nello specifico: rame 94%, stagno, 6%; rame 88%, stagno, 12%; rame 90%, stagno 6%, piombo 4%. Tuttavia, non si sono riscontrate significative differenze nelle patine ottenute su leghe diverse. Infatti, sono stati trovati gli stessi cristalli su tutti i campioni ed anche a livello macroscopico non vi sono elementi distintivi tra le diverse patine. Di seguito vengono riportati alcuni esempi significativi di spettri Raman ottenuti analizzando questa tipologia di campioni.

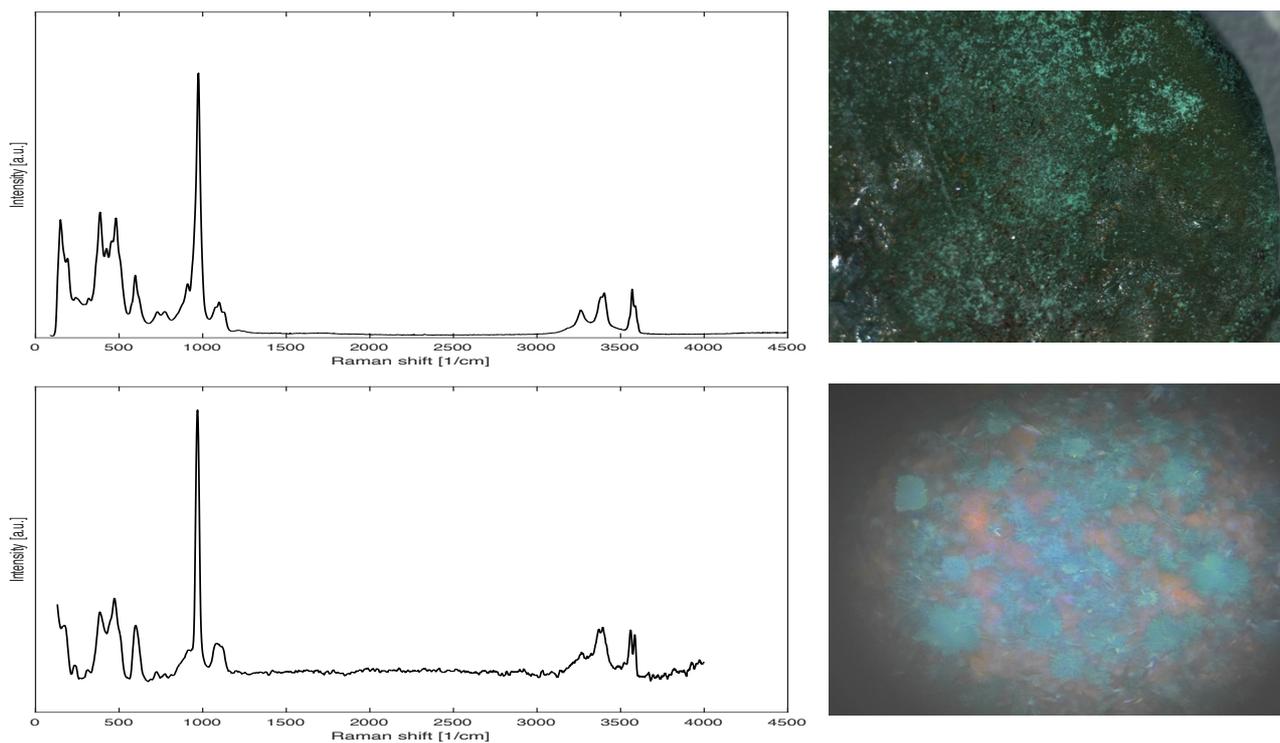


Figura 3.19: Confronto tra lo spettro Raman della brochantite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

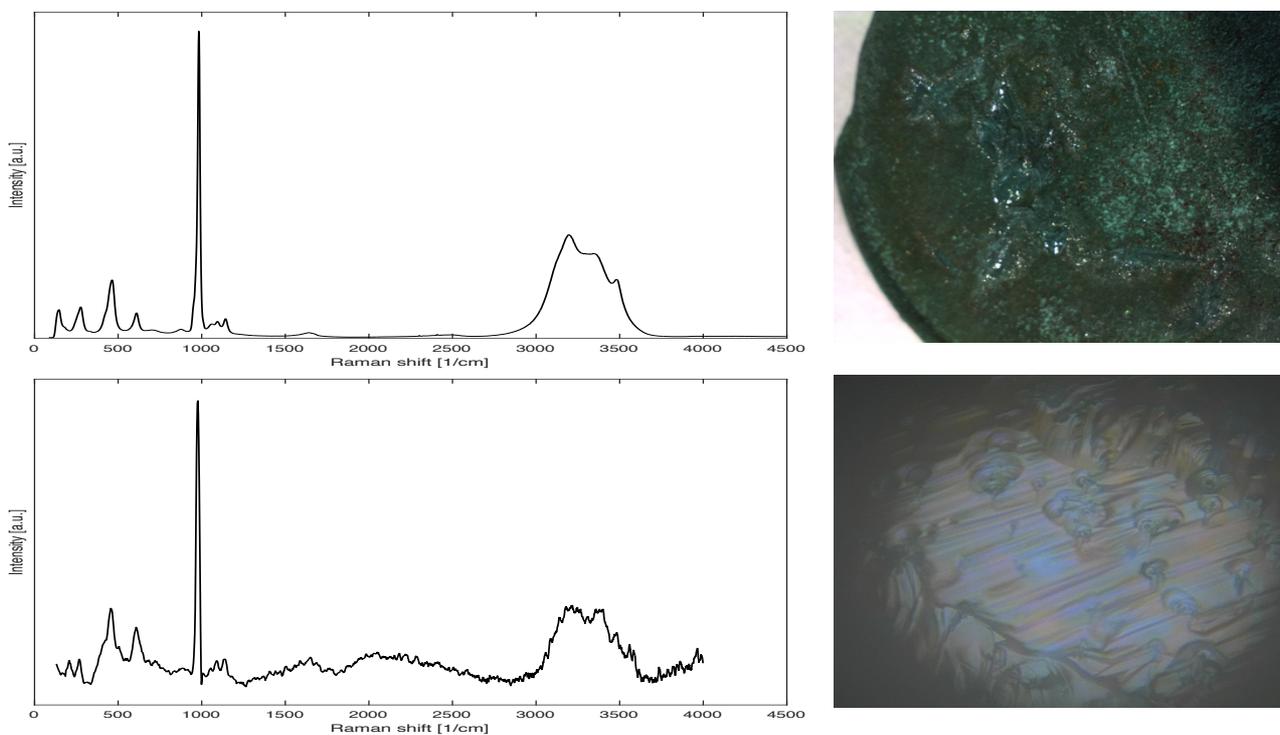


Figura 3.18: Confronto tra lo spettro Raman della calcantite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

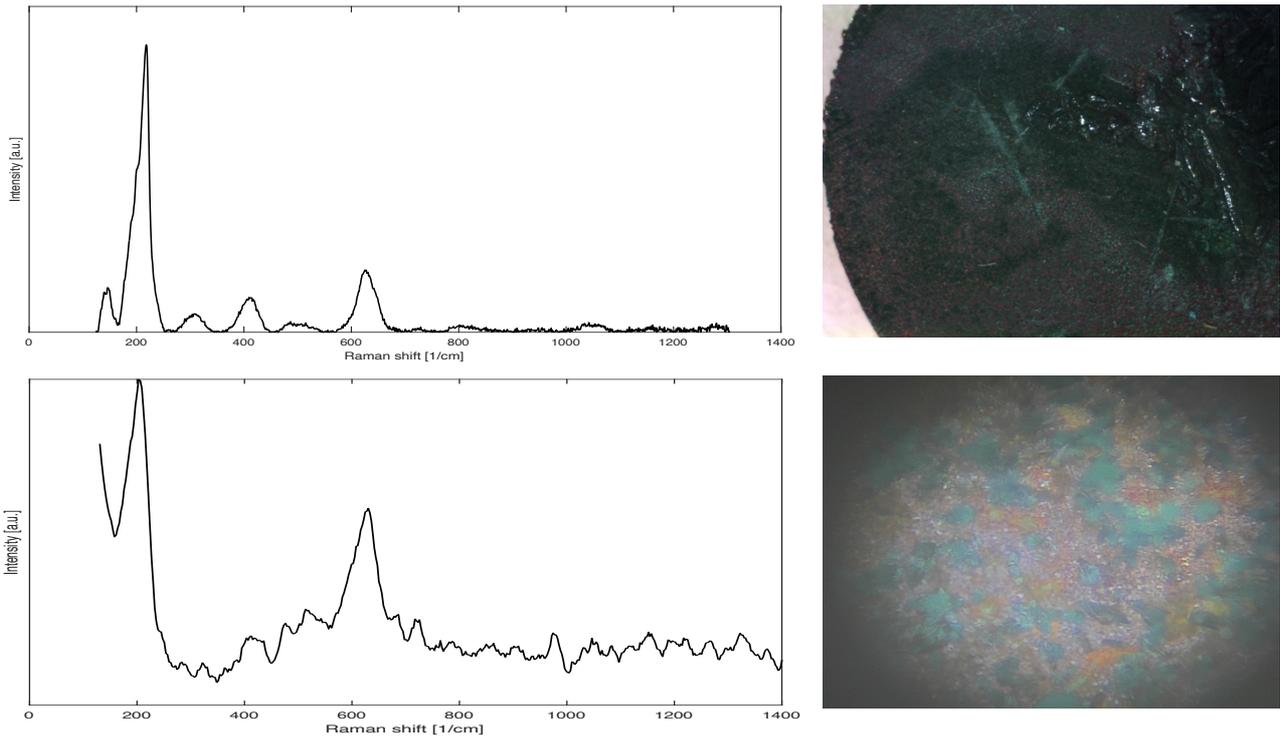


Figura 3.20: Confronto tra lo spettro Raman della cuprite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

Oltre alle analisi Raman, effettuate su tutti i campioni, è stata effettuata, su un campione di esempio avente la patina a base di solfati, una misura con un diffrattometro a raggi X. Tale misura ha confermato quanto riportato per le analisi Raman ed in particolare la presenza di brochantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ e cuprite $[\text{Cu}_2\text{O}]$ come cristalli principali presenti su tale campione.

