

Appunti di:

ARCHEOMETRIA

A cura di:

Stefano Gialanella

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e
Tecnologie Industriali
Università degli Studi di Trento.
stefano.gialanella@ing.unitn.it

1 - Principi di Scienza dei Materiali

- Principali tipi di legame chimico p. 5
 - Legame covalente* p. 5
 - Legame ionico* p. 6
 - Legami polari (tipo Van der Waals)* p. 8
 - Legame metallico* p. 8
 - Il reticolo cristallino* p. 9
- Materiali cristallini e materiali amorfi p.10
 - Microstruttura di un materiale cristallino* p.10
 - La struttura amorfa.* p.11
- I polimeri p.12
- Comportamento meccanico di materiali p.13
 - Deformazione elastica* p.13
 - Deformazione plastica* p.13
 - Frattura* p.14
 - Comportamento meccanico dei polimeri* p.15
- Domande di autovalutazione p.15

2 - Materiali Ceramici

- Le argille p.16
- Proprietà e tecniche di lavorazione delle argille p.18
- Effetto del calore sulle argille p.20
 - Essiccamento* p.20
 - Cottura* p.21
- Forni per la cottura p.23
- Shock termico p.26
- Transizioni di fase della silice p.26
- Atmosfera di cottura p.27
- Principali tipi di prodotti ceramici p.28
- Rivestimenti e decorazioni p.29
- Vetri p.29
- Ceramici naturali e leganti p.30
- Domande di autovalutazione p.31

3 – Materiali Metallici

- Metalli e leghe p.32
 - Ottoni* p.34
 - Bronzi* p.34
 - Ferro ed acciaio* p.35
- Principi di metallurgia estrattiva p.36
- Forni estrattivi e fusori p.38
- Tecniche fusorie e di lavorazione dei metalli p.39
- Interazioni ambientali: corrosione e ossidazione p.41
- Domande di autovalutazione p.43

4 - Materiali Naturali

- Materiali di origine vegetale p.44
- Materiali di origine animale p.47
- Domande di autovalutazione p.48

5 - Tecniche di Caratterizzazione dei Materiali

- Tecniche microscopiche p.49
 - Preparazione metallografica e microscopia ottica* p.50
 - Microscopia elettronica a scansione* p.52
- Tecniche analitiche p.54
 - Spettroscopia X a dispersione di energia (EDXS)* p.54
 - Spettroscopia a fluorescenza di raggi X (XRF)* p.55
 - Emissione X indotta da protoni (PIXE)* p.55
 - Analisi di attivazione neutronica (NAA)* p.56
 - Spettrofotometrie (AES, AAS, ICP-AES)* p.56
 - Spettrometria di massa (MS)* p.57
- Limite di rivelabilità delle principali tecniche analitiche p.58
- Spettroscopia a raggi infrarossi (IR, FT-IR) p.59
- Spettroscopia Mössbauer p.61
- Analisi radiografiche e gammagrafiche p.61
- Tecniche diffrattometriche p.62

- Analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetrica (TGA)	p.63
- Prove di durezza	p.63
- Domande di autovalutazione	p.65
<u>6 - Cenni alle Tecniche di Datazione</u>	
- Introduzione	p.66
- Tecniche nucleari (o isotopiche)	p.66
<i>Metodo del radiocarbonio</i>	p.67
- Composizione isotopica	p.71
- Termoluminescenza (TL)	p.72
- Domande di autovalutazione	p.74
<u>7 – Appendice Economica</u>	p.74
<u>8- Bibliografia</u>	p.75

Presentazione

La presente raccolta breve di appunti di Archeometria nasce quale supporto didattico per un modulo di insegnamento (30h di lezione) del Corso di Laurea in Scienze dei Beni Culturali della Facoltà di Lettere e Filosofia dell'Università degli Studi di Trento.

L'intento che si vuole perseguire con questa operazione, cercando di conciliare diverse impostazioni tradizionalmente adottate per gli studi archeometrici, è duplice. Da un lato si intende fornire all'allieva/o conoscenze sulle principali classi di materiali di interesse archeologico e storico, sulle tecnologie di produzione adottate, sulle alterazioni fisico-chimiche intervenute a seguito della interazione dei materiali con l'ambiente esterno. Inoltre, per rendere più consapevole e critico il dialogo tra le componenti umanistiche e scientifiche, chiamate a interagire in ambito archeometrico, vengono illustrate alcune delle principali tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali. Questa parte viene affrontata nel corso delle lezioni con riferimento a studi specifici, al fine di evidenziare i criteri di selezione di una determinata tecnica e per suggerire possibili spunti per la interpretazione dei dati sperimentali.

Gli attuali contenuti e la impostazione degli appunti sono il risultato dei molti suggerimenti ricevuti da studenti del Corso e, infatti, contengono anche alcuni contributi scaturiti dagli studi sperimentali condotti negli anni passati durante le varie esperienze di laboratorio previste dal programma.

Al termine di ogni capitolo sono proposte alcune domande di autovalutazione, che vanno intese come tali, cioè come indicatori del proprio grado di apprendimento e di comprensione dei diversi argomenti, e non come domande da ... "esame"!!

Le referenze, alle quali si è attinto per la redazione dei presenti appunti, elencate nella nota bibliografica, valgano soprattutto quale punto di partenza per gli approfondimenti e gli ampliamenti suggeriti dalle esigenze di studio e di ricerca.

A proposito di ricerca, l'ambito archeometrico può contare su varie riviste e centri di indagine sia nazionali sia internazionali. Due validi punti di accesso a questo mondo ampio e articolato possono essere la rivista *Archaeometry* (alla quale tra l'altro l'Università di Trento è abbonata, con la possibilità dunque di consultare e accedere al materiale bibliografico) e l'Associazione Italiana di Archeometria (AIAR: www.associazioneaiaar.it)

Infine, sarò grato a quanti vorranno segnalare errori e proporre modifiche migliorative al presente testo.

SG

1 - Principi di Scienza dei Materiali

In questo capitolo vengono ripresi alcuni concetti di base della scienza dei materiali. Il percorso parte dall'ambito microscopico del legame chimico più semplice, quello della molecola di idrogeno. L'idea di angolo di legame in molecole bi e tridimensionali, quali acqua e metano, viene estesa, nel caso di sistemi a più atomi, alla geometria di occupazione spaziale, con riferimento al concetto di reticolo cristallino. In tale contesto vengono presentate le strutture cristalline più comuni. A completamento delle possibili strutture presenti nelle diverse classi di materiali verranno forniti alcuni cenni alle macromolecole alla base della struttura dei materiali polimerici. Le diverse proprietà dei materiali reali possono essere pienamente comprese considerandone anche la effettiva microstruttura, che dipende in maniera spesso cruciale dalle specifiche tecniche di processo (leggi: produzione) adottate. Non tutti i materiali sono cristallini... esistono anche i materiali amorfi, cioè privi di struttura cristallina e di una disposizione periodica a lungo raggio degli elementi costitutivi. Alla luce dei principi riguardanti struttura e microstruttura, vengono infine illustrati i principali aspetti del comportamento meccanico delle diverse famiglie di materiali.

Principali tipi di legame chimico

Legame covalente

L'aspetto caratterizzante del legame covalente è la forte localizzazione degli elettroni di legame, appunto, che tendono a disporsi tra le coppie di atomi che tengono uniti. Altra peculiarità, per certi aspetti legata alla prima, è la forte orientazione spaziale che caratterizza la disposizione degli elettroni di legame.

Nella sua forma più elementare, questo tipo di legame si presenta nella molecola di idrogeno, H_2 . Il legame tra i due atomi di idrogeno si realizza attraverso la condivisione dei rispettivi elettroni, all'interno di un cosiddetto orbitale molecolare, in questo caso, unidimensionale (figura 1.1).

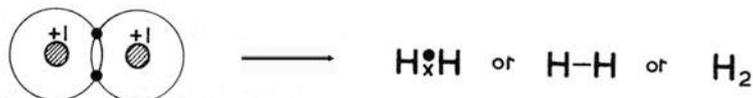


Figura 1.1: Molecola idrogeno, H_2 : legame covalente con formazione di orbitale molecolare.

Situazione analoga si presenta per atomi con numero atomico, Z , (e quindi numero di elettroni) maggiore. Ad esempio la molecola di fluoro con $Z=9$ (figura 1.2):

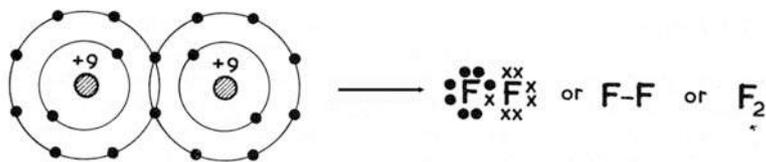


Figura 1.2: Molecola fluoro, F_2 .

Il legame covalente si ha anche per molecole contenenti atomi diversi. Un tipico esempio è la molecola bidimensionale dell'acqua, H_2O (figura 1.3), nella quale è anche possibile apprezzare meglio un'altra caratteristica di questo legame: l'angolo di legame:

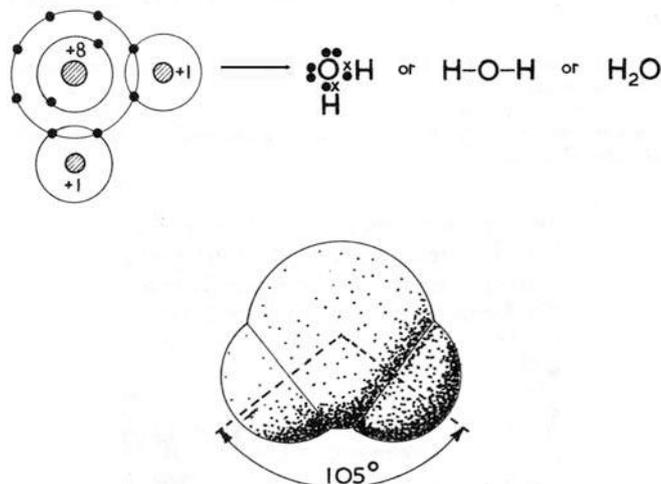


Figura 1.3: Molecola di acqua, H_2O , con relativo modello.

o, volendo considerare una struttura tridimensionale, la molecola di metano, CH₄ (figura 1.4):

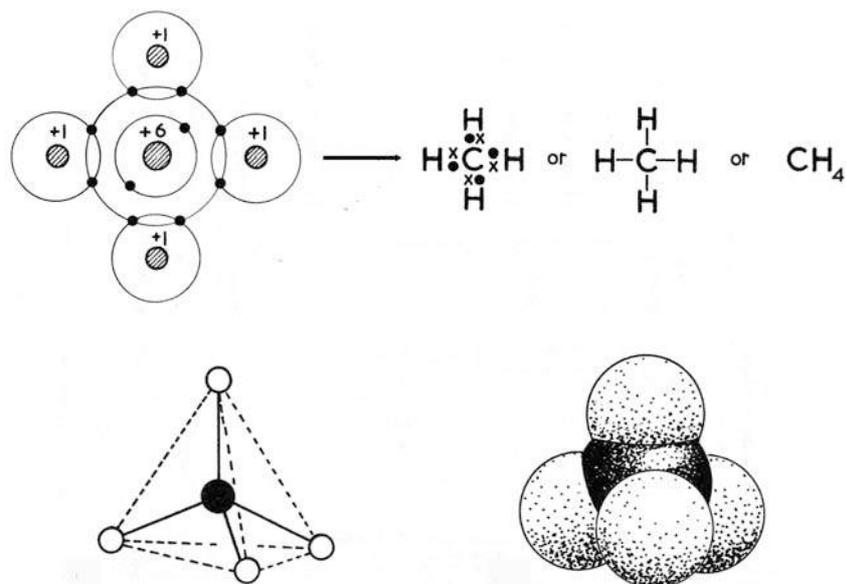


Figura 1.4: Molecola di metano, CH₄, con relativi modelli.

Legame ionico

Il legame tra atomi può realizzarsi oltre che per **condivisione** di elettroni, come visto nel caso del legame covalente, anche per **trasferimento** di elettroni. È questo, ad esempio, il caso del cloruro di sodio, NaCl, nel quale un elettrone passa dall'atomo di sodio a quello di cloro (figura 1.5).

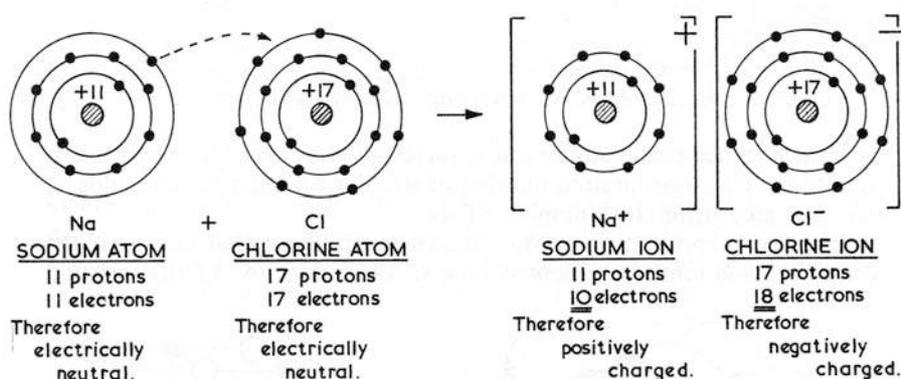


Figura 1.5: Un composto ionico: NaCl.

A seguito del trasferimento di carica elettronica, gli atomi, elettricamente neutri, divengono ioni con cariche opposte. Nel caso considerato si ha la formazione di uno ione positivo Na⁺ e uno negativo Cl⁻. La interazione attrattiva che ne consegue (si ricorda che cariche elettriche di segno opposto si attraggono), di natura elettrostatica, è all'origine di questo tipo di legame chimico, detto appunto ionico.

Nella realtà le interazioni basate su legami covalenti e ionici riguardano elevati numeri di atomi e ioni, che formano la fasi, cosiddette, *condensate*. Esempi di fasi condensate sono quella liquida e quella solida: fasi di aggregazione nelle quali possono presentarsi gran parte dei materiali reali in determinati intervalli di temperatura e pressione. Si pensi al caso assai comune dell'acqua, che alla pressione atmosferica è solida al di sotto di 0°C e liquida sopra tale temperatura. Per completare il quadro, si ha acqua in fase vapore al di sopra dei 100°C. Il vapore acqueo, in condizioni normali, non viene considerato una fase condensata, giacché le molecole di acqua in tale stato non sono soggette a interazioni e, quindi non formano legami reciproci di intensità significativa, ma si comportano piuttosto come particelle autonome e libere di muoversi indipendentemente le une dalle altre.

