

Comportamento elettrochimico di bronzi archeologici arsenicali in funzione della concentrazione dell'arsenico in lega

A. Sa a , G. G a a, S. T a a , M. M ed e

In questo studio si è voluto comprendere come la concentrazione di arsenico in lega influenzi i fenomeni di corrosione in leghe di rame archeologiche. Sono state condotte analisi elettrochimiche su tre leghe in triplicato (denominate CuAs-1, CuAs-3, CuAs-5 sulla base delle diverse percentuali in peso di As in lega). I risultati elettrochimici, confrontati con quelli di campioni di rame puro, indicano che la presenza di arsenico comporta un sostanziale miglioramento del comportamento a corrosione e la lega migliore è quella con il più alto contenuto di arsenico. Questi dati sono confermati dalle analisi spettroscopiche che indicano la formazione di uno strato di ossidi protettivi misti di rame e arsenico. La minore resistenza alla corrosione del rame è stata invece collegata alla presenza in superficie di sali solubili.

PAROLE CHIAVE: BRONZI ARCHEOLOGICI, ARSENICO, PASSIVAZIONE, OSSIDI PROTETTIVI

INTRODUZIONE

Le leghe a base di rame sono note per sviluppare, dopo un lungo periodo di tempo e in condizioni relativamente stabili, una patina che si stabilizza e riduce le cinetiche di corrosione, come rilevabile soprattutto su reperti archeologici [1]. Tuttavia, l'influenza dell'arsenico come elemento in lega di rame, nonostante il suo uso durante l'Antica età del Bronzo, non è stato oggetto di ricerche approfondite. Tali leghe, note come bronzi arsenicali, hanno concentrazioni in peso di arsenico tra l'1% e l'8%, la quale comporta cambiamenti delle proprietà meccaniche del materiale [2-5]. Nei bronzi arsenicali, inoltre, si possono formare prodotti a base di ossidi misti di rame e arsenico, che rendono la patina più sottile, ma contemporaneamente più resistente di quelle dei bronzi allo stagno [6].

Lo studio elettrochimico di leghe archeologiche è vantaggioso nell'ambito della loro conservazione, poiché consente di caratterizzarne il comportamento nei confronti dell'ambiente in quanto soggetti al fenomeno della degradazione. Per alcune leghe, il processo corrosivo può portare a proteggere il manufatto, se lo strato di ossidazione che si forma è passivo nei confronti dell'ambiente circostante. Tuttavia, tali analisi sono difficilmente attuabili su reperti di interesse archeologico poiché questi, oltre a necessitare di campioni di opportune dimensioni, hanno subito processi di corrosione di lunga durata. Un'alternativa per preservare l'integrità dei beni culturali archeologici e comprenderne i

A. Sa a , G. G a a, S. T a a

Dipartimento di Scienze e Politiche Ambientali (ESP),
Università degli studi di Milano, 20133 Milano

M. M ed e

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI),
Università degli Studi di Genova, 16145 Genova

meccanismi di corrosione è l'utilizzo di leghe prodotte in laboratorio dalle caratteristiche il più possibile simili alle leghe archeologiche.

Lo scopo di questo lavoro è valutare come il comportamento elettrochimico di repliche di bronzi arsenicali varia in relazione alla concentrazione di arsenico in lega e all'ambiente di immersione. Le misure sono state condotte immergendo i campioni in soluzioni neutre (Na

Ciò è confermato dalla curva anodica del rame elettrolitico che ha un andamento simile a quello delle leghe CuAs. Tra le tre leghe, la curva del CuAs-5 è quella che presenta correnti di passività più basse seguita da CuAs-1 e CuAs-3. Si ipotizza che queste zone di passivazione siano associate all'ossidazione dell'As nei suoi composti. Come per le misure in NaCl, in Na_2SO_4 (Fig. 1B) le leghe Cu-As presentano una zona di passività (CuAs-1, CuAs-3 e CuAs-5). Si osservano, inoltre, le due semireazioni anodiche di ossidazione del rame e dell'arsenico. Al contrario della condizione precedente, in questa soluzione è la lega CuAs-3 a presentare correnti di passivazione più basse, seguita in successione da CuAs-5 e CuAs-1.

Per valutare eventuali modifiche morfologiche e compo-

sizionali dei prodotti di corrosione nelle leghe i campioni sono stati analizzati al SEM-EDS dopo polarizzazione.

Dalle osservazioni condotte sui campioni immersi in 0.1 M NaCl si può notare un'eterogeneità della superficie caratterizzata da prodotti a diverso peso atomico medio (figura 2A, 2B, 2C). Si osservano cristalli di varie dimensioni risultato di diverse cinetiche di cristallizzazione. Si possono distinguere: 1) cristalli globulari probabilmente nello strato più interno della patina di corrosione; 2) cristalli poligonali più superficiali, che ricoprono la maggior parte del campione. Dai vari spettri EDS ottenuti si nota come a seguito di polarizzazioni in ambiente ricco di cloruri i prodotti di corrosione più comuni sono ossidi di rame, cloruri e idrossicloruri di rame.

Fig.2 - Micrografie SEM-SE dei campioni dopo polarizzazione: A) CuAs-1 0.1 M NaCl; B) CuAs-3 0.1 M NaCl; C) CuAs-5 0.1 M NaCl; D) CuAs-1 0.1 M Na_2SO_4 ; E) CuAs-3 0.1 M Na_2SO_4 ; F) CuAs-5 0.1 M Na_2SO_4 -
SEM / SE micrographs of samples after polarisation: : A) CuAs-1 0.1 M NaCl; B) CuAs-3 0.1 M NaCl; C) CuAs-5 0.1 M NaCl; D) CuAs-1 0.1 M Na_2SO_4 ; E) CuAs-3 0.1 M Na_2SO_4 ; F) CuAs-5 0.1 M Na_2SO_4 .

Nei campioni immersi in Na_2SO_4 la morfologia evidenzia le caratteristiche microstrutturale della lega con una penetrazione che appare intergranulare (Fig. 2D, 2E, 2F). Inoltre, si notano cricche da cui emergono, in rare aree, prodotti di corrosione globulare. I prodotti di corrosione ricchi in S (probabilmente solfati di Cu), si distribuiscono maggiormente sulla superficie del campione. Si evidenziano, in corrispondenza di queste aree, percentuali significative di Na che possono essere legate ad un adsorbimento superficiale

del sale utilizzato per le misure elettrochimiche. Si ri3221.4e7omico

- [5] Sabatini, B., Cziegler, A., Mödlinger, M., Casting simulations of Arsenical Copper: new insights into prehistoric metal production and materials. *JOM* 72(9) (2020) 3269-3278.
- [6] Mödlinger, M., Sabatini, B., Bronze Age Caucasian metalwork: Alloy choice and combination, *Journal of Archaeological Science: Reports* 16 (2017) 248–257
- [7] Volume, A. S. T. M., 03.01 Metals—Mechanical Testing: Elevated and Low-Temperature Tests. *Metallography*, ISBN, 978-1

Electrochemical behavior of archaeological arsenical bronzes according to the concentration of arsenic in the alloy

Abstract: In this study, we aim to understand how arsenic concentration affects corrosion phenomena in archaeolo-