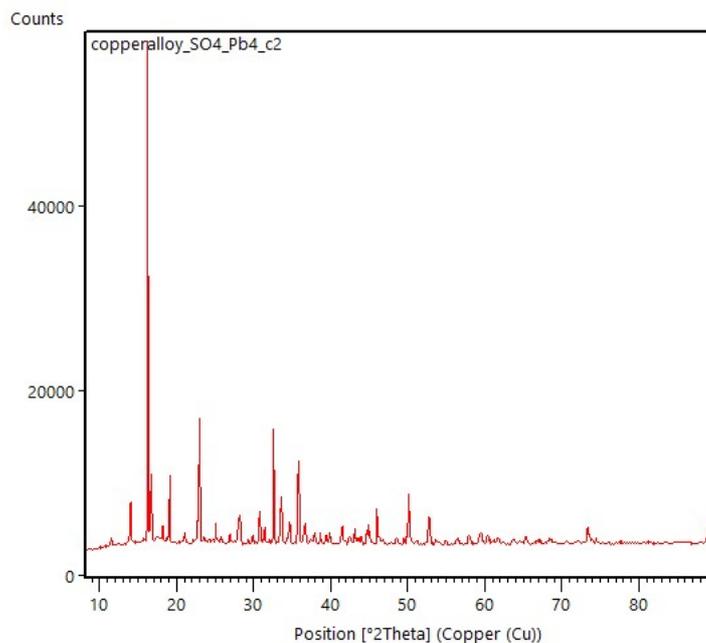


Figura 3.21: Diffratogramma a raggi X del campione analizzato.

Infine, sono state acquisite alcune immagini al microscopio a scansione elettronica della patina, a base di solfati, di uno dei campioni preparati. Tali immagini sono state acquisite a diversi ingrandimenti allo scopo di conoscere e confrontare la superficie delle patine in diverse scale dimensionali. Di seguito vengono riportate alcune delle immagini più significative.

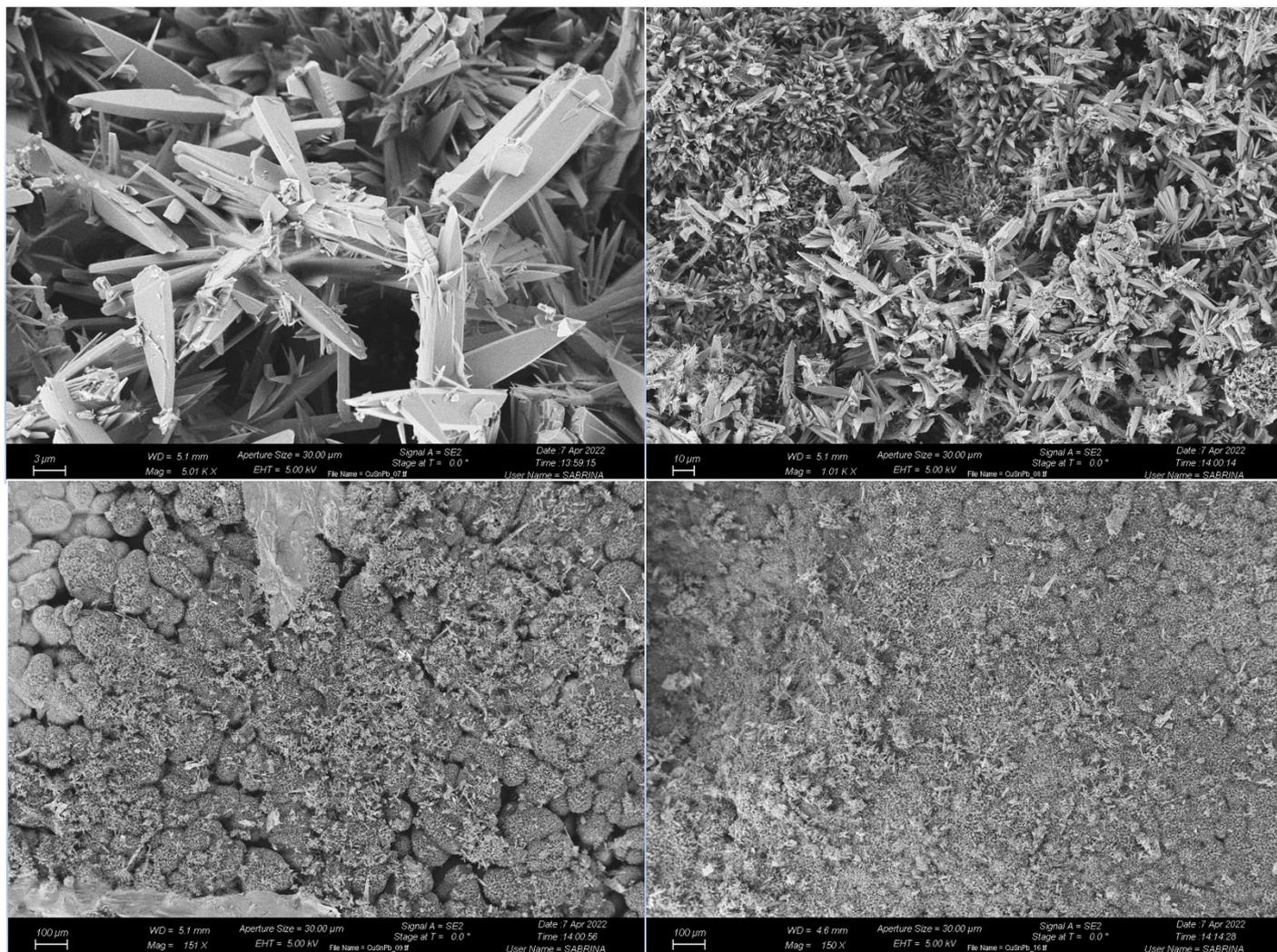


Figura 3.22: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della patina a base di solfati.

3.4 Analisi delle patine sui campioni interrati

Tutti i campioni patinati nel terreno sono stati analizzati mediante la spettroscopia raman. Sono, inoltre, stati analizzati mediante diffrazione a raggi X, alcuni campioni del terreno nel quale sono stati sepolti i campioni.

Le analisi Raman sono state effettuate circa una volta al mese per monitorare l'evoluzione della patina. Tuttavia, esse sono di difficile interpretazione poiché, per non rischiare di rovinare la patina, i campioni non si possono pulire a fondo e dunque rimane sempre una notevole interferenza del terreno. In ogni caso gli spettri sono stati osservati attentamente e si è ritrovata la clinooatamite come principale prodotto di corrosione. Inoltre, essa è stata ritrovata sia sotto forma di grossi cristalli, visibili ad occhio nudo (come si può vedere in figura 4.24), la cui analisi con la spettroscopia Raman genera degli spettri puliti; sia come parte indistinguibile della patina che genera degli spettri nei quali è presente l'interferenza del terreno ma in cui si riescono a distinguere i picchi caratteristici del

minerale (come si può vedere in figura 4.23). Di seguito vengono riportati alcuni degli spettri Raman più significativi per questa tipologia di campioni.

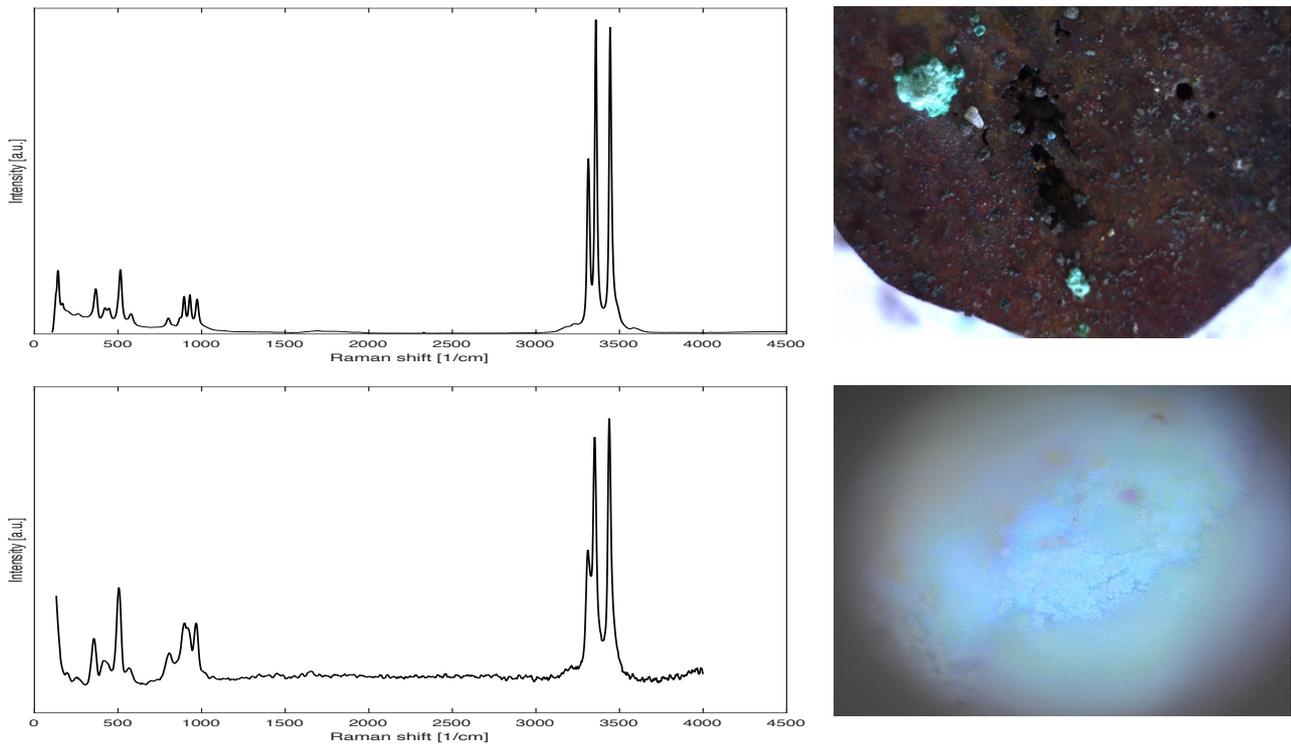


Figura 3.23: Confronto tra lo spettro Raman della clinoactamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