Nel caso di un solido, gli atomi o gli ioni costituenti potranno disporsi ordinatamente, secondo una configurazione geometrica individuata dal cosiddetto *reticolo cristallino*. La natura dei legami, che abbiamo

appena considerato, si conserverà, entro certi limiti, anche nella fase solida. Conseguentemente, definiremo solidi ionici e solidi covalenti quelli nei quali si hanno legami chimici prevalentemente dell'uno o dell'altro tipo. Nelle figure 1.6 e 1.7 sono mostrati i reticoli cristallini di un solido ionico, quale appunto il cloruro di sodio, e di uno a legami covalenti, quale il carbonio con struttura diamante. I legami ionici e covalenti sono caratteristici dei materiali ceramici, dei quali ci occuperemo in seguito.

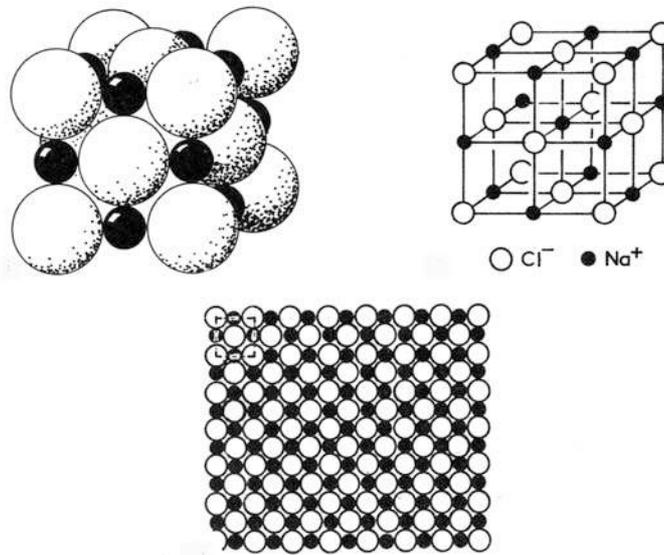


Figura 1.6: Struttura cristallina del composto ionico NaCl.

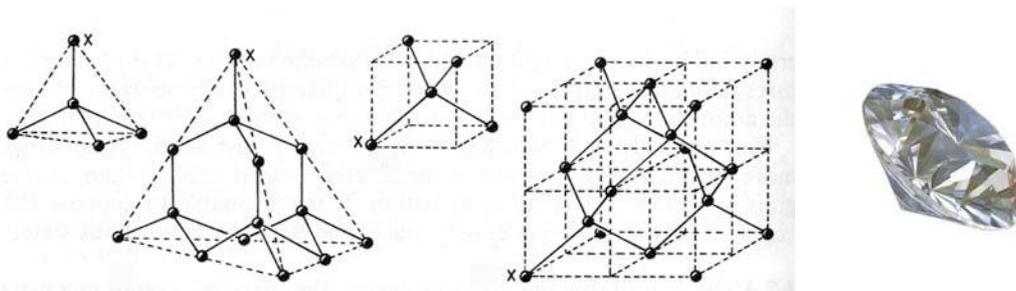


Figura 1.7: Struttura cristallina di un solido covalente: il carbonio nella forma diamante, del quale è riportato un esempio.

A proposito del carbonio, va detto che la struttura cristallografica del diamante non è la unica possibile per questo elemento. In particolare non è neanche quella di equilibrio a pressione e temperatura ordinarie, i.e., condizioni cosiddette standard: 1 atm., 20 °C, alle quali infatti è stabile l'altra fase del carbonio: la grafite, la cui struttura è mostrata in figura 1.8. In questa struttura, ogni atomo di carbonio forma tre legami covalenti con altrettanti atomi, tutti disposti in un medesimo piano. Il quarto elettrone di ciascun atomo, è condiviso tra più atomi, alla stessa maniera che incontreremo nel caso di legame metallico. I piani di grafite sono legati tra loro da un nuovo tipo di legame, detto di Van der Waals (vedi oltre). La tipologia di legame, la cui intensità è comparativamente inferiore (legame *debole*) rispetto alle intensità dei legami ionici e covalenti (detti *forti*), è analoga a quella che ritroveremo nelle argille, caratterizzate anch'esse da una struttura lamellare.

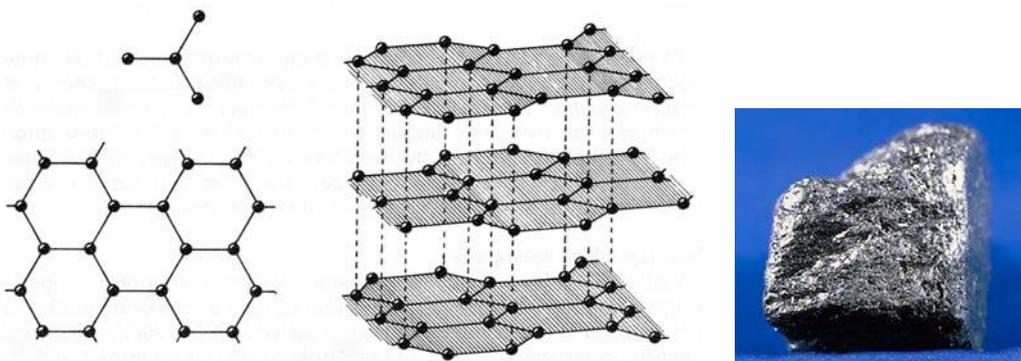


Figura 1.8: Struttura cristallina del carbonio nella forma grafite, della quale viene mostrato un campione.

Incidentalmente è proprio la debolezza dei legami Van der Waals che rende conto dei bassi sforzi necessari per delaminare la grafite e permettere quindi a una matita, con mina di grafite, di scrivere. Di contro, gli intensi legami covalenti del diamante fanno di questo materiale il più duro in assoluto, oltre che essere alla base delle sue altre proprietà uniche. Il carbonio con i suoi due polimorfi, diamante e grafite, è un buon esempio di quanto possa essere importante la struttura cristallina, a parità di composizione chimica, nel determinare le proprietà macroscopiche di un materiale, alcune delle quali si possono facilmente intuire considerando la notevole differenza tra i due materiali, di cui due campioni sono mostrati nelle figure 1.7 e 1.8.

Legami polari (tipo Van der Waals)

Il legami di Van der Waals sono riconducibili a interazioni tra dipoli elettrici, risultanti da asimmetrie temporanee o permanenti nella distribuzione della carica elettrica di atomi, molecole, piani cristallini (figura 1.9).

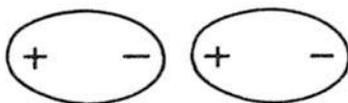


Figura 1.9: Interazione attrattiva tra dipoli elettrici di segno opposto.

Caratteristica distintiva dei legami polari è, come già accennato, la loro intensità relativamente più bassa rispetto ai legami di tipo forte (e.g., legami ionici, covalenti, metallici (vedi oltre)).

Legame metallico

Tre quarti degli elementi sono metalli e molti materiali hanno una natura metallica. Il legame che tiene insieme gli atomi nei materiali metallici è appunto detto legame metallico.

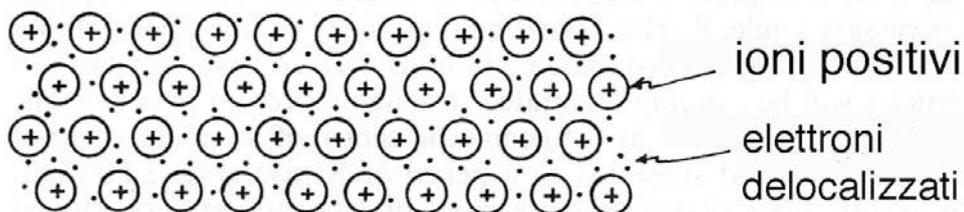


Figura 1.10: Un modello semplificato di un solido con legame metallico.

I siti del reticolo sono occupati da ioni positivi, che risultano "immersi" in una nuvola di elettroni delocalizzati (figura 1.10). La interazione attrattiva tra gli ioni e la nuvola elettronica rende conto della stabilità di questa struttura.

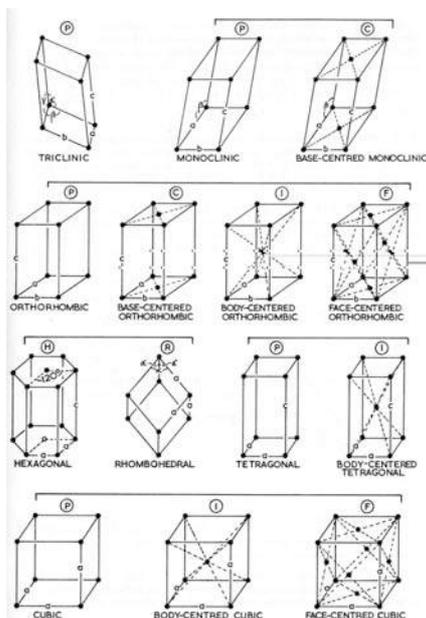


Figura 1.11: I 14 reticoli di Bravais.

Il reticolo cristallino

Gran parte dei materiali cristallini ha un reticolo riconducibile a uno dei 14 reticoli di Bravais (figura 1.11). Ogni punto del reticolo potrà essere occupato da uno ione, da un atomo, da una molecola, conformemente al tipo e alla composizione del materiale.

Nelle figure 1.12-1.14 sono mostrate le strutture cristallografiche che caratterizzano i principali metalli. Per ciascuno di essi è mostrata anche la cosiddetta cella unitaria, che ci dice quali punti del reticolo sono occupati dagli atomi.

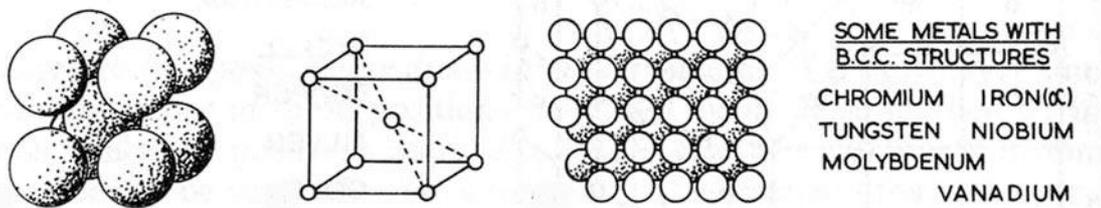
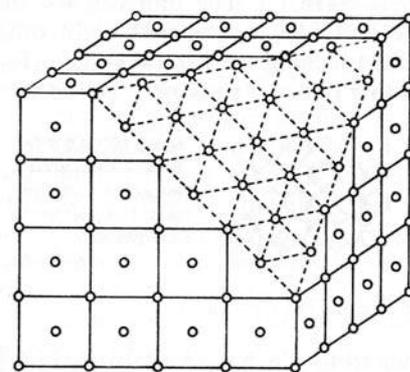
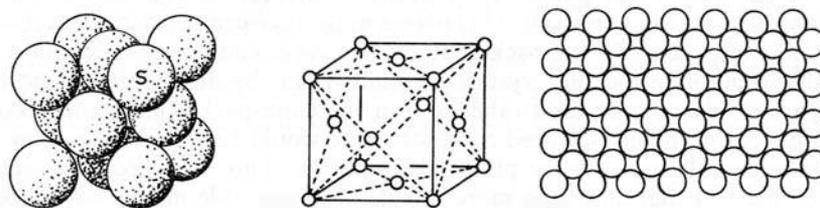


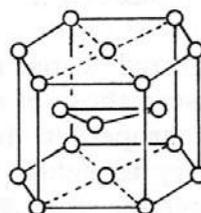
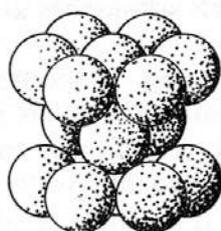
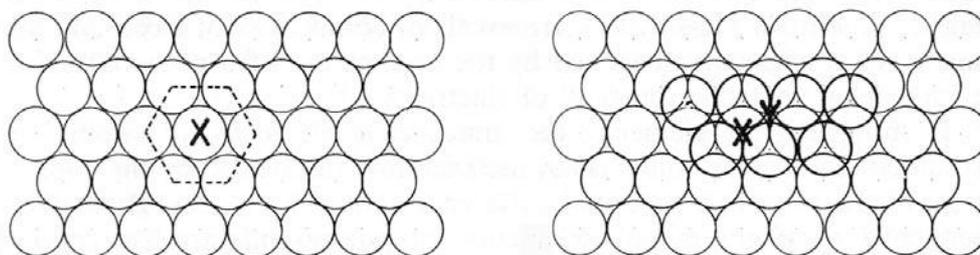
Figura 1.12: Struttura cubica a corpo centrato (bcc).



SOME METALS WITH F.C.C. STRUCTURES

ALUMINIUM
 NICKEL
 COPPER
 SILVER
 GOLD
 PLATINUM
 LEAD
 IRON (γ)

Figura 1.13: Struttura cubica a facce centrate (fcc).



SOME METALS WITH C.P.H. STRUCTURES

BERYLLIUM
 MAGNESIUM
 ZINC
 CADMIUM

Figura 1.14: Struttura esagonale compatta (hcp).

Materiali cristallini e materiali amorfi

Microstruttura di un materiale cristallino

La cella cristallografica unitaria indica anche secondo quale periodicità spaziale sono disposti gli atomi, gli ioni, le molecole che compongono un campione cristallino macroscopico. Pertanto, in principio, se si traslasse idealmente nello spazio la cella unitaria di un certo materiale, se ne potrebbe “ricostruire” un campione macroscopico. In realtà, gran parte dei materiali cristallini reali presentano delle discontinuità nella periodicità reticolare e sono costituiti da *grani*, quali quelli mostrati in figura 1.15. I materiali in questione sono detti *policristallini*, giacché costituiti da più grani cristallini, e le caratteristiche dei relativi grani costituiscono la cosiddetta *microstruttura* del materiale.