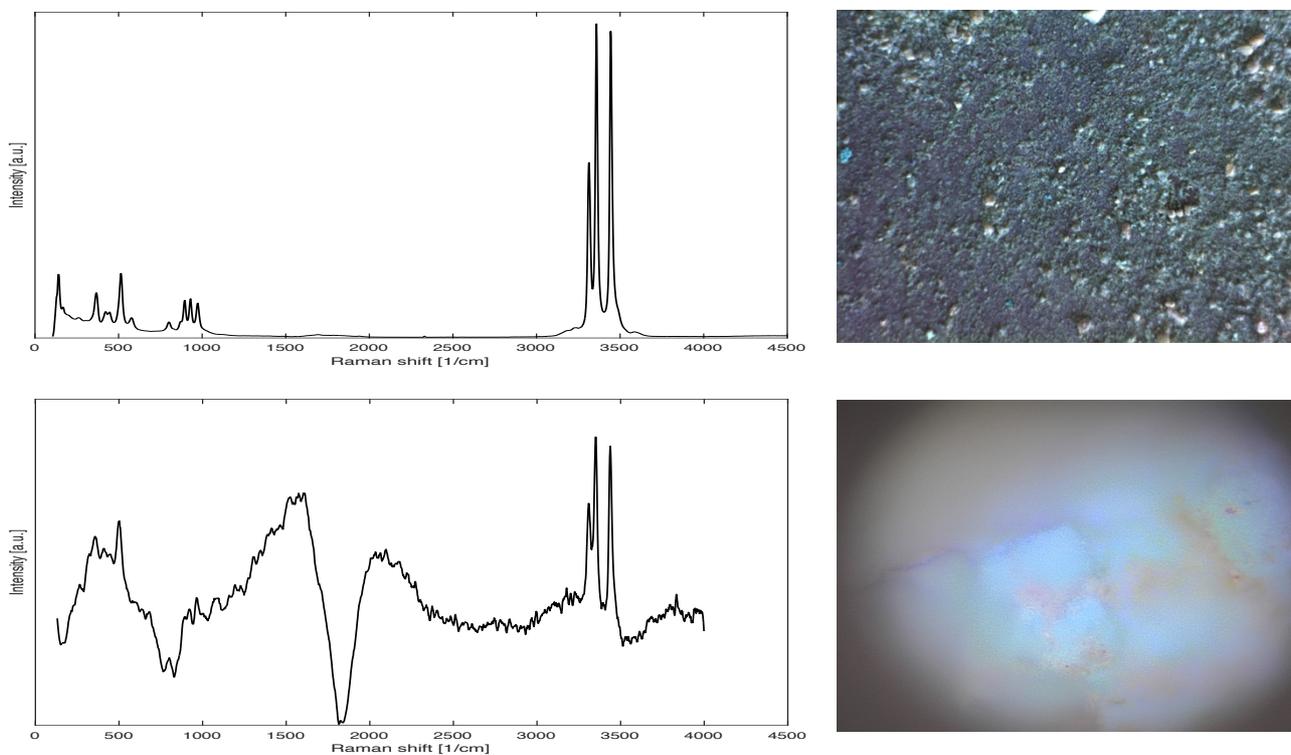


Figura 3.24: Confronto tra lo spettro Raman della clinoactamite (in alto a sinistra) e lo spettro Raman del campione analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione ottenuta con una microcamera (in alto a destra) ed immagine del punto di analisi ottenuta con il microscopio del Raman (in basso a destra).

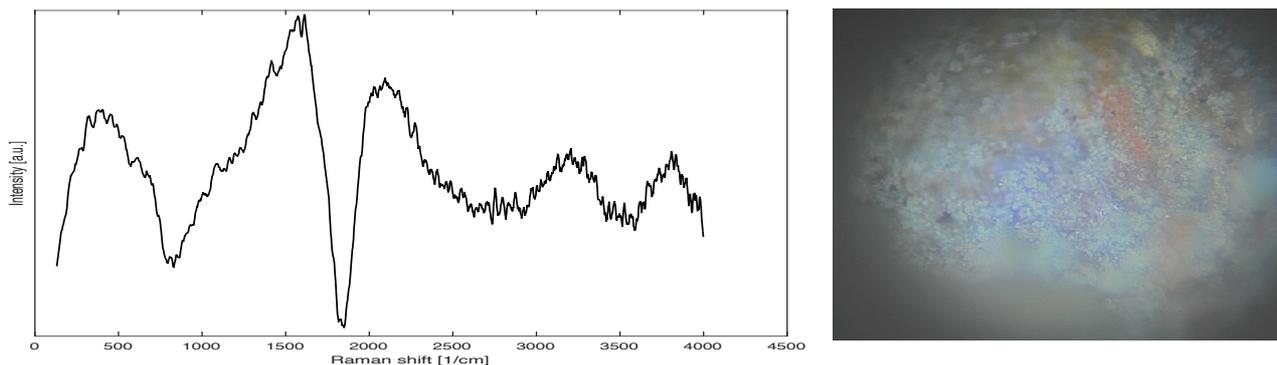


Figura 3.25: Esempio di spettro Raman co interferenza del terreno tipico per i campioni interrati.

Le analisi mediante la diffrazione a raggi X del terreno sono state effettuate con un duplice obiettivo: conoscere la composizione del terreno utilizzato per produrre le patine e capire la reale differenza tra le due diverse tipologie di terreno, denominate come terreno chiaro e terreno scuro. Le analisi hanno mostrato come nel terreno siano presenti, come da aspettative, moltissimi elementi e composti; i più presenti e significativi dei quali risultano essere: calcite [CaCO_3], quarzo [SiO_2] ed anatacamite [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$]. Quest'ultimo minerale, a base di cloruri, probabilmente è dovuto all'azione di umidificazione del terreno, effettuata mediante l'aggiunta di acqua di rubinetto talvolta addizionata di sali, utile a simulare l'effetto delle piogge e ad aumentare la velocità di corrosione per avere un esperimento accelerato. Inoltre, le analisi non hanno mostrato particolari differenze di composizione tra i due campioni analizzati, nonostante essi risultino macroscopicamente di colorazione diversa.

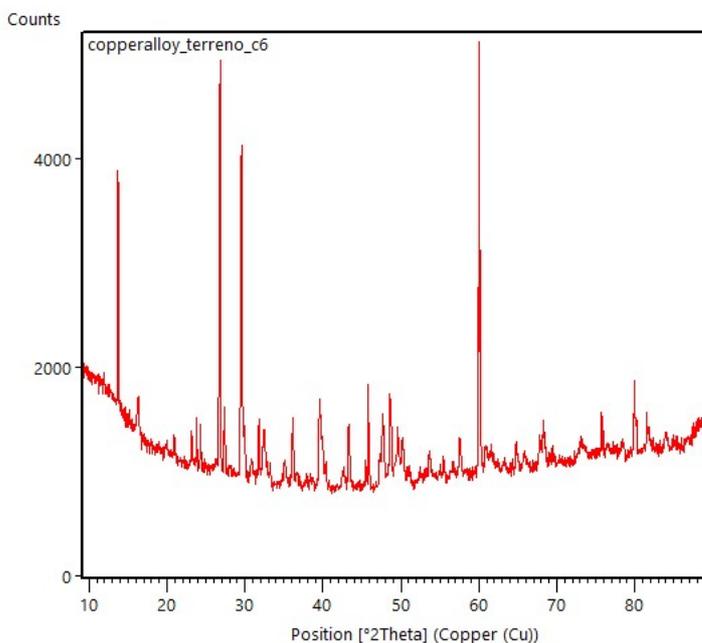


Figura 3.26: Diffratogramma a raggi X di un campione di terreno.

3.5 Analisi delle patine elettrochimiche

I campioni patinati per via elettrochimica sono, invece, stati analizzati esclusivamente mediante spettroscopia Raman. Ciò è dovuto al fatto che l'esperimento avesse come obiettivo quello di produrre una patina di cuprite [Cu_2O]. Dunque, l'analisi Raman risulta sufficiente a tale verifica. L'esperimento è stato ripetuto prima su di un campione in rame, basandosi su uno studio pregresso

effettuato su tale materiale e successivamente su di una lega a base rame (Cu94%-Sn6%) cercando di ottenere risultati simili. Le analisi, condotte sui campioni di entrambi gli esperimenti, hanno riscontrato lo stesso tipo di patina. I risultati, infatti, mostrano come i campioni presentino una sottile patina scura, di colore nero, che la spettrometria Raman ha identificato come cuprite [Cu₂O]. Di seguito vengono riportati alcuni spettri Raman significativi per questa tipologia di patina.