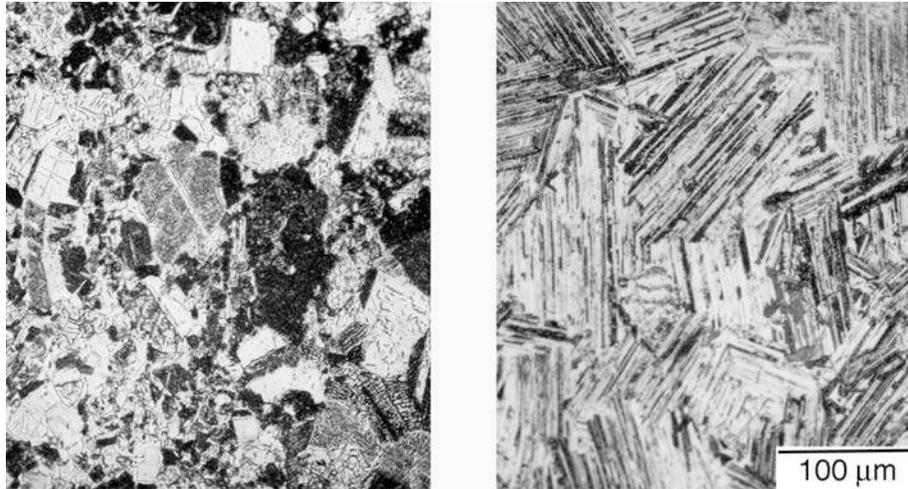
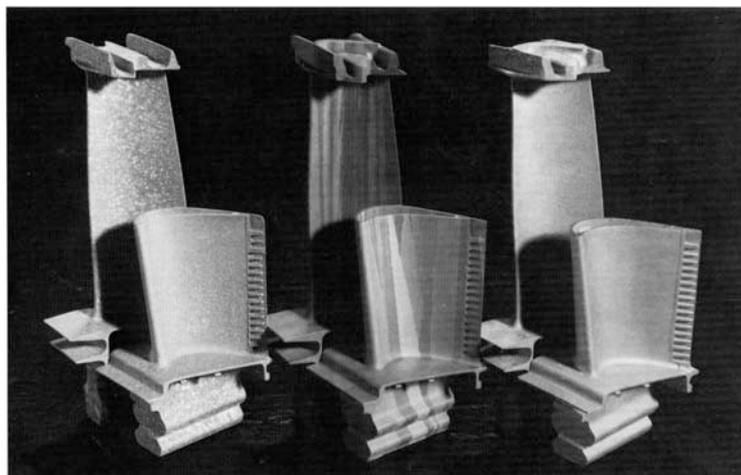
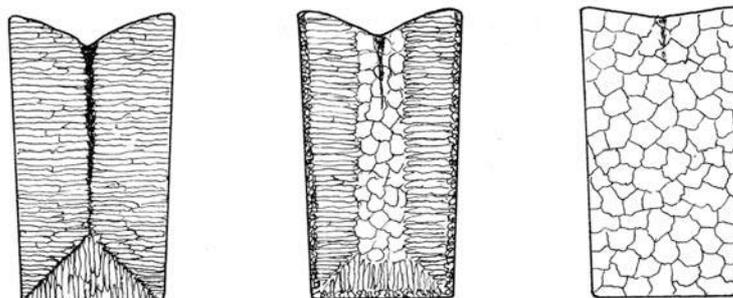


Figura 1.15: Microstruttura di due leghe metalliche titanio-alluminio: sono visibili diversi tipi di grani cristallini.

La microstruttura è determinata dalle tecniche di produzione e di lavorazione impiegate. In figura 1.16a ne è mostrato un chiaro esempio, relativo a palette di una turbina a gas, in lega base nichel, realizzate con diverse tecniche fusorie:



a)



b)

Figura 1.16: **a)** Palette di turbina a gas con diversi tipi di grana cristallina. **b)** Diverse microstrutture di solidificazione che si possono osservare in un lingotto per velocità decrescenti (da sinistra verso destra) di solidificazione.

Analogamente, in figura 16b sono schematizzate le microstrutture che si osservano in un lingotto metallico ottenuto con diverse velocità di solidificazione: sulla sinistra si osserva una grana cristallina allungata, a struttura colonnare, tipica di elevate velocità di solidificazione. I dettagli neri nella figura sono i cosiddetti coni di ritiro: vuoti venutisi a formare per il minor volume occupato dal metallo solido rispetto a quello fuso. Se la velocità di solidificazione è sufficientemente lenta (situazione cui si riferisce il lingotto alla estrema destra della fig. 16b), il materiale ha il tempo, in fase di solidificazione, di occupare uniformemente lo spazio inizialmente occupato dal liquido, con una evidente riduzione dei difetti da ritiro. La grana cristallina anche risente di questa diversa velocità di solidificazione ed assume una forma equiassica: lungo tutte le direzioni (assi) ogni grano ha circa la stessa dimensione. Il lingotto centrale ha una microstruttura indotta da una velocità di solidificazione intermedia tra le due appena discusse e pertanto presenta delle caratteristiche che richiamano sia la prima sia la terza delle microstrutture considerate. Il *bordo* tra grani presenta un disordine strutturale, necessario per raccordare le diverse orientazioni dei reticoli cristallini presenti all'interno di ciascun grano (figura 1.17).

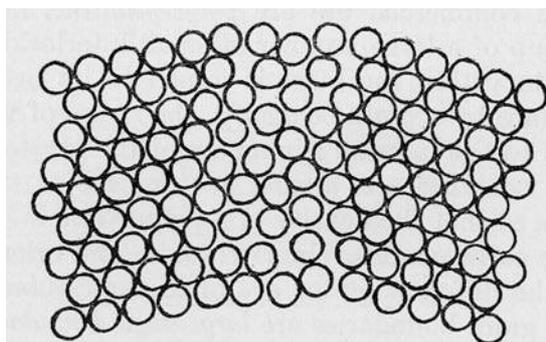


Figura 1.17: Struttura di un bordo di grano.

La struttura amorfa.

Non tutti i materiali presentano una struttura cristallina. In alcuni casi, lo stesso materiale può o meno presentarne una, in relazione alle tecniche di processo impiegate per la sua produzione.

Un materiale senza la periodicità a lungo raggio indotta dalla struttura cristallina è detto *amorfo* o *vetroso*.

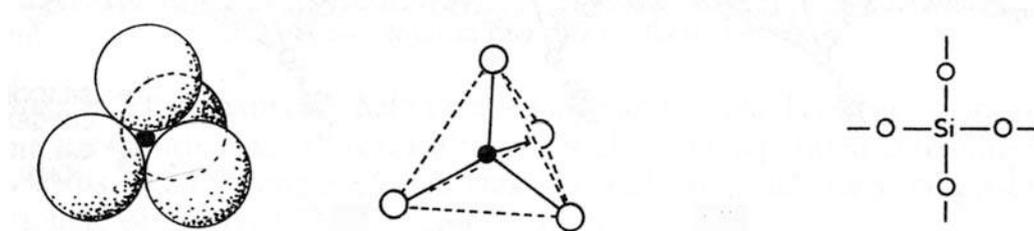


Figura 1.18: La struttura tetraedrica della silice.

Un esempio interessante è costituito dall'ossido di silicio, denominato anche silice. Nella sua forma cristallina l'ossido di silicio è detto quarzo (SiO_2). La unità base, costituita da silicio e ossigeno, ha una struttura tetraedrica (SiO_4^{4-} , figura 1.18)

Il modo in cui si legano tra di loro i tetraedri della silice determina la formazione di una struttura cristallina o di una struttura amorfa, come schematizzato in figura 1.19.

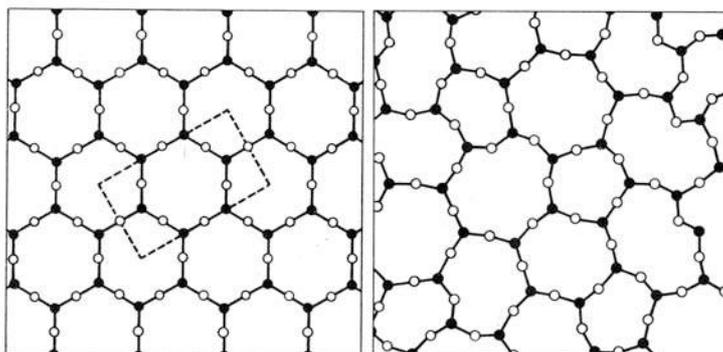


Figura 1.19: Modello bidimensionale della silice cristallina (quarzo) e della silice amorfa.

Comportamento meccanico dei materiali.

Un modo diretto per studiare il comportamento meccanico di un campione di materiale è basato sulle prove meccaniche di trazione: a un provino viene applicata una forza crescente e si misura la entità della deformazione (allungamento, in caso di trazione) che ne risulta. La curva sforzo (lo sforzo è definito come la forza divisa per la sezione del provino) - deformazione di un campione metallico rivela l'esistenza di diversi tipi di deformazione (figura 1.22).

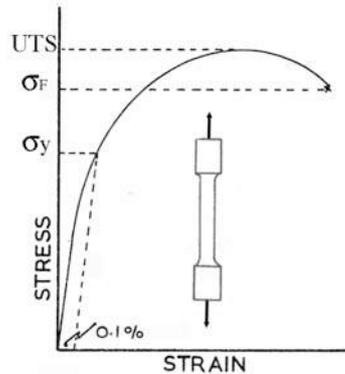


Figura 1.22: Curva sforzo deformazione per un campione metallico.

Deformazione elastica

Nel primo tratto della curva si osserva una relazione pressoché lineare tra sforzo e deformazione. Inoltre, non appena lo sforzo viene rimosso, la deformazione raggiunta viene completamente recuperata (figura 1.23). Questa deformazione è, per definizione, *elastica*. Se si considerano i meccanismi microscopici della deformazione elastica, si può dire che lo sforzo applicato agisce direttamente sui legami interatomici. Sulla base di un modello semplificato ma efficace, si può pensare che gli atomi o gli ioni presenti nel materiale siano collegati tra loro da un insieme di molle, le quali si deformano sotto l'effetto di una forza applicata, per poi tornare alla posizione di riposo allorché la forza venga rimossa.

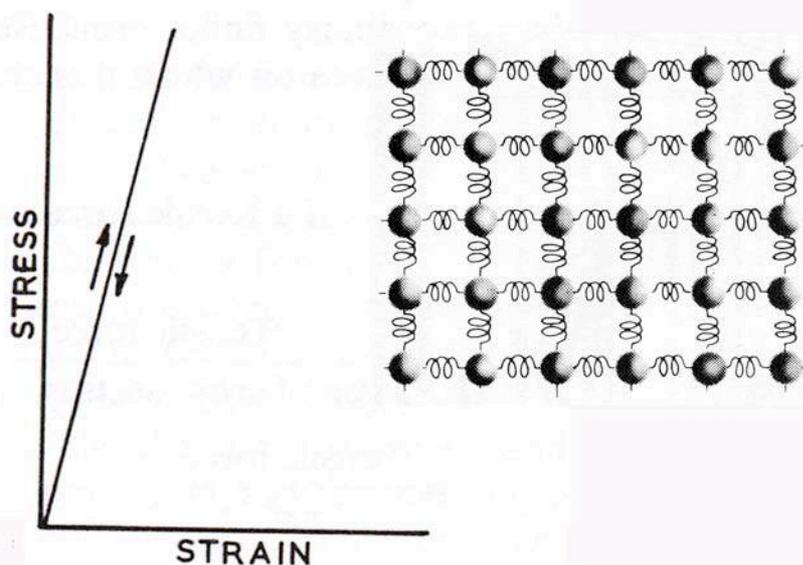


Figura 1.23: Caratteristiche della deformazione elastica e modello microscopico di un materiale in regime di deformazione elastica.

Deformazione plastica

Se si applicano sforzi sufficientemente elevati, si possono avere deformazioni che permangono anche dopo la rimozione dello sforzo che le ha prodotte. Tali deformazioni sono definite *plastiche*.

Sulla superficie di un campione deformato plasticamente possono osservarsi, disponendo di un adeguato strumento di osservazione microscopica, strutture a gradini, dette appunto bande di deformazione, quali quelle schematizzate in figura 1.24. Le bande di deformazione sono costituite da pacchetti di piani cristallini

che hanno subito uno slittamento reciproco a seguito della applicazione di uno sforzo sufficiente a deformare plasticamente il materiale.

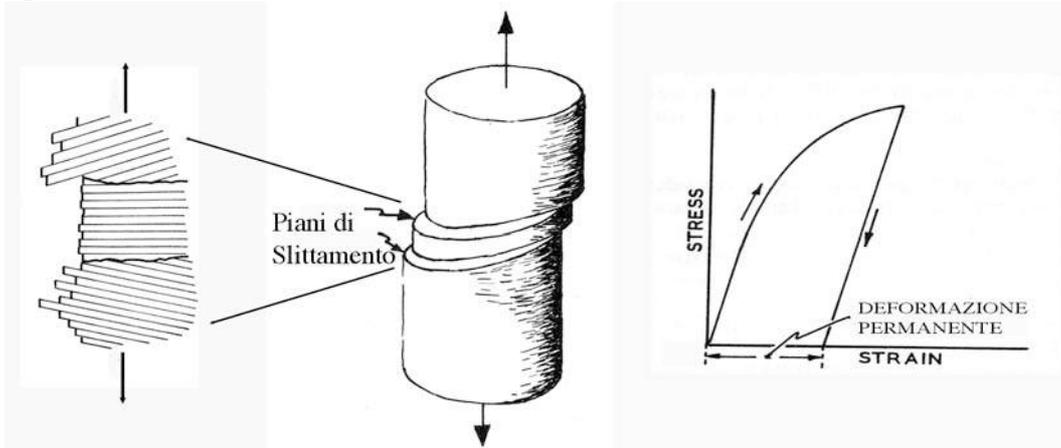


Figura 1.24: Bande di deformazione sulla superficie di un metallo deformato plasticamente e modello per lo slittamento di pacchetti di piani cristallini. Relativo diagramma sforzo-deformazione.

Nella figura 1.25 è mostrato il meccanismo di slittamento relativo dei piani cristallini, che è alla base della deformazione plastica, nei casi di un solido a legame metallico e di uno di tipo ionico. Con riferimento a quest'ultimo, dalla figura appare evidente perché un solido a legame prevalentemente ionico sia caratterizzato da una deformazione plastica assai limitata o nulla. Infatti, lo slittamento dei piani porta cariche ioniche dello stesso segno in contatto tra loro, con una conseguente repulsione elettrostatica. Analoga situazione si manifesta in materiali con legami prevalentemente covalenti, a motivo della loro marcata direzionalità, che non tollera angoli e direzioni di legame diversi da quelli previsti da ogni specifica struttura.