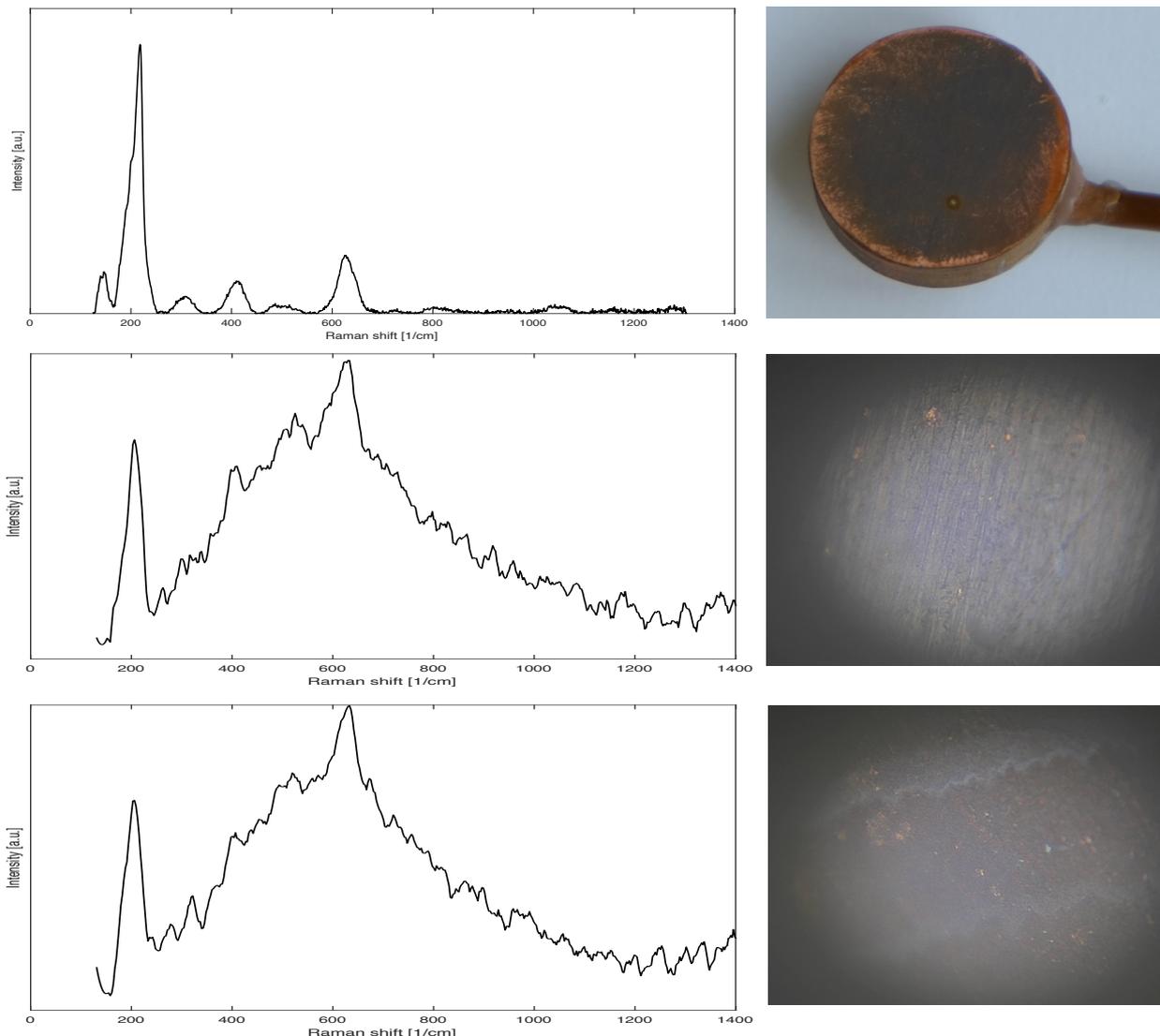


Figura 3.27: Confronto tra lo spettro Raman della cuprite (in alto a sinistra), lo spettro Raman del campione in lega di rame analizzato (in centro a sinistra) e lo spettro Raman del campione in rame analizzato (in basso a sinistra). Immagine del campione in rame ottenuta con una fotocamera ad alta risoluzione (in alto a destra) ed immagini dei punti di analisi ottenute con il microscopio del Raman (in basso ed in centro a destra).

3.6 Analisi dello spessore delle patine

Questo tipo di analisi è stato effettuato su quattro campioni aventi patina di origine diversa: un campione patinato per immersione con la soluzione a base di cloruri; un campione patinato per immersione con la soluzione a base di solfati; un campione con l'applicazione della soluzione a base di cloruri effettuata mediante un pennello; un campione con l'applicazione della soluzione a base di cloruri effettuata mediante una pipetta. I campioni utilizzati per questo tipo di analisi sono stati opportunamente trattati e preparati come descritto nella sezione *materiali e metodi*. Dunque, alla fine del trattamento, sono stati ottenuti campioni inglobati, sezionati, lucidati a specchio e metallizzati. Tali campioni sono stati osservati prima al microscopio metallografico e successivamente al microscopio a scansione elettronica (SEM). In questo caso si è utilizzata anche la funzione

backscattered del microscopio per acquisire delle immagini aventi una colorazione su scala di grigi sulla base dei diversi elementi presenti sul campione. Sono state quindi acquisite le immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) che vengono riportate in figura 3.29. Inoltre, da queste immagini è possibile ricavare un valore indicativo dello spessore della patina. Nella seguente tabella sono raccolti i valori di spessori ricavati dalle immagini per tutti i campioni analizzati.

Tabella 4.4: Analisi degli spessori delle patine ottenuti con il microscopio a scansione elettronica.

Tipologia di campione	Spessore minimo [μm]	Spessore massimo [μm]	Spessore medio [μm]
Patina a base di cloruri applicata mediante immersione	5	30	10
Patina a base di cloruri applicata mediante un pennello	10	25	20
Patina a base di cloruri applicata mediante una pipetta	20	100	60
Patina a base di solfati applicata mediante immersione	5	20	10

Dai risultati si può notare come l'applicazione della soluzione per immersione produca una patina più sottile; viceversa, le applicazioni della soluzione tramite il pennello e la pipetta portano ad uno spessore più elevato della patina. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che lo spessore della patina si formi in seguito a cicli di bagnatura ed asciugatura che risultano più efficaci con queste ultime due tecniche. Inoltre, la patina ottenuta con l'utilizzo del pennello risulta più compatta di quella ottenuta con l'utilizzo della pipetta. Infatti, lo spessore di quest'ultima patina risulta estremamente elevato soprattutto per la tendenza degli ossidi che la compongono a gonfiarsi e dare origine ad esfoliazione. Infine, si può notare come le patine a base di cloruri e di solfati ottenute per immersione, seppur molto diverse tra loro per composizione, morfologie ed origine, hanno uno spessore molto simile. Di seguito vengono riportate alcune immagini significative della sezione della patina acquisite grazie al microscopio a scansione elettronica (SEM).

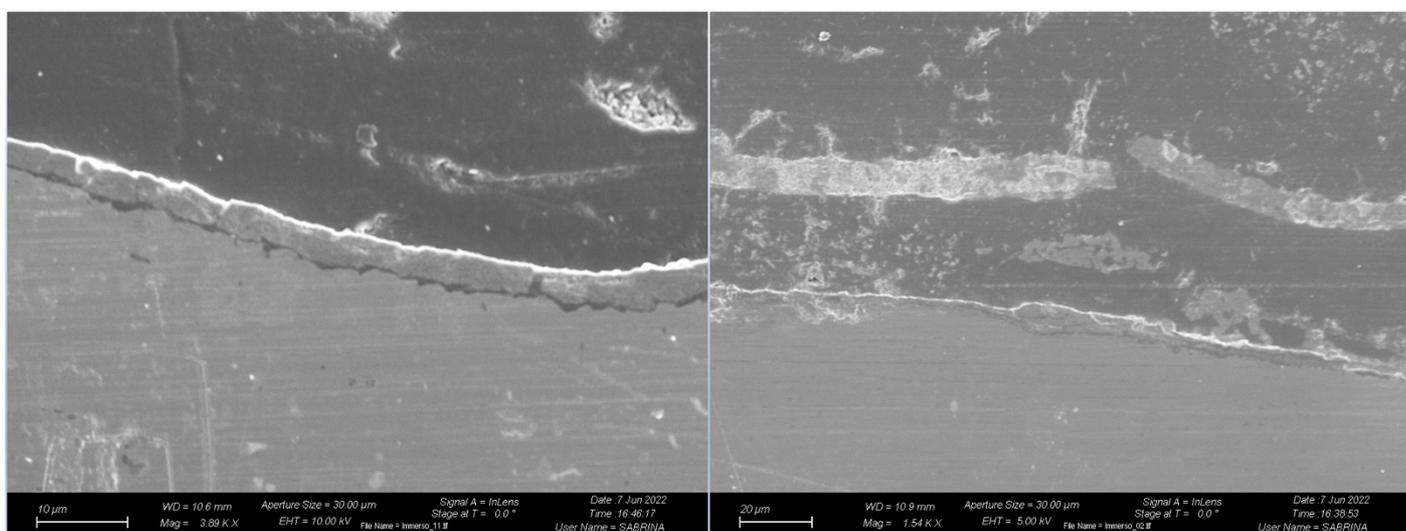


Figura 3.29: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della sezione della patina ottenuta per immersione del campione in una soluzione a base di cloruri.