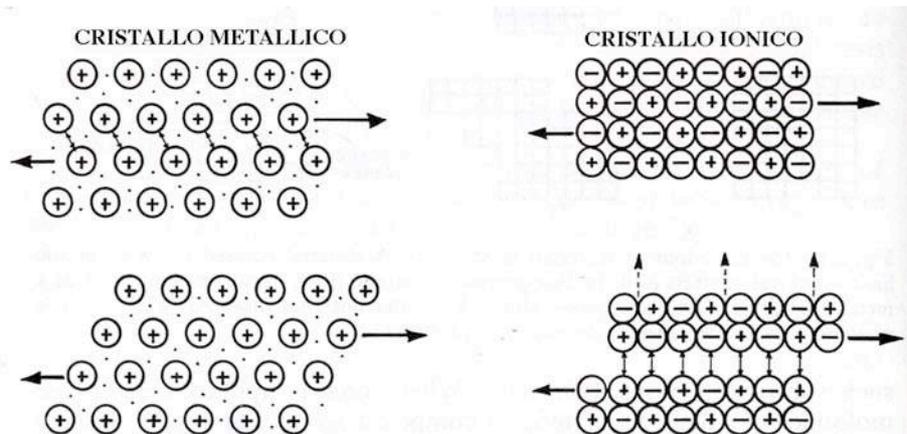


Figura 1.25: Slittamento di piani cristallini in solidi a legame metallico e ionico.

Frattura

I solidi ionici o covalenti arrivano a fratturarsi senza una apprezzabile deformazione plastica, bensì solo elastica, come mostrato in figura 1.26. La situazione è ben diversa nel caso dei materiali metallici, che prima di fratturarsi possono raggiungere delle deformazioni plastiche anche di notevole entità.

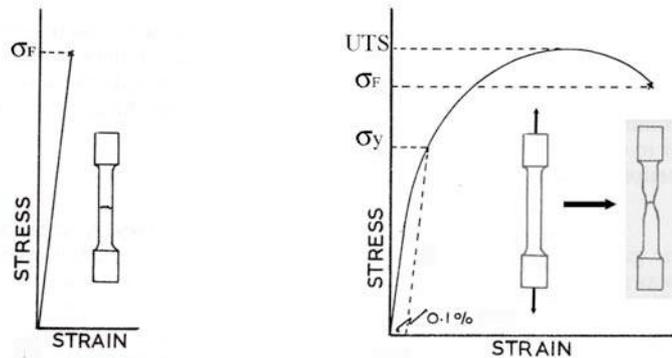


Figura 1.26: Curve sforzo-deformazione di prove condotte sino al punto di frattura, di un materiale ionico o covalente, comportamento **fragile**; e di un materiale metallico, comportamento **duatile**.

Comportamento meccanico dei polimeri

La varietà strutturale dei polimeri si riflette nella diversificazione dei loro possibili comportamenti meccanici, diversi da polimero a polimero e, per uno stesso materiale, facilmente modificabile, agendo ad esempio sulla temperatura. La situazione è esemplificata dalle tre curve sforzo-deformazione in figura 1.27, riferibili a diversi materiali polimerici. Si hanno materiali polimerici a comportamento sostanzialmente fragile, simile a quello di un ceramico (curva a)). La curva b) ha delle caratteristiche simili a quelle viste per materiali duttili, quali i metalli, con la importante differenza che la deformazione plastica è determinata da allungamento e slittamento delle catene polimeriche. Lo svolgimento delle catene polimeriche e, per sforzi maggiori, lo stiramento dei legami tra monomeri sono due meccanismi che intervengono nella deformazione descritta dalla curva c). Se non interviene la cristallizzazione (per sforzo, che consiste in un allineamento indotto meccanicamente delle catene polimeriche) la deformazione risultante da questi ultimi due meccanismi è sostanzialmente elastica, quale quella che si osserva in un elastico di gomma a temperatura ambiente. Sia le entità di deformazione sia gli sforzi in gioco, sono abbastanza peculiari di questa classe di materiali. In generale i moduli elastici hanno valori inferiori a quelli di metallic e ceramici, mentre le deformazioni, sia elastiche sia plastiche, possono assumere valori ragguardevoli.

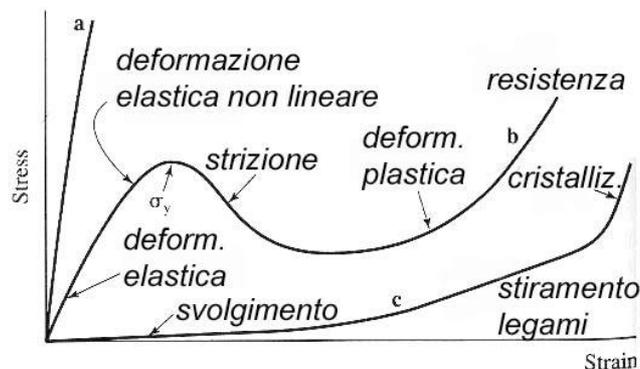


Figura 1.27: Curve sforzo-deformazione che descrivono possibili comportamenti meccanici osservabili nei materiali polimerici.

Principi di Scienza dei Materiali - Domande di autovalutazione

- 1 Quali sono i principali tipi di legame chimico riscontrabili in un materiale in fase solida?
- 2 Che cosa è il reticolo cristallino?
- 3 Tutti i materiali presentano una struttura cristallina?
- 4 Che proprietà meccaniche caratterizzano un solido con legame prevalentemente covalente?
- 5 In genere, un metallo è più o meno duttile rispetto a un materiale ceramico? Perché?
- 6 Un solido con legame metallico che caratteristiche meccaniche presenta?
- 7 Cosa si intende per microstruttura di una materiale policristallino?
- 8 Che differenza esiste tra deformazione plastica e deformazione elastica?
- 9 Un solido cristallino a legame ionico può essere deformato plasticamente?
- 10 Quali sono le principali caratteristiche strutturali dei polimeri?
- 11 I materiali polimerici possono essere sia amorfi sia cristallini?
- 12 Principali meccanismi di deformazione dei materiali polimerici.

2 - Materiali Ceramici

Prodotti e manufatti ceramici sono una costante delle diverse civiltà e culture umane. Forse proprio a motivo della loro diffusione e conseguente differenziazione, riguardante le composizioni, le microstrutture, le tecnologie di processo, non è semplice rintracciare caratteristiche e motivi comuni, tali da poter connotare specifici periodi storici, similmente a quanto è avvenuto con i materiali metallici. Pur tuttavia i prodotti ceramici costituiscono una preziosa fonte di informazioni archeometriche, anche grazie alle specifiche proprietà che caratterizzano tali materiali: buona resistenza al degrado chimico ed ambientale, buona resistenza meccanica, etc. Nel presente capitolo si considera dapprima la materia prima, per definizione, di svariati prodotti ceramici: l'argilla. Vengono forniti alcuni cenni riguardanti la struttura (cristallografica) e la microstruttura delle argille, con la finalità di razionalizzare alcuni aspetti delle tecniche di processo. Vengono illustrate le principali trasformazioni indotte nell'impasto argilloso dall'essiccamento e dalla cottura. Le fasi e i prodotti risultanti da tali trasformazioni e le temperature alle quali queste hanno luogo costituiscono degli utili indicatori per la ricostruzione delle procedure e dei parametri pirotecnologici. A tal riguardo, vengono illustrate alcune tipologie di forni di cottura, evidenziandone le principali caratteristiche tecniche. Viene proposta una possibile classificazione della vasta gamma dei prodotti ceramici e cenni ad alcuni dei rivestimenti più comunemente impiegati per questi materiali. Vengono discussi i principali prodotti vetrosi, vista la affinità di talune loro proprietà con quelle dei ceramici, con riferimento al ruolo svolto dalle diverse sostanze vetrogene nel determinare le proprietà risultanti di questi materiali. La durezza, la fragilità, la relativa resistenza ad attacco chimico e altre caratteristiche dei ceramici e dei vetri, trattate nel presente capitolo, sono condivise anche da altri materiali, di origine naturale, quali i materiali lapidei e litici, e di origine artificiale, quali i leganti impiegati per il costruito. Con alcune considerazioni di sintesi su questi ulteriori "ceramici" si conclude l'argomento.

Le argille

Il termine "ceramico" deriva da κεραμωσ=argilla, ad indicare la principale materia prima impiegata per la produzione di una gran parte di questi materiali a partire dall'inizio della ceramurgia sino ai nostri giorni.

Molte delle proprietà dei minerali argillosi e, in diversa misura, dei prodotti che da essi si ottengono, sono riconducibili alla struttura dei *silicati di alluminio*: sono questi i costituenti base di gran parte delle argille.

Le diverse strutture delle argille discendono dalle combinazioni di due unità cristallografiche base:

- Tetraedro della silice (ossido di silicio), già introdotto nel capitolo 1, figura 1.18;
- Ottaedro dell'allumina (ossido di alluminio), anche detto gibsitico. In questo caso al centro della figura geometrica di coordinazione (l'ottaedro, appunto) è posto un atomo metallico, e.g., Al, Mg, etc, legato chimicamente con ioni ossigeno (O^-) o ioni ossidrili (OH) (fig. 2.1).

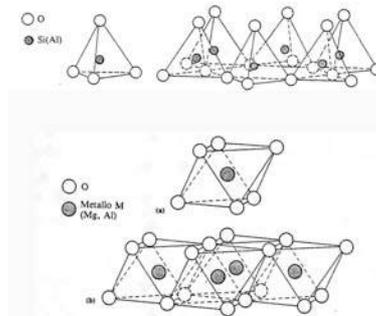


Figura 2.1: Tetraedro della silice e ottaedro dell'allumina. In entrambi i casi sono mostrate alcune tipologie di strati cui la combinazione di tali poliedri cristallini può dare luogo.

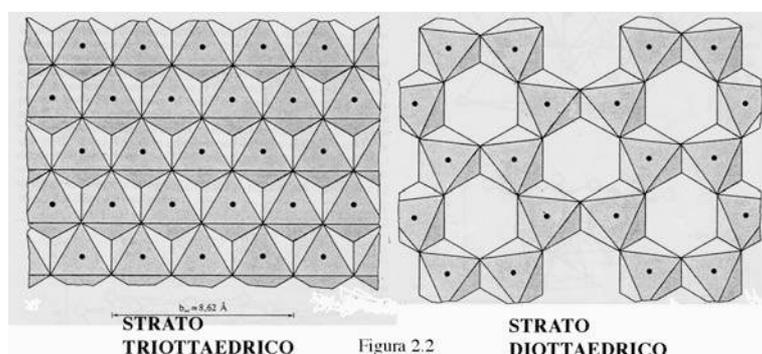


Figura 2.2: Principali strati che possono ritrovarsi nelle argille come risultato della diversa combinazione di tetraedri della silice ed ottaedri dell'allumina (adattato da [Mottana1998])

Tali poliedri elementari possono combinarsi tra loro a formare strutture bidimensionali, cioè strati di tetraedri o di ottaedri quali quelli mostrati in fig. 2.2. Nella Tabella 2.1 è riportata la “sistematica” dei fillosilicati, classe mineralogica specifica alla quale appartengono i minerali argillosi. La classificazione è basata sulla sequenza di sovrapposizione dei diversi piani di tetraedri (T) e di ottaedri (O).

Tipo	Configurazione O O • Si OH, O	● OH ○ Metallo ottaedrico ● Metallo tetraedrico	Esempio	
			Dianaedrico	Trianaedrico
T-O			Caolinite	Lizardite (serpentina)
T-O-T			Profilite	Talco
T-O-T + cationi interstratificati			Muscovite	Flogopite (mica)
T-O-T + H ₂ O (a cationi scambiabili)			Montmorillonite	Vermiculite
T-O-T + O			Sudite	Clinocoro (scoriti)

Tabella 2.1: Classificazione dei fillosilicati [Mottana1998].

Le formule strutturali di alcuni dei minerali argillosi di maggiore interesse per la industria ceramica, sia antica sia contemporanea, sono del tipo:

Caolinite: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; *Montmorillonite*: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Sebbene le formule di struttura evidenzino l'appartenenza delle argille ai minerali silicoalluminati, non corrispondono in generale a delle effettive composizioni stechiometriche. Si possono avere infatti delle sostituzioni dei cationi (ioni positivi, come Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.) sia all'interno dei tetraedri sia degli ottaedri, nonché la presenza di diverse impurezze. Ad esempio, in alcune caolinito lo ione alluminio (trivalente) viene sostituito da ioni ferro o magnesio (entrambi bivalenti). Per compensare la mancanza di cariche positive, la struttura presenta, esternamente ai poliedri di coordinazione, altri cationi, e.g., Ca^{2+} . Anche la formula di struttura della montmorillonite, come si può intuire anche dal fattore "n", che identifica il numero di molecole di *acqua strutturale*, indica una certa variabilità composizionale. Altre impurezze e fasi "spurie" possono ritrovarsi in concentrazioni anche assai elevate, come nel caso dell'ossido di ferro (Fe_2O_3 , ematite) presente nelle "argille rosse".

Lo sviluppo bidimensionale della struttura cristallina e la anisotropia sia nella tipologia sia nella intensità dei legami chimici si riflettono sulla microstruttura dei grani argillosi, caratterizzata per solito da una morfologia lamellare (figura 2.3).

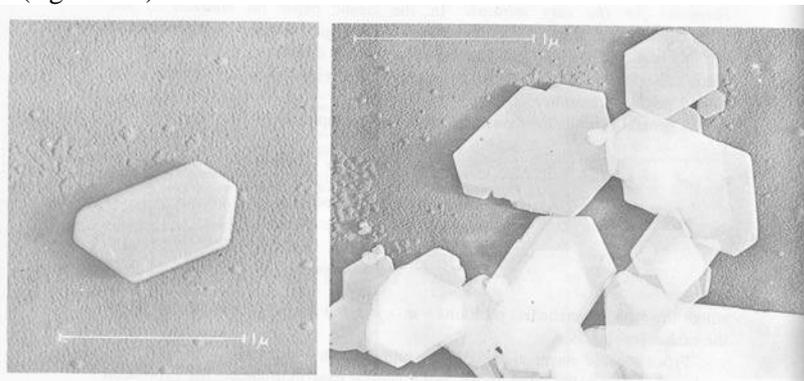


Figura 2.3: Micrografia al microscopio elettronico a scansione (vedi oltre) di grani lamellari di caolinite.

Le lamelle si comportano, anche grazie alla loro struttura fortemente asimmetrica, come dipoli elettrici ed attraggono così le molecole di acqua. In figura 2.4 è mostrato in che modo le molecole di acqua si sistemino tra i grani delle argille, sfruttando essenzialmente legami di tipo polare. La possibilità per le molecole di acqua di legarsi ai grani argillosi e questi tra di loro, è una costante dei questi materiali con importanti conseguenze sulle loro proprietà chimico-fisiche e meccaniche.