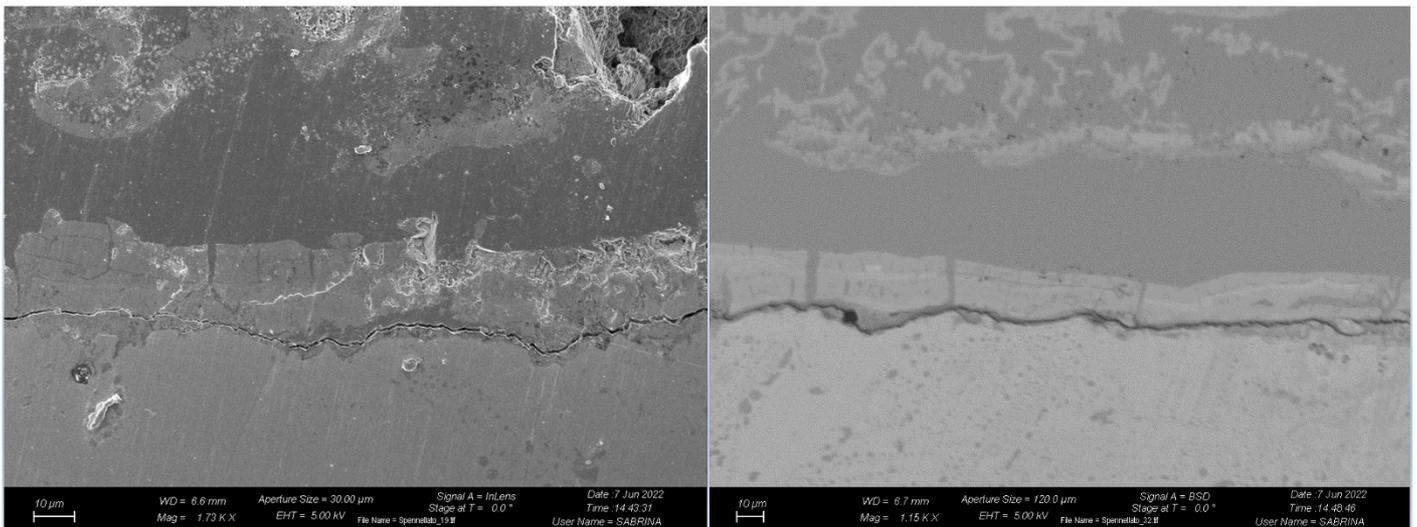


Figura 3.31: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della sezione della patina ottenuta con l'applicazione sul campione, mediante l'utilizzo di un pennello, di una soluzione a base di cloruri.

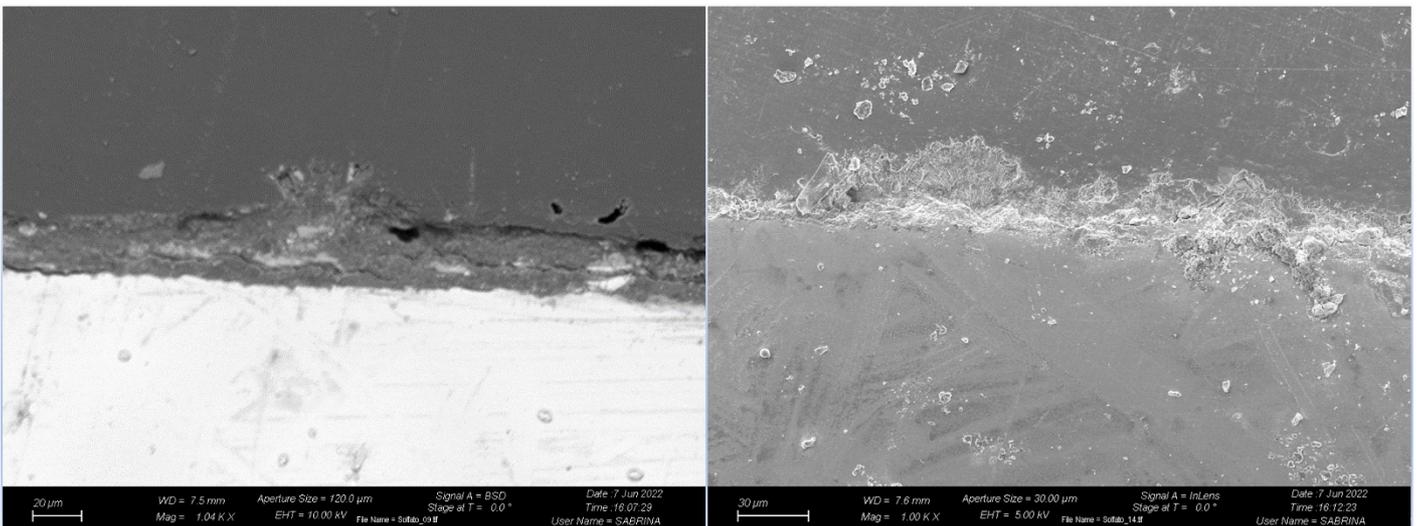


Figura 3.32: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della sezione della patina ottenuta per immersione del campione in una soluzione a base di solfati.

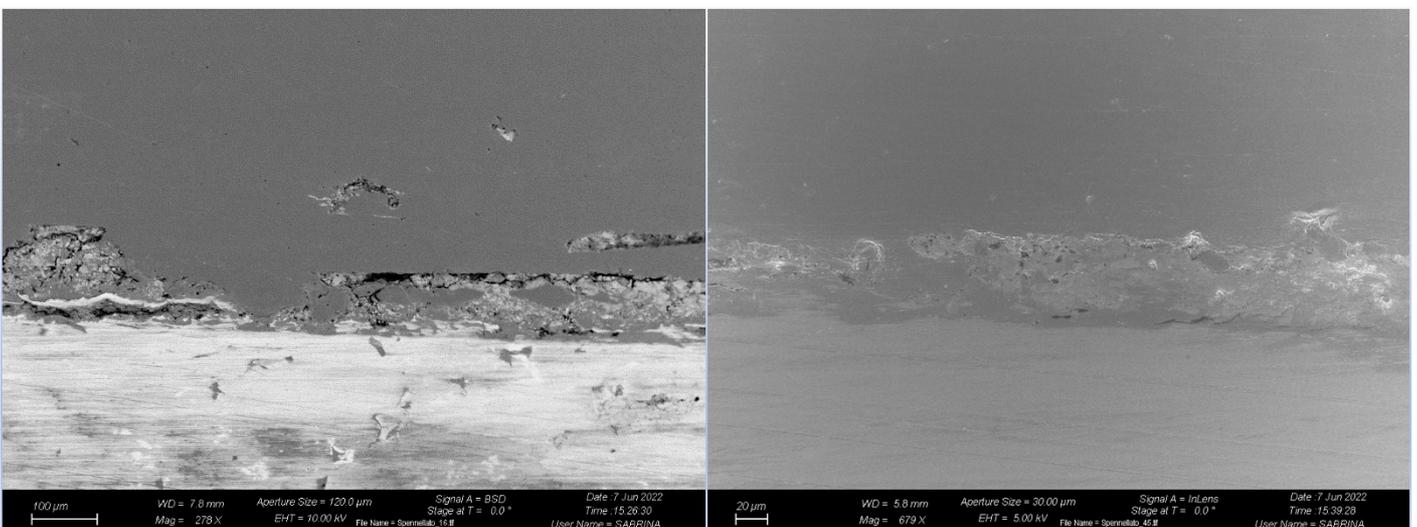


Figura 3.30: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) della sezione della patina ottenuta con l'applicazione sul campione, mediante l'utilizzo di una pipetta, di una soluzione a base di cloruri.

3.7 Neutron imaging

I campioni prodotti sono stati analizzati in modo preliminare con la tecnologia del *neutron imaging*. Sono state acquisite delle radiografie di campioni di diverso spessore e diversa composizione. A seguito di un'elaborazione di immagini, andando a valutare i diversi livelli di grigio, sono stati ottenuti dei grafici che evidenziano i coefficienti di attenuazione dei diversi materiali in funzione dello spessore e/o della composizione chimica. Le analisi sono state effettuate sia su dischetti singoli che su campioni doppi e tripli (sovrapponendo più dischetti) per valutare come cambia il coefficiente di attenuazione in funzione dello spessore.

Per quanto riguarda i campioni senza patina artificiale, risultati significativi sono stati ottenuti dall'analisi di campioni in lega rame-zinco; infatti, è stata acquisita una radiografia (figura 4.35) che mostra livelli di grigio differenti in base al tenore di rame e zinco nella lega.

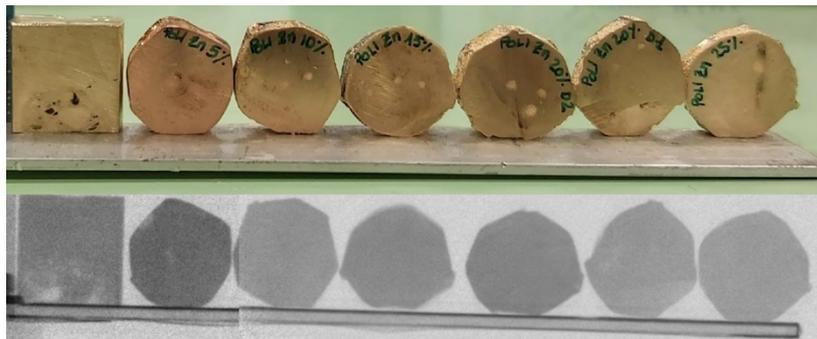


Figura 3.33: Radiografia al neutron imaging dei campioni in lega rame-zinco.

Nel grafico in figura 4.36, viene evidenziata la variazione del coefficiente di attenuazione dei campioni di lega rame-zinco in relazione alla composizione chimica (percentuale di Cu o Zn). Si nota, dunque, una variazione del coefficiente di attenuazione in dipendenza della percentuale di zinco nella lega.

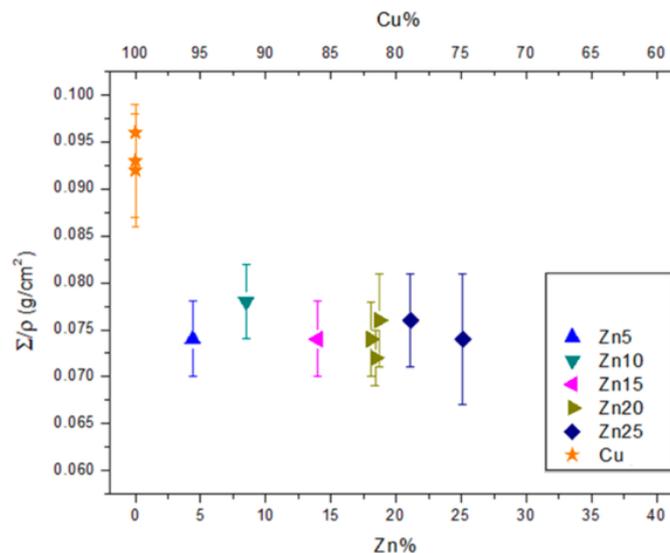


Figura 3.34: Grafico riportante i diversi coefficienti di attenuazione in funzione della percentuale di zinco in lega.

Per quanto riguarda le patine di corrosione si sono analizzati solo alcuni campioni; nello specifico i campioni patinati per immersione sia nella soluzione a base di cloruri sia nella soluzione a base di solfati (). Tuttavia, la radiografia non consente di trarre conclusioni né in merito alla composizione

della patina né in merito alla distinzione tra la patina ed il *bulk* del campione. Queste considerazioni potrebbero, però, essere effettuate in futuro sulla base di una tomografia.

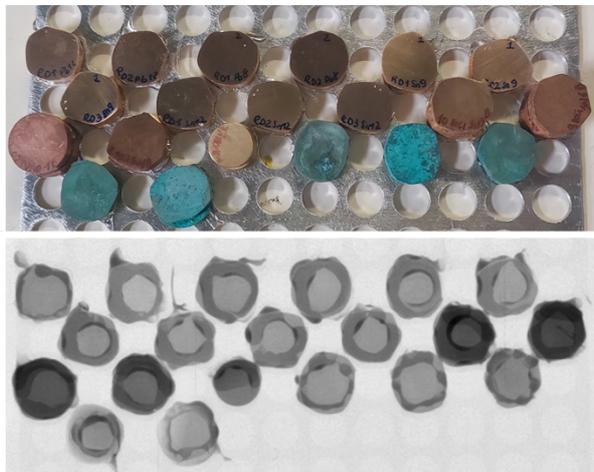


Figura 3.35: Radiografia al neutron imaging di alcuni campioni patinati e non patinati.

4 Conclusioni

In conclusione, l'obiettivo di questo studio sono stati la preparazione e la caratterizzazione di campioni da utilizzare come riferimento per la ricerca nell'ambito della tecnologia del neutron imaging. Infatti, questo lavoro è parte di un progetto più ampio che coinvolge diverse università italiane, tra le quali le due più importanti università del Piemonte: il Politecnico di Torino e l'Università degli Studi di Torino.

Il prodotto finale di questo lavoro di tesi sperimentale, dunque, non è semplicemente il manoscritto di tesi in sé, ma un set fisico di campioni che sono stati prodotti durante lo studio, i quali verranno utilizzati per caratterizzare la strumentazione relativa alle analisi con il neutron imaging. Inoltre, come ampiamente dibattuto nelle pagine precedenti, ogni campione viene accompagnato di importanti informazioni quali: la sua composizione chimica, la sua struttura cristallina, la tipologia di patina e la composizione precisa di tale patina. Queste informazioni rappresentano una sorta di carta d'identità del campione a cui sono correlate.

Riassumendo, i campioni prodotti sono tutti dischi in lega di rame. La loro composizione chimica è classificabile in tre diverse categorie: leghe binarie a base di rame e zinco in concentrazioni variabili, leghe binarie a base di rame e stagno in composizioni variabili e leghe ternarie a base di rame, stagno e piombo in composizioni variabili. Le patine sono classificabili in quattro categorie: patine a base di cloruri, patine a base di solfati, patine ottenute per via elettrochimica e patine ottenute su campioni interrati. Inoltre, le patine a base di cloruri possono essere classificate in base alla tecnica di applicazione della patina: immersione, applicazione mediante l'utilizzo di un pennello ed applicazione mediante l'utilizzo di una pipetta.

Analizzando le diverse patine è stato possibile identificare gli ossidi di cui sono composte, al fine di classificarle. Come descritto nella sezione "Presentazione e discussione dei risultati" sono stati trovati principalmente: brochantite nelle patine a base di solfati, botallackite nelle patine a base di cloruri ottenute mediante l'applicazione con un utensile, atacamite nelle patine a base di cloruri ottenute per immersione, cuprite nelle patine ottenute per via elettrochimica e clinoatacamite nelle patine ottenute sui campioni interrati.

Da un confronto tra le seguenti immagini acquisite con il microscopio a scansione elettronica delle patine a base di cloruri e delle patine a base di solfati, si può notare come esse abbiano una morfologia diversa. In particolare, si nota come la patina a base di cloruri si presenti omogenea sotto forma di piccole strutture sottili e affilate simili a degli aghi; al contrario la patina a base di solfati presenta una doppia struttura. Infatti, si possono distinguere delle macrostrutture, le quali sono poi composte da strutture più piccole dovute ai singoli cristalli della patina.

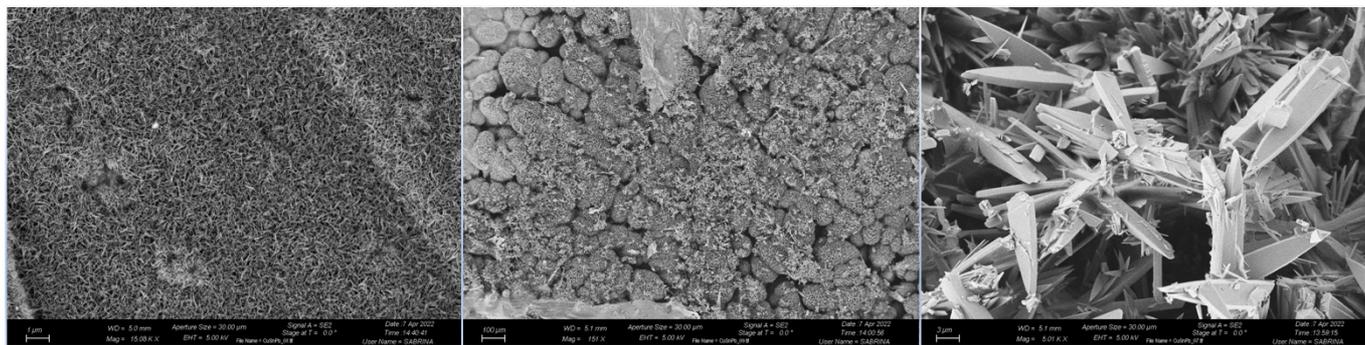


Figura 4.1: Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) di una patina a base di cloruri (a sinistra) e di una patina a base di solfati (in centro e a destra).

Infine, alcuni dei campioni prodotti sono già stati analizzati al neutron imaging, in particolare ottenendo radiografie di campioni con e senza patina, con ottimi risultati preliminari. In futuro verranno effettuate ulteriori analisi tomografiche, in particolare sui campioni patinati, per valutare l'influenza dello strato di prodotti di corrosioni sul coefficiente di attenuazione della lega sottostante.

Bibliografia

- [1] Bilheux, H. Z., McGreevy, R., & Anderson, I. S. (Eds.). (2009). *Neutron Imaging and Applications*. Springer US.
- [2] Kardjilov, N., & Festa, G. (2017). *Neutron Scattering Applications and Techniques Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*.
- [3] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd.
- [4] Paudel, A., Rajjada, D., & Rantanen, J. (2015). Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. In *Advanced Drug Delivery Reviews* (Vol. 89, pp. 3–20). Elsevier B.V.
- [5] Bergholt, M. S., Serio, A., & Albro, M. B. (2019). Raman Spectroscopy: Guiding Light for the Extracellular Matrix. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* (Vol. 7). Frontiers Media S.A.
- [6] Borrajo-Pelaez, R., & Hedström, P. (2018). Recent Developments of Crystallographic Analysis Methods in the Scanning Electron Microscope for Applications in Metallurgy. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 43(6), 455–474.
- [7] Moropoulou, A., Zendri, E., Ortiz, P., Delegou, E. T., Ntoutsis, I., Balliana, E., Becerra, J., & Ortiz, R. (2019). *Scanning Microscopy Techniques as an Assessment Tool of Materials and Interventions for the Protection of Built Cultural Heritage*.
- [8] Pohl, P., Jamroz, P., Greda, K., Gorska, M., Dzimitrowicz, A., Welna, M., & Szymczycha-Madeja, A. (2021). Five years of innovations in development of glow discharges generated in contact with liquids for spectrochemical elemental analysis by optical emission spectrometry. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1169). Elsevier B.V.
- [9] Casaletto, M. P., de Caro, T., Ingo, G. M., & Riccucci, C. (2006). Production of reference “ancient” Cu-based alloys and their accelerated degradation methods. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 83(4), 617–622.
- [10] Astm-e407-7 (2015). Standard practice for microetching metals and alloys, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA.
- [11] Di Carlo, G., Giuliani, C., Riccucci, C., Pascucci, M., Messina, E., Fierro, G., Lavorgna, M., & Ingo, G. M. (2017). Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes. *Applied Surface Science*, 421, 120–127.
- [12] Robbiola L., Blengino M., Fiaud C. (1998). Pergamon MORPHOLOGY AND MECHANISMS OF FORMATION OF NATURAL PATINAS ON ARCHAEOLOGICAL CuSn ALLOYS. In *Corrosion Science* (Vol. 39).