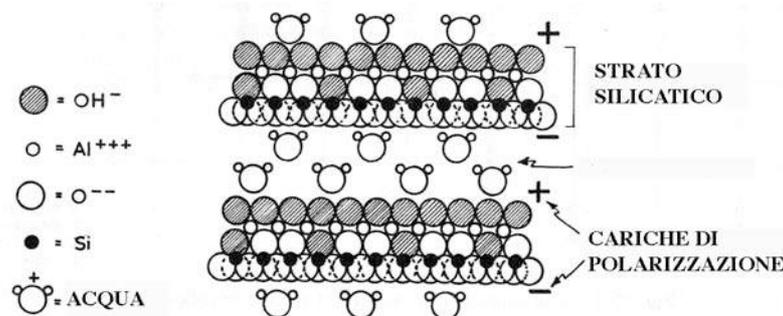


Figura 2.4: Struttura del caolino con molecole di acqua assorbite tra le lamelle.

Proprietà e tecniche di lavorazione delle argille

Tra le altre caratteristiche e proprietà delle argille, di interesse per le tecniche di lavorazione, si ricordano le seguenti: elevata superficie specifica (10 m²/g nelle caolinite, 100 m²/g nelle montmorilloniti); bassa velocità di sedimentazione per la elevata finezza della grana; elevata densità di legami non saturi sulla superficie delle lamelle. In questo contesto è interessante considerare la possibilità di ottenere impasti di argilla ed acqua dalle importanti proprietà plastiche, fondamentali per la formatura di manufatti e prodotti ceramici. La plasticità delle argille è legata alle interazioni delle lamelle tra di loro e con le molecole di acqua. Da questo punto di vista un impasto acqua-argilla può considerarsi come una *sospensione* di una fase solida in una liquida (figura 2.5).

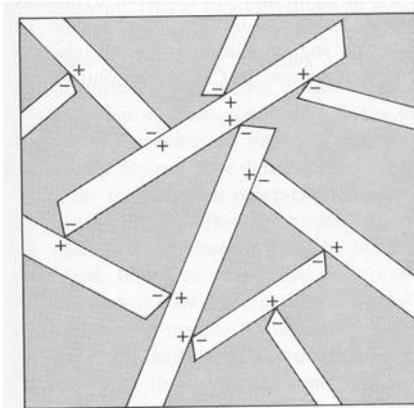


Figura 2.5: La "sospensione" argillosa.

I dosaggi per la preparazione dell'impasto, operazione eventualmente preceduta dalla macinazione e vagliatura dell'argilla, sono assai variabili. Eccone alcuni esempi, relativi a processi attuali, e frutto comunque di un approccio per lo più empirico:

Caoliniti: % in peso di acqua 9-50;

Montmorilloniti: % in peso di acqua 15-40;

Illiti: % in peso di acqua 80-250.

L'effettiva concentrazione di acqua è determinata da:

- tipo di lavorazione che richiede l'impasto;
- concentrazione di impurezze presenti nella materia prima;
- granulometria;
- composizione dell'acqua; nonché dalla presenza di "additivi".

I principali additivi sono:

Smagranti o *degrassanti*: chamotte (argilla già cotta); frammenti di conchiglie, di rocce e di manufatti ceramici; sabbia; paglia. Trattasi di materiali che: **umentano** la resistenza meccanica dell'impasto, ne **riducono** quindi la plasticità, **umentano** la resistenza allo shock termico durante la cottura, **riducono** il ritiro sempre durante la cottura. Altri additivi hanno l'effetto di ridurre la temperatura alla quale si ha la formazione di fase liquida durante la cottura (vedi oltre). Per questo motivo vengono definiti: *fondenti*. Trattasi di minerali, quali feldspati di sodio (albite), di potassio (ortoclasio) e di calcio (anortite). La fase liquida della quale inducono la formazione è prevalentemente costituita da ossido di silicio (SiO_2), che, se puro, ha una temperatura di fusione pari a 1723°C . L'effetto di un ossido fondente, quale è ad esempio quello di sodio (Na_2O) presente nell'anortite, è mostrato nel diagramma di fase del sistema SiO_2 - Na_2O , riportato in figura 2.6. Un aumento di concentrazione di Na_2O comporta una riduzione della temperatura di fusione di SiO_2 . Per una concentrazione di Na_2O pari a circa il 25% (freccia in figura 2.6) si ha SiO_2 fuso a temperature inferiori a 800°C !

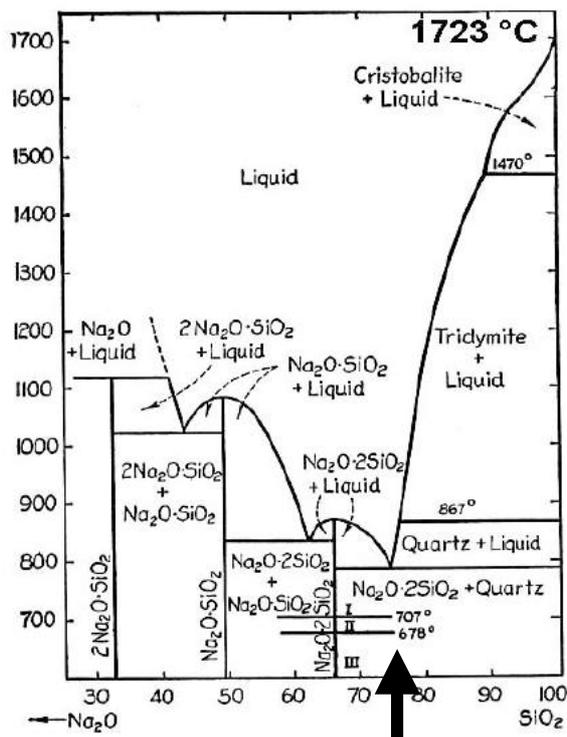


Figura 2.6: Diagramma di fase del sistema SiO_2 - Na_2O , con indicata la composizione per la quale si può avere SiO_2 fuso a temperature inferiori a 800°C .

Un impasto acqua-argilla, preparato nelle giuste proporzioni, è in grado di deformarsi sotto l'azione di uno sforzo esterno e ritenere permanentemente la forma raggiunta. Siamo dunque di fronte a un comportamento plastico, sebbene dovuto a meccanismi di deformazione del tutto differenti da quelli attivi, ad esempio, nei metalli. Varie sono le tecniche di formatura delle quali ci sono pervenute testimonianze, e che hanno chiaramente influenzato lo sviluppo di metodologie di processo tuttora in uso (figura 2.7):



Figura 2.7: Alcune testimonianze sulle tecniche di formatura di manufatti ceramici: mattoni (stampaggio), vasellame (tornitura) [Renfrew1996].

Effetto del calore sulle argille

Dopo la formatura dell'impasto argilloso, sono richiesti vari passi per il consolidamento dei manufatti ceramici.

- *Essiccamento*
- *Cottura* (disidratazione, decomposizione e sinterizzazione)

Essiccamento

In questa fase viene eliminata l'acqua non strutturale, cioè quella che è stata aggiunta per ottenere un impasto lavorabile. Le principali fasi dell'essiccamento sono schematizzate nella figura 2.8:

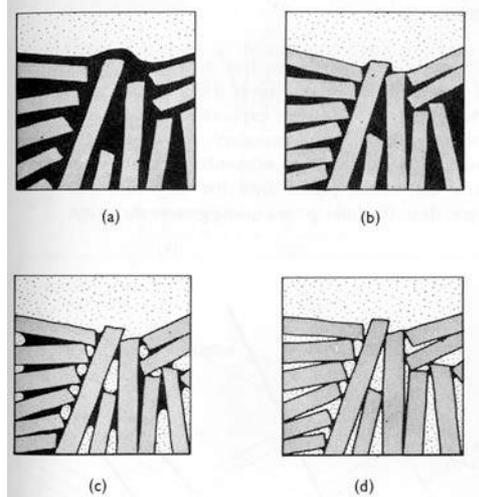


Figura 2.8: Fasi dell'essiccamento dell'impasto argilloso.

Può essere interessante considerare come varia la velocità di essiccamento in funzione della quantità totale di acqua contenuta nell'argilla (figura 2.9). Nel grafico le lettere corrispondono alle diverse fasi dell'essiccamento mostrate in precedenza (figura 2.8). Si nota che inizialmente la velocità, costante, è sostanzialmente indipendente dalla velocità di evaporazione dell'acqua di impasto. Quando le lamelle di argilla cominciano a venire in contatto, l'acqua, presente comunque in misura via via decrescente, ha maggiore difficoltà ad abbandonare l'impasto, anche perchè ostacolata dalla progressiva riduzione del volume dei pori. Tale regime corrisponde al tratto decrescente della curva in figura 2.9.

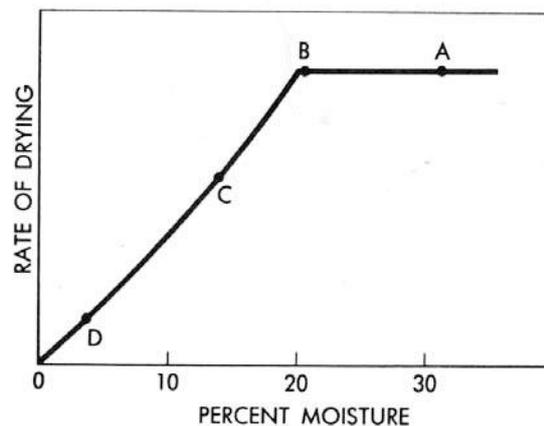


Figura 2.9: Dipendenza della velocità di essiccamento dell'acqua dal contenuto di acqua dell'impasto.

Altro parametro di interesse tecnologico è la riduzione di volume che è associata alla riduzione della quantità di acqua di impasto sempre durante l'essiccamento. L'andamento "ideale" è mostrato dalla curva in figura 2.10. Vale la pena sottolineare che le curve reali, pur mostrando andamenti simili a quello ideale, presentano aspetti che dipendono dalle proprietà microstrutturali dei materiali, quali granulometria, presenza di impurezze, composizione, etc., che ne determinano degli andamenti non sempre lineari.

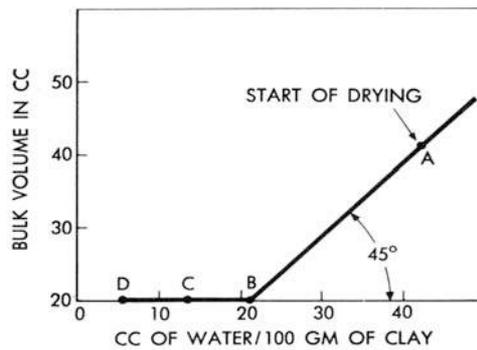


Figura 2.10: Dipendenza della variazione di volume dell'argilla dalla variazione del contenuto di acqua dell'impasto che si ha a seguito dell'essiccamento.

A titolo esemplificativo vengono forniti gli intervalli tipici di ritiro lineare a seguito di essiccamento delle principali argille: Caolinite: 3-10 %; Montmorillonite: 12-23 %; Illite: 4-11%.

Nel corso dell'essiccamento la eliminazione dell'acqua deve avvenire in maniera tale da non produrre danneggiamenti nel corpo del manufatto. Poichè l'acqua eliminata durante l'essiccamento non è strutturalmente legata all'argilla, temperature non superiori a 100°C sono adatte ai fini di una corretta procedura, che può essere condotta con metodi quali:

- Essiccamento spontaneo a temperatura e pressione ambiente. Richiede tempi relativamente lunghi; può lasciare all'interno del materiale consistenti quantità di acqua; non danneggia il manufatto.
- Una "ottimizzazione" del processo spontaneo prevede l'impiego di una pre-camera del forno di cottura, dove collocare i manufatti per un più efficace essiccamento.
- Essiccamento al sole: la temperatura più elevata lo rende più rapido ed efficace di quello spontaneo.
- Essiccamento in appositi impianti (drier), approccio adottato su scala industriale per ingenti quantità di prodotto.

Cottura (disidratazione, decomposizione e sinterizzazione)

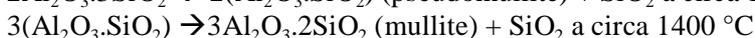
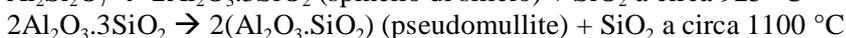
Durante la cottura in forno, i minerali argillosi subiscono varie trasformazioni e danno luogo a diverse reazioni, che influenzano la struttura e la microstruttura finali dei manufatti ceramici.

Oltre a una perdita della residua acqua di impasto, non eliminata dall'essiccamento, e che avviene a temperature di poco superiori ai 100°C, le principali trasformazioni che hanno luogo, ad esempio, nella caolinite, possono essere così riassunte:

1- Disidratazione (perdita di acqua strutturale):



2- Decomposizioni e trasformazioni:



Simili reazioni si osservano anche in altri minerali argillosi con delle differenze soprattutto per quanto riguarda i campi di temperatura interessati e nella composizione e tipi delle fasi che si hanno dopo ogni trasformazione. Si noti che nel corso delle reazioni si rende disponibile dell'ossido di silicio, che per effetto di eventuali fondenti può dar luogo alla formazione di una fase liquida. La componente fusa può ritrovarsi nel ceramico dopo la cottura, una volta che questo venga raffreddato a temperatura ambiente. Da questo punto di vista, e con riferimento particolare all'ultima delle precedenti decomposizioni, è utile considerare il diagramma di fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, che consente di individuare, per una determinata composizione allumino-silicatica, quale potranno essere i prodotti delle eventuali trasformazioni di fase indotte termicamente (figura 2.11). L'ossido di silicio può trovarsi nei prodotti ceramici cotti in forma di quarzo o di uno dei suoi altri polimorfi cristallini: cristobalite e tridimite (vedi figura 2.11 e di seguito il paragrafo specifico sulle transizioni di fase della silice). Inoltre, come già anticipato, benché la temperatura di fusione dell'ossido di silicio puro sia pari a 1723 °C, la fusione è possibile che avvenga a temperature significativamente più basse. Infatti, la temperatura alla quale avviene la fusione della silice dipende in maniera assai critica dalla composizione dell'impasto argilloso e dalla purezza dei suoi componenti. Abbiamo già detto come le aggiunte intenzionali di fondenti, basati su diversi feldspati e in generale gli ioni di Na, K, Ca e Mg, presenti

anche come impurezze nelle argille, possano ridurre di diverse centinaia di gradi la temperatura di fusione della silice. Inoltre, nelle argille possono essere presenti svariati minerali, come ad esempio miche, pirite (FeS_2), ossidi di ferro, particolarmente la ematite (Fe_2O_3), calcite (CaCO_3), dolomia ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etc. Pertanto, compatibilmente con le temperature raggiunte, nei prodotti a base argilla si potrà rinvenire dopo la cottura, oltre alle fasi cristalline descritte in precedenza, una certa frazione di materiale amorfo, che deriva dalla solidificazione del fuso formatosi ad alta temperatura e che, nel risolidificarsi, non riacquista una struttura cristallina.