- [13] Pollard, A. M., Thomas, R. G., & Williams, P. A. (n.d.). *Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite*.
- [14] Muller, J., Lorang, G., Leroy, E., Laik, B., & Guillot, I. (2010). Electrochemically synthesised bronze patina: Characterisation and application to the cultural heritage. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 45(5), 322–326.
- [15] Degrigny, C., Leyssens, K., Adriaens, A., Pantos, E., & Degrigny, C. (2004). Study of Corrosion Potential Measurements as a Means to Monitor the Storage and Stabilization Processes of archaeological Copper Artefacts The Pleco: a new electrolytic pencil View project Examination of Château de Germolles wall paintings View project Emmanuel Pantos Science and Technology Facilities Council Study of corrosion potential measurements as a means to monitor the storage and stabilisation processes of archaeological copper artefacts. In *ABN* (Vol. 592).
- [16] Di Turo, F. (2020). Limits and perspectives of archaeometric analysis of archaeological metals: A focus on the electrochemistry for studying ancient bronze coins. In *Journal of Cultural Heritage* (Vol. 43, pp. 271–281). Elsevier Masson SAS.
- [17] Marušić, K., Otmačić-Ćurković, H., Horvat-Kurbegović, Š., Takenouti, H., & Stupnišek-Lisac, E. (2009). Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor. *Electrochimica Acta*, 54(27), 7106–7113.
- [18] Noli, F., Misaelides, P., Hatzidimitriou, A., Pavlidou, E., & Kokkoris, M. (2003). Investigation of artificially produced and natural copper patina layers. *Journal of Materials Chemistry*, 13(1), 114–120.
- [19] Ingo, G. M., Riccucci, C., Pascucci, M., Messina, E., Giuliani, C., Biocca, P., Tortora, L., Fierro, G., & di Carlo, G. (2018). Combined use of FE-SEM+EDS, ToF-SIMS, XPS, XRD and OM for the study of ancient gilded artefacts. *Applied Surface Science*, 446, 168–176.
- [20] Masi, G., Esvan, J., Josse, C., Chiavari, C., Bernardi, E., Martini, C., Bignozzi, M. C., Gartner, N., Kosec, T., & Robbiola, L. (2017). Characterization of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 200, 308–321.

Bibliografia immagini

- [1f] https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/5/5_2020_03_23!09_32_51_PM.pdf
- [2f] <https://www.dynagard.info/pipeline-corrosion-protection-essential-plant/>
- [3f] <https://www.corrosion-doctors.org/Forms-pitting/sewer.htm>
- [4f] <http://www.leonori2000.it/it/articolo/38/impianti-industriali.html>
- [5f] <https://www.ampp.org/resources/impact/corrosion-basics/group-3/stress-corrosion-cracking>
- [6f] <https://www.studenti.it/statua-della-liberta-storia-significato-descrizione.html>
- [7f] https://www.tripadvisor.it/Attraction_Review-g155004-d155615-Reviews-Parliament_Hill_and_Buildings-Ottawa_Ontario.html
- [8f] <https://www.indiamart.com/proddetail/dezincification-testing-service-iso-6509-21631919791.html>
- [9f] Bilheux, H. Z., McGreevy, R., & Anderson, I. S. (Eds.). (2009). *Neutron Imaging and Applications*. Springer US.
- [10f] <https://lena.unipv.it/simulazione-allarme-nucleare/>
- [11f] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (Vol. 45, Issue 4, pp. 289–299). Taylor and Francis Ltd.
- [12f] Bergholt, M. S., Serio, A., & Albro, M. B. (2019). Raman Spectroscopy: Guiding Light for the Extracellular Matrix. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* (Vol. 7). Frontiers Media S.A.
- [13f] <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>
- [14f] <https://www.gnr.it/products/optical-emission-spectrometry/s7-metal-lab-plus/>

Indice delle figure

FIGURA 0.2:IMMAGINI DI ALCUNI CAMPIONI CON LE DIVERSE TIPOLOGIE DI PATINE, DA SINISTRA: PATINA A BASE DI SOLFATI, PATINA A BASE DI CLORURI, PATINA SU CAMPIONI INTERRATI E PATINA ELETTROCHIMICA.	III
FIGURA 1.1:SCHEMA RIELABORATO ^[1F] DEL PROCESSO DI CORROSIONE.	3
FIGURA 1.2: ESEMPIO DI CORROSIONE UNIFORME DI UNA TUBATURA. ^[2F]	4
FIGURA 1.3: ESEMPIO DI CORROSIONE PER PITTING DI UNA TUBATURA. LA ROTTURA DI QUESTA CONDOTTA AVVENUTA NEL 1992 A GUADALAJARA, MESSICO, HA PORTATO ALLA MORTE DI PIÙ DI 200 PERSONE E DANNI PER ALCUNE DECINE DI MILIONI DI DOLLARI. ^[3F] ...	4
FIGURA 1.4: SCHEMA DEL PROCESSO DI CORROSIONE INTERSTIZIALE.	5
FIGURA 1.5: ESEMPIO DI CORROSIONE GALVANICA DI TUBATURE DOVUTA ALL'UTILIZZO DI MATERIALI DIVERSI, PIÙ NOBILI E RESISTENTI, PER LE VALVOLE. ^[4F]	6
FIGURA 1.6: ESEMPIO DI LINEA DI FRATTURA DOVUTA A STRESS CORROSION CRACKING. ^[5F]	6
FIGURA 1.7: ESEMPI DI CORROSIONE POSITIVA DEL RAME. STATUA DELLA LIBERTÀ, NEW YORK. ^[6F] PARLAMENTO CANADESE, OTTAWA. ^[7F]	7
FIGURA 1.8: ESEMPIO DI COLORAZIONI CARATTERISTICHE DELLE PATINE DI CORROSIONE DEL BRONZO.	8
FIGURA 1.9: ESEMPIO DI DEZINCIFICAZIONE DELL'OTTONE. ^[8F]	8
FIGURA 1.10: CONFRONTO TRA LA COLORAZIONE TIPICA DEGLI ELEMENTI IN UNA RADIOGRAFIA AI RAGGI X (SOPRA) E IN UNA RADIOGRAFIA AL NEUTRON IMAGING (SOTTO).	10
FIGURA 1.11: SCHEMA RIELABORATO DEL FUNZIONAMENTO DEL NEUTRON IMAGING. ^[9F]	11
FIGURA 1.12: FOTOGRAFIA DEL REATTORE PER IL NEUTRON IMAGING E DELLA SUA INFRASTRUTTURA RELATIVA NELL'IMPIANTO DI PAVIA. ^[10F]	11
FIGURA 1.13: CONFRONTO TRA IMMAGINI DI VARI OGGETTI ACQUISITE UTILIZZANDO IL NEUTRON IMAGING (A SINISTRA) E I RAGGI X (A DESTRA).	12
FIGURA 1.14: CONFRONTO TRA L'IMMAGINE DI UNA MACCHINA FOTOGRAFICA ACQUISITA CON LA TECNOLOGIA DEL NEUTRON IMAGING (SOPRA) E L'IMMAGINE DELLA STESSA MACCHINA FOTOGRAFICA ACQUISITA MEDIANTE LA PIÙ COMUNE TECNOLOGIA A RAGGI X.	13
FIGURA 1.15: SCHEMA RIELABORATO DI UN DIFFRATTOMETRO A RAGGI X. ^[11F]	14
FIGURA 1.16: SCHEMA RIELABORATO DI UNO SPETTROMETRO RAMAN. ^[12F]	15
FIGURA 1.17: SCHEMA RIELABORATO DI UN MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA. ^[13F]	17
FIGURA 1.18: SPETTROMETRO AD EMISSIONE OTTICA S7-METAL LAB PLUS E RELATIVA INTERFACCIA GRAFICA. ^[14F]	18
FIGURA 2.1: CROGIOLI CONTENENTI IL MATERIALE DA FONDERE.	19
FIGURA 2.2: A) LINGOTTI DI LEGA; B) DISCHETTO OTTENUTO DOPO IL TAGLIO; C) CAMPIONI LUCIDATI.	19
FIGURA 2.3: SETUP PER LA SPETTROSCOPIA AD EMISSIONE OTTICA.	20
FIGURA 2.6: CAMPIONI INGLOBATI E LUCIDATI PER L'ATTACCO METALLOGRAFICO.	21
FIGURA 2.6: CAMPIONI SOTTOPOSTI AD UN BAGNO ULTRASONICO.	21
FIGURA 2.6: SETUP PER L'ATTACCO METALLOGRAFICO.	21
FIGURA 2.7: EVOLUZIONE TEMPORALE DEL CAMPIONE 2: PATINA CON CLORURI OTTENUTA TRAMITE IMMERSIONE.	22
FIGURA 2.8: EVOLUZIONE TEMPORALE DEI CAMPIONI CON PATINA A BASE DI CLORURI OTTENUTA MEDIANTE UN PENNELLO.	23
FIGURA 2.9: EVOLUZIONE TEMPORALE DEI CAMPIONI CON PATINA A BASE DI CLORURI OTTENUTA MEDIANTE UNA PIPETTA.	24
FIGURA 2.10: SETUP PER PATINE IN IMMERSIONE CON CAMPIONI AVENTI PATINA A BASE DI SOLFATI.	25
FIGURA 2.11: CAMPIONI CON PATINA A BASE DI SOLFATI OTTENUTA PER IMMERSIONE.	25
FIGURA 2.12: SETUP DELLA CELLA ELETTROCHIMICA.	26
FIGURA 2.14: CAMPIONE SALDATO AD UN CAVO ELETTRICO.	26
FIGURA 2.13: CAMPIONI IN BRONZO (SX) E IN RAME (DX) PATINATI PER VIA ELETTROCHIMICA.	26
FIGURA 2.16: PATINE SU CAMPIONI INTERRATI: A) PATINA SUL LATO SUPERIORE DEI CAMPIONI ESPOSTI AL TERRENO SCURO; B) PATINA SUL LATO INFERIORE DEI CAMPIONI ESPOSTI AL TERRENO SCURO; C) PATINA SUL LATO SUPERIORE DEI CAMPIONI ESPOSTI AL TERRENO CHIARO; D) PATINA SUL LATO INFERIORE DEI CAMPIONI ESPOSTI AL TERRENO CHIARO.	27
FIGURA 2.15: SETUP PER LA PRODUZIONE DI PATINE SU CAMPIONI INTERRATI.	27
FIGURA 2.17: MICROSCOPIO PER L'ANALISI RAMAN	28
FIGURA 2.18: ESEMPIO DI SPETTRO RAMAN E DI IMMAGINE AL MICROSCOPIO DEL CORRISPETTIVO PUNTO DI SCANSIONE	29
FIGURA 2.20: ESEMPIO DI DIFFRATTOGRAMMA XRD.....	30
FIGURA 2.20: DIFFRATTOMETRO A RAGGI X.....	30
FIGURA 2.24: IMMAGINI DELLA SEZIONE DEL CAMPIONE E DELLO SPESSORE DELLA PATINA ACQUISITE CON IL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM).....	31
FIGURA 2.23: IMMAGINI DELLA SUPERFICIE DEI CAMPIONI ACQUISITE CON IL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM).....	31
FIGURA 2.22: DETTAGLIO DEL PORTACAMPIONI DEL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA SEM	31
FIGURA 2.22: MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM).	31
FIGURA 2.27: DETTAGLIO DEL MONTAGGIO DEL DISPOSITIVO PORTACAMPIONI.	32
FIGURA 2.27: CAMPIONI POSIZIONATI SULL'APPOSITO CARRELLO PORTACAMPIONI E PRONTI PER ESSERE ANALIZZATI.	32
FIGURA 3.1: LEGENDA PER LA NOMENCLATURA RELATIVA ALLE SUPERFICI DEI CAMPIONI.	33
FIGURA 3.2: IMMAGINI AL MICROSCOPIO METALLOGRAFICO DEI GRANI E DEI BORDI DI GRANO DELLA LEGA (QUALE LEGA?).....	41