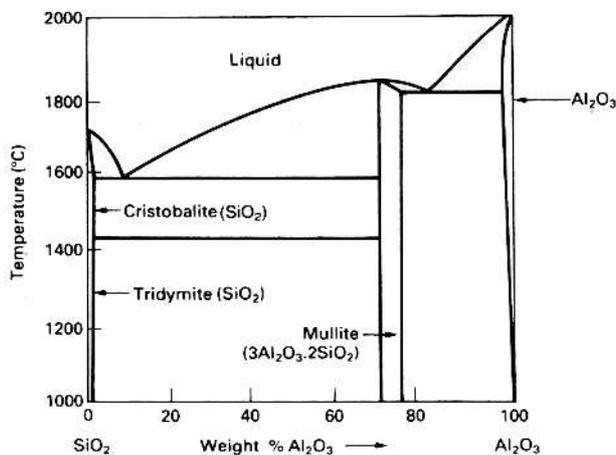


Figura 2.11: Diagramma di fase del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Il controllo della frazione di fase liquida che si forma durante la cottura è uno degli aspetti più critici della tecnologia ceramurgica. Infatti, un eccesso di fase liquida può determinare la parziale deformazione o il completo collasso del manufatto ceramico in fase di cottura. Inoltre la frazione di amorfo ha un effetto assai importante sulle proprietà risultanti del prodotto finito, tanto è vero che la diversificazione delle classi ceramiche tiene anche in conto la frazione di amorfo presente.

Oltre alle trasformazioni cristallo-chimiche appena descritte, la cottura promuove un altro importante fenomeno, che concorre alla densificazione del manufatto ceramico. Trattasi della *sinterizzazione*, le cui fasi principali sono schematizzate in figura 2.12.

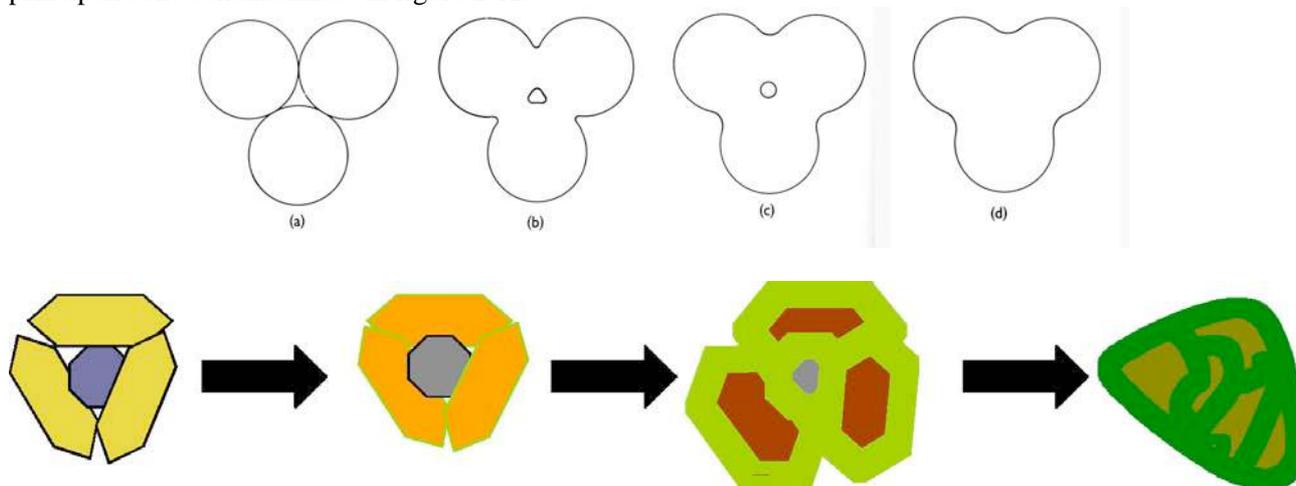


Figura 2.12: Le fasi principali della sinterizzazione.

I grani di argilla, che a seguito dell'essiccamento vengono in contatto, cominciano a formare delle giunzioni all'aumentare della temperatura (cottura) e per effetto di fenomeni di trasporto diffusivo di materia. Queste giunzioni si estendono e le strutture che si formano cominciano a *chiudere* e delimitare i pori, che assumono progressivamente forma sferica e diminuiscono in volume sino a scomparire del tutto. A tal punto si ha un materiale completamente denso. Ovviamente la sinterizzazione avviene contestualmente alle trasformazioni che hanno luogo tra i componenti dell'impasto argilloso, come descritto in precedenza. Così ad esempio la formazione di fase liquida, rappresentata come la banda che si forma sulla superficie dei grani di argilla (gli

esagoni i figura 2.12), anche per effetto dei fondenti (grano ottagonale) sicuramente contribuisce ai fenomeni di densificazione.

Forni per la cottura

Dopo aver considerato alcuni dei principali aspetti del processo di manufatti ceramici, è interessante considerare delle tipologie di forni (*kiln*) usati proprio per la loro cottura, eventualmente condotta in più riprese, che porta al consolidamento degli oggetti formati a partire dalla pasta argillosa.

Per un forno di cottura di manufatti ceramici, si possono identificare le seguenti funzioni e richieste:

- i generazione del calore, tipicamente per combustione;
- ii trasferimento del calore agli oggetti;
- iii confinamento del calore;
- iv possibilità di sistemare in maniera adeguata gli oggetti da trattare.

Un parametro assai rilevante, anche alla luce di quanto visto a proposito delle modifiche indotte dal calore nella pasta argillosa, è l'intervallo di temperatura di esercizio del forno, un dato ottenibile, anche indirettamente, dall'esame dei prodotti finiti. Orientativamente si può fare riferimento ai seguenti intervalli di temperatura e relative microstrutture:

T=500-800°C: materiali senza tracce di vetrificazione;

T=800-1050°C: materiali con una limitata vetrificazione, i.e., presenza di regioni amorfe;

T=1100-1300°C ed oltre: prodotti completamente vetrificati, come ad esempio, la porcellana.

La vetrificazione, cioè la formazione di una struttura amorfa, è dovuta alla fusione della silice, in gran parte derivante dalla decomposizione dei materiali argillosi, e alla sua successiva solidificazione, come descritto in precedenza.

Passando in rassegna alcune tipologie di forni, a partire da quelli preistorici, si ritiene che le temperature più basse tra quelle appena citate, possano essere state raggiunte in *forni a struttura aperta*, quali quelli schematizzati nei riquadri 1-4 della figura 2.13. Il riscaldamento degli oggetti avveniva per convezione. Il combustibile (paglia e rami, legna, etc.) circondava completamente il carico di cottura, e confinava il calore nella zona interna. Una base di appoggio sopraelevata, se presente, fungeva anche da presa d'aria, per una migliore combustione.

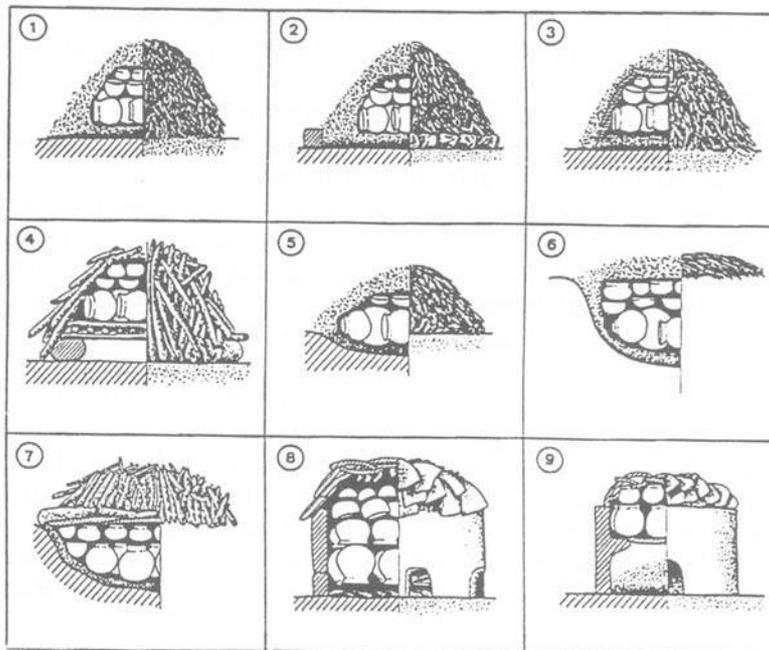


Figura 2.13: Alcune tipologie di forni per la cottura di prodotti ceramici [Rice1997].

La durata della cottura era evidentemente legata alla "durata" del combustibile, che aveva anche la funzione di coibentante, cioè di evitare o limitare le dispersioni di calore.

Per una migliore densificazione, processo dipendente anche dalla vetrificazione della silice liberatasi a seguito della decomposizione dell'argilla, sono richiesti tempi di cottura più lunghi di quelli assicurati da una semplice struttura aperta. Strutture permanenti o semipermanenti, tra l'altro di più semplice e certa individuazione rispetto alle precedenti, sono in grado di prolungare i tempi di cottura ed assicurare condizioni più controllate. Si hanno forni scavati nel terreno (figura 2.13, 5-6), eventualmente con "cocchi" refrattari disposti a migliorarne l'isolamento termico (figura 2.13, 7), e forni in muratura (figura 2.13, 8-9).

La evoluzione della struttura dei forni ha influito soprattutto su: durata della cottura, uniformità della temperatura all'interno del forno, temperatura massima.

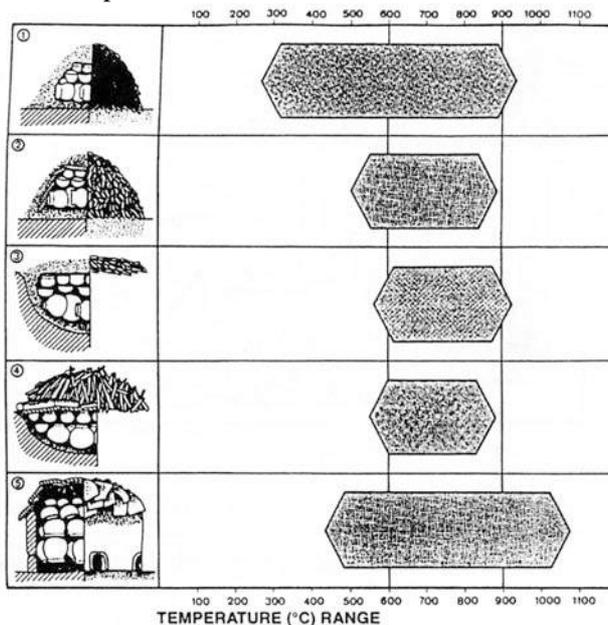


Figura 2.14: Intervalli di temperature di cottura di diversi tipi di forni [Rice1997].

Nei forni a struttura permanente si ritiene fosse possibile raggiungere anche temperature più elevate di un centinaio di gradi rispetto a quelli aperti o infossati (figura 2.14). Altra caratteristica di tali forni è la posizione della camera di combustione, posta al di sotto degli oggetti da trattare, con un ovvio vantaggio per la efficienza di riscaldamento dei pezzi. Altro vantaggio riguarda la possibilità di aggiungere il combustibile in maniera pressoché continua e con un buon controllo della combustione. La complicazione della struttura dei forni ha corrisposto, in generale, ad un incremento delle loro dimensioni. Questo deve aver influito positivamente sulla velocità di riscaldamento per il raggiungimento delle temperature di lavoro, per la quale si presume un andamento descritto dalle rette in figura 2.15.

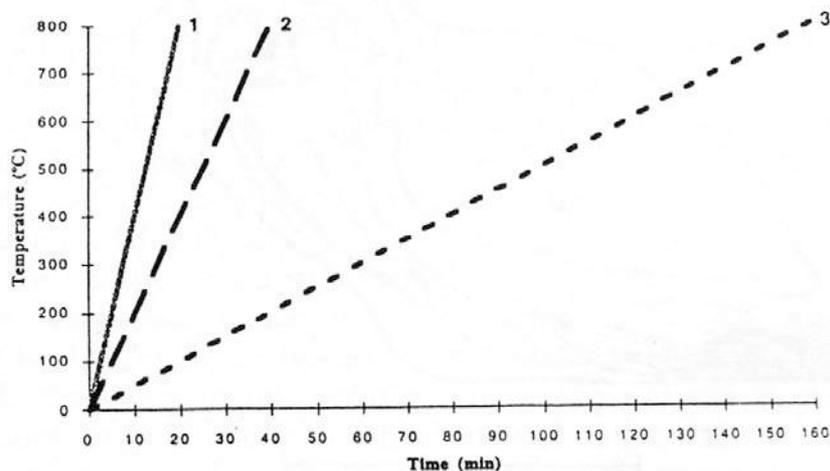


Figura 2.15: Andamento presunto delle velocità di riscaldamento in diversi tipi di forni [Rice1997].

Da un riscaldamento assai rapido, tipico dei forni aperti (retta 1 in figura 2.15) si passa a velocità di riscaldamento relativamente più basse, nelle strutture interrate (retta 2 in figura 2.15), fino ad una ulteriore riduzione nelle strutture a pareti permanenti (retta 3 in figura 2.15). Va detto che una velocità di riscaldamento moderata è importante giacché limita i rischi di rotture dei pezzi, derivanti da un non completo essiccamento preliminare, da *shock termico*, dalle variazioni di volume associate alle trasformazioni dei materiali argillosi, in particolar modo il quarzo, allorquando avvengono troppo rapidamente all'interno all'impasto argilloso in cottura (vedi oltre).

Alternativi ai forni appena descritti, sono quelli sviluppati in Cina, dove la tecnologia ceramurgica ha raggiunto in tempi assai arcaici, livelli di sofisticazione ragguardevoli. Un fattore decisivo per un tale

sviluppo fu la disponibilità presso i principali centri di produzione di un suolo argilloso, che consentiva la realizzazione di strutture del tipo schematizzato in figura 2.16.

Le caratteristiche salienti di un tale forno sono:

- Necessità di lunghi riscaldamenti
- Possibilità di raggiungere temperature elevate, tanto che in successive evoluzioni di forni siffatti si sono raggiunte temperature adatte alla cottura di porcellane.
- Flusso di aria uniforme e a temperatura omogenea nella camera di cottura.
- Camera di cottura separata dalla camera di combustione.