FIGURA 3.3: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA BOTALLACKITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	42
FIGURA 3.4: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CLINOATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	42
FIGURA 3.5: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELL'ATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	43
FIGURA 3.6:DIFFRATTOGRAMMA A RAGGI X DEL CAMPIONE ANALIZZATO.	43
FIGURA 3.7:IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA PATINA A BASE DI CLORURI OTTENUTA PER IMMERSIONE.	44
FIGURA 3.8: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CLINOATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	45
FIGURA 3.9: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELL'ATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	45
FIGURA 3.10: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA BOTALLACKITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	46
FIGURA 3.11: DIFFRATTOGRAMMA A RAGGI X DEL CAMPIONE ANALIZZATO.	46
FIGURA 3.12: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA PATINA A BASE DI CLORURI APPLICATA MEDIANTE L'UTILIZZO DI UN PENNELLO.	47
FIGURA 3.13: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELL'ATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	48
FIGURA 3.14: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CLINOATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	48
FIGURA 3.15: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA BOTALLACKITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	49
FIGURA 3.16: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA PATINA A BASE DI CLORURI APPLICATA MEDIANTE L'UTILIZZO DI UNA PIPETTA.	49
FIGURA 3.17: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA PATINA A BASE DI CLORURI APPLICATA MEDIANTE L'UTILIZZO DI UNA PIPETTA.	50
FIGURA 3.18: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CALCANTITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	51
FIGURA 3.19: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA BROCHANTITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	51
FIGURA 3.20: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CUPRITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	52
FIGURA 3.21: DIFFRATTOGRAMMA A RAGGI X DEL CAMPIONE ANALIZZATO.	52
FIGURA 3.22: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA PATINA A BASE DI SOLFATI.	53
FIGURA 3.23: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CLINOATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	54
FIGURA 3.24: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CLINOATACAMITE (IN ALTO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE ANALIZZATO (IN BASSO A SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE OTTENUTA CON UNA MICROCAMERA (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINE DEL PUNTO DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO A DESTRA).	54
FIGURA 3.25: ESEMPIO DI SPETTRO RAMAN CO INTERFERENZA DEL TERRENO TIPICO PER I CAMPIONI INTERRATI.	55
FIGURA 3.26: DIFFRATTOGRAMMA A RAGGI X DI UN CAMPIONE DI TERRENO.	55
FIGURA 3.27: FIGURA 3.28: CONFRONTO TRA LO SPETTRO RAMAN DELLA CUPRITE (IN ALTO A SINISTRA), LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE IN LEGA DI RAME ANALIZZATO (IN CENTRO A SINISTRA) E LO SPETTRO RAMAN DEL CAMPIONE IN RAME ANALIZZATO (IN BASSO A	

SINISTRA). IMMAGINE DEL CAMPIONE IN RAME OTTENUTA CON UNA FOTOCAMERA AD ALTA RISOLUZIONE (IN ALTO A DESTRA) ED IMMAGINI DEI PUNTI DI ANALISI OTTENUTA CON IL MICROSCOPIO DEL RAMAN (IN BASSO ED IN CENTRO A DESTRA).....	56
FIGURA 3.29: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA SEZIONE DELLA PATINA OTTENUTA PER IMMERSIONE DEL CAMPIONE IN UNA SOLUZIONE A BASE DI CLORURI.	57
FIGURA 3.30: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA SEZIONE DELLA PATINA OTTENUTA CON L'APPLICAZIONE SUL CAMPIONE, MEDIANTE L'UTILIZZO DI UN PENNELLO, DI UNA SOLUZIONE A BASE DI CLORURI.	58
FIGURA 3.31: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA SEZIONE DELLA PATINA OTTENUTA PER IMMERSIONE DEL CAMPIONE IN UNA SOLUZIONE A BASE DI SOLFATI.	58
FIGURA 3.32: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DELLA SEZIONE DELLA PATINA OTTENUTA CON L'APPLICAZIONE SUL CAMPIONE, MEDIANTE L'UTILIZZO DI UNA PIPETTA, DI UNA SOLUZIONE A BASE DI CLORURI.	58
FIGURA 3.33: RADIOGRAFIA AL NEUTRON IMAGING DEI CAMPIONI IN LEGA RAME- ZINCO.....	59
FIGURA 3.34: GRAFICO RIPORTANTE I DIVERSI COEFFICIENTI DI ATTENUAZIONE IN FUNZIONE DELLA PERCENTUALE DI ZINCO IN LEGA.	59
FIGURA 3.35: RADIOGRAFIA AL NEUTRON IMAGING DI ALCUNI CAMPIONI PATINATI E NON PATINATI.....	60
FIGURA 4.1: IMMAGINI AL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM) DI UNA PATINA A BASE DI CLORURI (A SINISTRA) E DI UNA PATINA A BASE DI SOLFATI (IN CENTRO E A DESTRA).....	61

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare tutti coloro che mi hanno seguito ed aiutato durante lo svolgimento della tesi: la dottoranda Amina Vietti che mi ha seguito in prima persona durante tutto il lavoro, la professoressa Sabrina Grassini ed il professor Leonardo Iannucci che sono stati sempre disponibili ad aiutarmi, tutto il gruppo CoMeTa per aver reso piacevoli le ore passate con loro in ufficio ed in laboratorio, il team dell'esperimento INFN CHNet-NICHE (coordinatori nazionali: Nicla Gelli e Francesco Grazi) ed il Prof. Alessandro Re, Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Torino che hanno raccolto i dati relativi al neutron imaging.

Vorrei poi ringraziare tutti coloro che mi hanno sostenuto, supportato e sopportato durante tutti gli anni passati al Politecnico. In particolare, la mia famiglia: mio padre Fabrizio Bertolotti, mia madre Claudia Romellini, mia nonna Giacomina Furbatto che mi hanno sempre spronato a dare il meglio. I miei amici con i quali ho condiviso parte di questo lungo ed impervio viaggio: il gruppo del primo anno di cui fanno parte Luca Bertetto, Martina Birocco, Alessia Beoni, Alessandro Bergaglio e Michele Bianco; i miei più stretti amici della triennale in chimica Mattia Galanti e Giulia Sancisi e colui con cui ho condiviso tutti e 5 gli anni Simone Blasi. Un ringraziamento speciale per il gruppo dei miei più cari amici: Jacopo Lungo Vaschetti, Edoardo Striglia, Matteo Bracco, Enrico Castelli ed i miei cugini Matteo Bertolotti e Marcos Bertolotti.

Infine, vorrei ringraziare la mia ragazza Rachele Veronese per aver esserci sempre stata per celebrare i successi e superare gli insuccessi. Da solo non sarei mai riuscito a sopravvivere a tutto ciò che una laurea in ingegneria chimica comporta... Grazie.