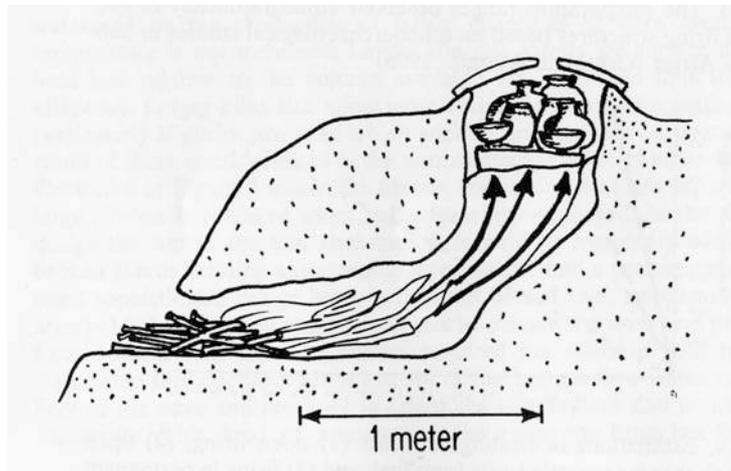


Figura 2.16: Forno sotterraneo del periodo neolitico cinese [Rice1997].

In evoluzioni successive, la regolazione del flusso di aria è stata assicurata dalla presenza di camini, come mostrato in figura 2.17. Da notare nello schema del suddetto forno la presenza di contenitori per i singoli oggetti, impiegati per proteggere la superficie smaltata e/o decorata da abrasioni e per evitare possibili "sinterizzazioni" tra pezzo e pezzo.

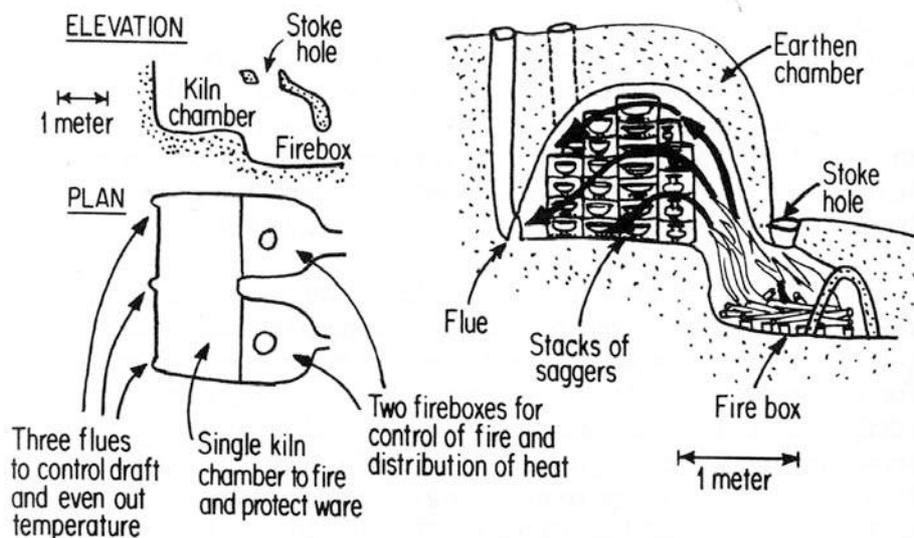


Figura 2.17: Forno a due camere di combustione [Rice1997].

La evoluzione della tecnologia dei forni per manufatti ceramici, che ha portato alla grande differenziazione attuale, è stata ispirata alla ottimizzazione delle funzioni appena descritte, che in definitiva servono per implementare la qualità dei prodotti e aumentare la efficienza e la produttività degli impianti.

A tal fine, uno degli aspetti che è stato maggiormente considerato per la evoluzione delle tecniche di cottura dei materiali ceramici ha riguardato la riduzione o, comunque, il controllo delle tensioni, che possono generarsi all'interno dei pezzi e che ne possono determinare un severo danneggiamento. Si individuano due principali cause di formazione di tensioni: lo *shock termico* e le *transizioni di fase della silice*.

Shock termico.

In senso stretto, si parla di *shock termico* a proposito del tensionamento indotto da un riscaldamento differente in diverse zone del medesimo campione. Si pensi ad esempio alla diversa temperatura che si ha tra la superficie interna (più fredda) e la superficie esterna (più calda) di un contenitore ceramico, inizialmente freddo, quando viene posto all'interno di un forno già caldo. Visti i bassi valori di conducibilità termica, tipici dei materiali ceramici, il materiale non ha tempo sufficiente per uniformare la temperatura al suo interno. Pertanto, al profilo di temperature mostrato nella figura 2.18 corrisponde un gradiente di sforzi interni, associati alla tendenza che il materiale avrebbe ad espandersi. Nel momento in cui la deformazione termica supera il valore di frattura (il che avviene generalmente sulla superficie, che è a temperature maggiori) si osserva il cedimento del ceramico, che può avvenire anche in modo catastrofico. Evidentemente un riscaldamento sufficientemente lento del pezzo eliminerebbe o, quantomeno, ridurrebbe il rischio di *shock termico*, giacché preverrebbe l'instaurarsi di un gradiente termico eccessivo.

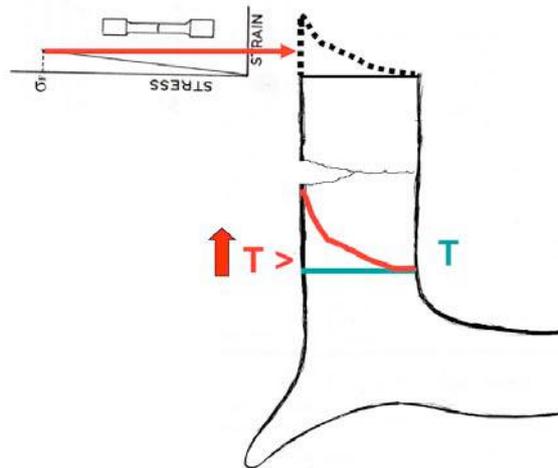


Figura 2.18: Meccanismo di frattura di un campione ceramico per *shock termico*.

Possiamo ricondurre a questa fenomenologia, sebbene di natura completamente diversa, anche il tensionamento locale determinato da troppo violente emissioni gassose dal materiale in cottura, dovute, ad esempio, a un non ottimale essiccamento dell'impasto o alla decomposizione di componenti dell'impasto.

Transizioni di fase della silice.

L'ossido di silicio può esistere in tre diverse forme cristalline, come mostrato in figura 2.11: quarzo, tridimite e cristobalite (detti: *polimorfi della silice*). Ogni transizione dall'una all'altra fase è di tipo cosiddetto "ricostruttivo" e richiede importanti cambiamenti strutturali e, soprattutto, la rottura dei forti legami Si-O. Pertanto, ancorché in forma metastabile, non è inusuale ritrovare anche al di fuori dei loro rispettivi campi di esistenza i diversi polimorfi della silice, che tendono a ritenere una data struttura piuttosto che adeguarla a quella che sarebbe stabile nel rispettivo intervallo di temperatura. Per questo motivo, è tecnologicamente interessante considerare le modificazioni che ciascuna forma cristallografica della silice subisce al variare della temperatura.

Dallo schema in figura 2.19 si può osservare che ciascuna fase dell'ossido di silicio (quarzo, tridimite e cristobalite) presenta a sua volta delle ulteriori transizioni di fase, che possono essere indotte termicamente e che avvengono con dei semplici "spostamenti" dei legami (vedi nella figura 2.19 quanto avviene, ad esempio, per la trasformazione tra le due fasi del quarzo: alto e basso). Tali trasformazioni comportano delle variazioni di volume, come mostrato nel grafico della espansione lineare in funzione della temperatura (figura 2.19), che sono all'origine di tensioni interne al materiale durante le operazioni di cottura. Tali tensioni possono essere un'ulteriore causa di rottura di manufatti ceramici. Dopo aver considerato le principali cause di tensionamento, che possono determinare il danneggiamento e/o la rottura completa di un manufatto ceramico nel corso della sua cottura, può essere interessante riconsiderare la questione dei *degrassanti*, al fine individuare possibili criteri adottati per una loro scelta efficace. I *degrassanti* vengono aggiunti all'impasto ceramico proprio per aumentarne le resistenza durante la cottura. Da questo punto di vista un parametro sicuramente interessante per la loro selezione è il coefficiente di espansione termica. Nel grafico in figura 2.20 sono riportate le curve dell'espansione termica, espressa in volume percentuale, di alcuni materiali impiegati come *degrassanti*. È altresì mostrata la curva anche di un'argilla dopo moderata cottura (low-fired clay). Evidentemente i *degrassanti* da privilegiare sono in primo luogo quelli il cui comportamento in temperatura non si discosti eccessivamente da quello dell'argilla, proprio per evitare che

un'espansione termica troppo diversa rispetto a quella della matrice argillosa possa determinare un tensionamento del materiale con le possibili, deleterie conseguenze che si sono considerate.

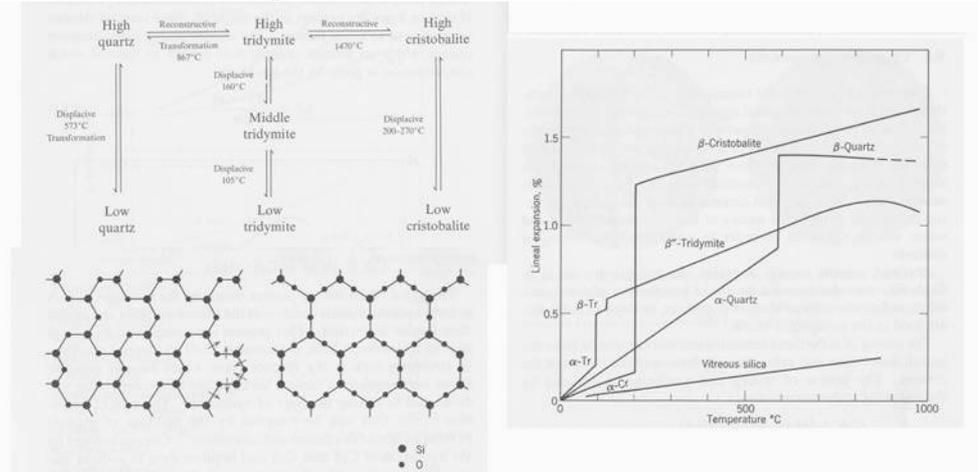


Figura 2.19: Schema delle trasformazioni di fase dell'ossido di silicio; la transizione tra le due fasi del quarzo; espansione lineare in funzione della temperatura per le diverse fasi dell'ossido di silicio.

Caso emblematico la calcite, che presenta peraltro un importante limite nella sua temperatura di decomposizione, variabile tra i 600 °C e 800°C, in relazione soprattutto alla dimensione della grana cristallina. Altra caratteristica auspicabile per un *degrassante* è che non presenti delle significative, repentine variazioni volumetriche, come è ad esempio il caso più volte evocato del quarzo e degli altri polimorfi della silice.

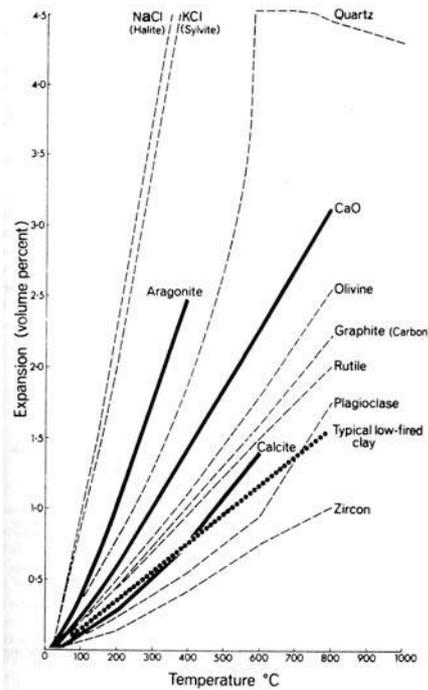


Figura 2.20: Espansione termica di alcuni composti impiegati come *degrassanti* in materiali ceramici.

Atmosfera di cottura

Un altro importante parametro che interviene, spesso in maniera rilevante, a determinare le caratteristiche dei prodotti ceramici è l'atmosfera all'interno di forni di cottura. Se l'atmosfera di cottura è ricca di ossigeno, questo può combinarsi con gli ossidi già presenti negli impasti e nei rivestimenti (smalti, vetrine, ingobbi, etc. - vedi oltre), con il risultato di formare altre specie di ossidi o arricchire, in ossigeno, quelli già presenti. Se, ad esempio per effetto dei prodotti di combustione, si ha nell'atmosfera di cottura o monossido di carbonio (CO) o carbonio libero (ciò si verifica ad esempio quando un combustibile, quale carbone o legna, viene impiegato in condizioni debolmente ventilate), questi tendono a sottrarre ossigeno agli ossidi presenti nei prodotti in cottura. Conseguentemente, si osserva la formazione di ossidi a più basso tenore di ossigeno, o la formazione di fasi metalliche. Quest'ultima evenienza, che viene impiegata nella

realizzazione di prodotti lustrati, è interessante anche ai fini della nascita dei processi estrattivi dei metalli. In tal caso, come vedremo, si procede "cuocendo" opportuni minerali, nei quali la fase metallica sia presente in forma di ossidi o di altri composti. In effetti, le ipotesi più credibili circa la nascita delle tecnologie estrattive metallurgiche vorrebbero tali processi riconducibili alle osservazioni di riduzioni occasionali a fase metallica di composti impiegati nella manifattura di prodotti ceramici. Tale ipotesi è ulteriormente rafforzata dal fatto che taluni minerali dai quali vengono estratti i metalli hanno colorazioni piuttosto intense e pertanto venivano impiegati anche nella decorazione di manufatti ceramici. Un esempio sicuramente importante a tal riguardo è quello della malachite (carbonato idrato di rame) impiegato come pigmento verde e materia prima per l'estrazione del rame.

Principali tipi di prodotti ceramici

Una possibile classificazione dei principali tipi di prodotti ceramici si basa sul grado di porosità raggiunto (rimasto!) dopo la cottura. Si possono infatti semplicemente individuare due principali classi di ceramici: prodotti a pasta *porosa*, prodotti a pasta *non porosa*. Tale classificazione, pur non essendo rigidamente seguita, è basata sulla permeabilità all'acqua mostrata dai ceramici a pasta porosa, essendo impermeabili a tale liquido quelli a pasta non porosa. Questa classificazione fornisce evidentemente una indicazione indiretta sul grado di densificazione indotto dalla cottura e dalla conseguente formazione di fase liquida, che permea i pori, favorisce i fenomeni diffusivi che assistono la sinterizzazione, si trasforma in struttura vetrosa una volta raffreddata.

Prodotti a pasta porosa

Terrecotte e Laterizi:

Vasellame, Recipienti, Oggetti artistici, Mattoni, Tegole, Tavelle, etc.

Intervallo di cottura = 1000-1080°C

Materie prime: Argilla rossa (8-10 % di ossido di ferro)

Terraglie:

Stoviglie, piastrelle sia da rivestimenti sia da pavimenti

Intervallo di cottura = 1000-1050°C (terraglie tenere)

Intervallo di cottura = 1200-1250°C (terraglie forti)

Materie prime: Miscele di caolino, silice, feldspati, talco.

Faenze e Maioliche

Stoviglie, oggetti artistici, pannelli decorativi

Intervallo di cottura = simile alle terrecotte

Materia prima: Miscele simili a quella per terrecotte ma con meno ossido di ferro.

La differenza tra i due prodotti è legata al tipo di rivestimento che viene applicato per proteggere ed impermeabilizzare: ingobbio per le prime, smalto per le seconde (vedi oltre).

Prodotti a pasta non porosa

Gres

Prodotto ad elevata densità, ottenuta grazie alla elevata frazione di fase vetrosa, che si forma durante la cottura. I cristalli di silice sono presenti in forma di tridimite o cristobalite. Porosità chiusa.

Materiali per pavimentazioni, condotte per fognature, articoli sanitari.

Materie prime: Miscele di caolini e illiti, con aggiunte di feldspati e altri fondenti, quale la nefelina sienite ($2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{.Na}_2\text{O}$). Intervallo di cottura = 1200-1300 °C

Porcellane

Sono considerate i prodotti di maggiore valore e caratteristiche tra i ceramici tradizionali.

Vengono impiegate per stoviglie e vasellame artistici, protesi per ortodonzia, etc

Materie prime: Caolino (per la formabilità, refrattarietà e per promuovere la formazione di mullite nei prodotti finiti), quarzo (smagrante, i.e. riduce la plasticità dell'impasto e il suo grado di ritiro da essiccazione) feldspato (fondente).

Intervallo di cottura = 1400-1450 °C - Porcellane dure.

Intervallo di cottura = 1300 °C - Porcellane tenere, caratterizzate da una maggiore concentrazione di smagranti, ma inferiori proprietà meccaniche, tra cui la resistenza allo shock termico (alto coefficiente di espansione termica all'aumentare degli additivi).

Rivestimenti e decorazioni

Sia alcuni prodotti a pasta porosa sia quelli a pasta non porosa possono essere variamente rivestiti, anche al fine di impermeabilizzarli, renderli inerti rispetto a determinati attacchi esterni, migliorarne la finitura superficiale, per motivi estetici, igienici, etc.

Si possono individuare i seguenti tipi di rivestimenti vetrosi (amorfi), cioè non dotati di struttura cristallina: le vetrine, se trasparenti, gli smalti, se opachi. Sono invece rivestimenti cristallini, con una eventuale componente, minoritaria, anche amorfa, gli ingobbi (o ingubbi). Si ottengono a partire da caolino bianco o da una miscela di argilla a grana finissima, carbonati e feldspati che dopo trattamento termico danno luogo a uno strato opaco microcristallino, cioè con una dimensione della grana cristallina micrometrica. Sovente un ingobbio viene ricoperto con vetrina.

I materiali impiegati per rivestimenti vengono selezionati in base alle loro caratteristiche, interessanti sia in fase di applicazione sia una volta che il rivestimento sia stato realizzato. Sono auspicabili: buone caratteristiche reologiche e di adesione al substrato nelle condizioni di applicazione e compatibilità termomeccanica col substrato del rivestimento finito. Ciò si realizza con dei materiali a bassa viscosità alle temperature di applicazione, che reagiscono con il sottostante prodotto ceramico e hanno, una volta solidi, un coefficiente di espansione termica lineare simile a quello del ceramico stesso.

Applicazione dei rivestimenti. La viscosità di smalti e vetrine si riduce riducendo il contenuto di silice del vetro, a vantaggio degli ossidi modificatori di struttura, dei quali si dirà nel paragrafo successivo a proposito del materiale vetro. Per ottenere l'opacità voluta per uno smalto si impiegano principalmente ossidi di piombo, di stagno, di titanio e di zinco. Una volta prodotto il vetro desiderato, lo si macina finemente. La polvere così ottenuta si porta in sospensione acquosa, eventualmente con l'ausilio di una certa quantità di argilla, che riduce la velocità di sedimentazione del mezzo.

L'applicazione di tale sospensione viene realizzata per immersione, a spruzzo, a pennello.

Può essere eseguita su:

-Pezzi non cotti (crudi), se sufficientemente compatti dopo l'essiccamento. Segue essiccamento anche dello strato superficiale di sospensione e quindi una monocottura, che porta al consolidamento contemporaneo sia del ceramico sia del rivestimento.

-Pezzi parzialmente cotti. Segue essiccamento della sospensione e una cottura a temperature inferiori di quelle di prima cottura, ma sufficienti a fondere il rivestimento, in modo che possa aderire al substrato permeandone i pori superficiali (bi-cottura).

Si possono avere anche tre cotture, ad esempio, quando lo smalto viene decorato con pigmenti, lustri, etc. (seconda cottura), e successivamente vetrinato (terza cottura).

Con riferimento specifico a smalti e vetrine, per comprendere come sia possibile modulare opportunamente le caratteristiche dei materiali vetrosi di cui sono costituiti, consideriamo alcuni aspetti generali dei vetri, in aggiunta a quanto detto precedentemente a proposito del vetro di silice (p.11).

Vetri

Abbiamo visto che non tutti i materiali presentano struttura cristallina. Una struttura amorfa caratterizza, completamente o parzialmente, alcuni materiali polimerici. Una struttura amorfa, basata sull'ossido di silicio, si può riscontrare in alcuni materiali ceramici e in alcuni rivestimenti, quali smalti e vetrine. Una struttura del tutto amorfa caratterizza i vetri. Le sostanze presenti nei vetri (inorganici, non polimeri!) possono essere classificate in base alla funzione che svolgono nel materiale. Abbiamo pertanto i seguenti principali gruppi:

Sostanze vetrogene o formatrici del "reticolo":

Ossido di silicio: SiO_2 ; Anidride boricca: B_2O_3 ; Anidride fosforica: P_2O_5 .

Sono tutte sostanze che mostrano, quando raffreddate dalla fase fusa, una certa difficoltà a riassumere una struttura cristallina ordinata e periodica. Analogamente a quanto già visto in figura 1.19, le figure 2.19 a) e b) evidenziano, ancorché con uno schema bidimensionale, le principali caratteristiche che differenziano il reticolo ordinato del quarzo da quello amorfo di un vetro di silice pura.

Modificatori di "reticolo":

Vi sono i cosiddetti "modificatori" del reticolo, del quale entrano a far parte durante la fusione richiesta dal processo produttivo del vetro. I principali ossidi "modificatori" sono:

- Na_2O , K_2O

- CaO , BaO , PbO , MgO , ZnO

Questi ossidi, sono caratterizzati da ioni metallici o monovalenti (Na^+ , K^+) o bivalenti (Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.), ciascuno dei quali in ogni caso non in grado di formare lo stesso numero di legami che può formare lo ione

tetravalente di silicio (Si^{4+}). Pertanto, all'interno della struttura vetrosa si hanno delle interruzioni nella sequenza dei legami, come mostrato in figura 2.19c, dovuto alla presenza di questi ossidi, la denominazione dei quali appare chiara, visti i cambiamenti che introducono nella struttura vetrosa. Un numero inferiore di legami saturi se da un lato riduce la resistenza meccanica del materiale, dall'altro ne rende più semplice la lavorazione, riducendo la temperatura di rammollimento e di fusione. Questo appena illustrato è un fenomeno del tutto analogo a quello visto a proposito dei fondenti in un ceramico. Aggiunte di ulteriori ossidi mirano a modificare le proprietà strutturali e di processo ma anche le caratteristiche cromatiche di un vetro (si pensi ad esempio ai vetri verdi da bottiglia, nei quali la colorazione è assicurata da una miscela di ioni Cr e Fe). Nella tabella 2.1 sono elencate le composizioni di alcuni tra i vetri più diffusi.

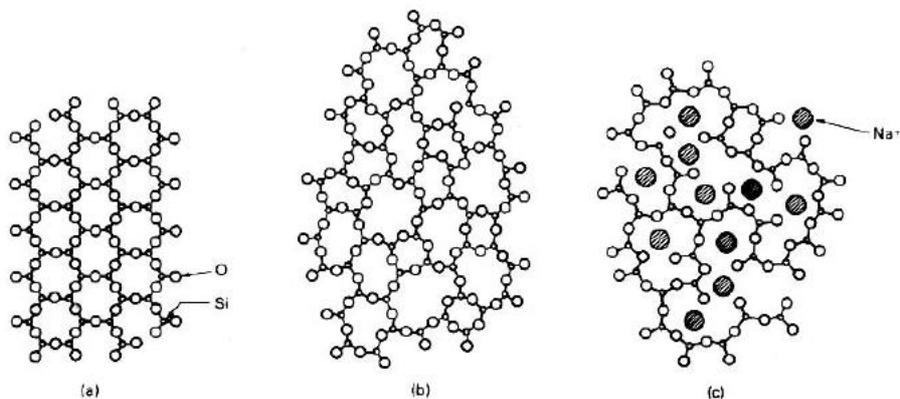


Figura 2.19: Modello bidimensionale della struttura: a) del quarzo , b) del vetro di silice, c) del vetro di silice con modificatore di reticolo sodico.

Vetro	Composizione %								
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	BaO	PbO	B_2O_3	Al_2O_3
Vetro di quarzo	99,5								
Vetro al 96 % di SiO_2	96,3	<0,2	<0,2					2,9	0,4
Vetro sodico calcico da lastre	71-73	12-14		10-12	1-4				0,5-1,5
Vetro al Piombo	63	7,6	6	0,3	0,2		21	0,2	0,6
Vetro ad alto tenore di piombo	35		7,2				58		
Vetro borosilicato (Pyrex)	80,5	3,8	0,4					12,9	2,2
Vetro allumino-silicato	57	1,0		5,5	12			4	20,5

Tabella 2.1: Tabella con le composizioni di alcuni vetri.

Un ulteriore importante risvolto della presenza dei modificatori di reticolo riguarda il loro ruolo nei fenomeni di degrado a seguito della esposizione ai diversi ambienti esterni. Infatti, i metalli che costituiscono i modificatori di reticolo tendono a combinarsi con sostanze esterne, presenti ad esempio nel terreno di giacitura, ingenerando così un'alterazione del materiale vetroso. Una serie di reazioni che viene particolarmente favorita da infiltrazioni di acqua acida (piogge acide) nei terreni di giacitura, prevede la iniziale trasformazione di Na_2O in NaOH (da ossido a idrossido di sodio). L'idrossido di sodio tenderà a reagire con l'anidride carbonica (CO_2) disciolta nell'acqua, precipitando quindi come carbonato di sodio (Na_2CO_3), che produce delle concrezioni sul manufatto vetroso, che, se di spessore sufficientemente elevato ne possono cambiare significativamente l'aspetto esteriore.

Ceramici naturali e leganti.

I materiali ceramici ottenuti dalla cottura di un opportuno impasto argilloso hanno talune proprietà simili a quelle che si riscontrano in alcuni materiali di origine geologica e nei cosiddetti materiali leganti: calce, cemento e simili, impiegati nel campo delle costruito.

Alcune rocce sedimentarie, come ad esempio le arenarie, hanno delle notevoli affinità con i ceramici ottenuti da cottura di argille. Infatti sono costituite da particelle silicatiche tenute insieme da un cemento costituito anch'esso o di silice o di carbonato di calcio. Diversamente dalla fase vetrosa che contribuisce a dare consistenza a un ceramico da cottura, che deriva dalla fusione della silice, nelle arenarie la fase legante

può precipitare a seguito della evaporazione progressiva di una soluzione acquosa, che diviene così sovrassatura di fasi minerali, che danno luogo alla fase solida. Mediamente più resistenti rispetto alle arenarie, in genere estremamente porose e talvolta poco coerenti, sono altre rocce sedimentarie, quali: marmi, selce, calcedonio, diaspro, etc., largamente impiegate per manufatti di tipologia assai variegata, che vanno dagli utensili da taglio alle opere monumentali. Le rocce ignee (o magmatiche), come ad esempio porfido e granito, sono generalmente tra le più resistenti, anche in relazione alla loro genesi, che ha visto fasi di fusione, eventualmente pastosa, e successiva solidificazione. Ciò comporta la formazione di strutture più dense e coerenti. Le rocce ignee sono in genere polifasiche, con una parte più o meno consistente amorfa o criptocristallina. Tra le rocce ignee, va ricordata l'ossidiana, che è un vetro naturale di importanza fondamentale nello sviluppo dell'industria litica. Le tecniche di lavorazione, taglio, etc., dei materiali litici e lapidei devono tener necessariamente conto della natura tipicamente fragile di questi materiali, che non si prestano pertanto alla lavorazione per deformazione plastica. La forma finale desiderata si può pertanto solo indurre attraverso operazioni di rimozioni controllate di materiale: taglio, scheggiatura, martellatura, levigatura, etc. . Un approccio simile a quello della modellazione dell'impasto argilloso si adotta per i materiali leganti. A prescindere che si tratti di cosiddetti leganti aerei (calce aerea, malta aerea, etc.) o idraulici (cemento, calcestruzzo, etc.) una volta formati e/o allettati, operazione che consiste nello stendere uno strato di legante per tenere insieme laterizi o simili, il consolidamento del legante avviene per una serie di reazioni chimiche tra il legante stesso e l'atmosfera esterna (in tal caso il legante si dice aereo) oppure tra il legante e l'acqua di impasto (legante idraulico). In tal caso si verifica la formazione di fasi alluminosilicatiche con diversi stati di idratazione. Il processo di consolidamento prevede nel caso dei leganti due fasi principali: la presa e l'indurimento. Nella fase di presa, il legante perde la sua plasticità, e quindi la possibilità di essere lavorato. Se pensiamo a un legante aereo come la calce, la presa avviene principalmente per la evaporazione dell'acqua di impasto e da questo punto di vista potrebbe essere paragonato all'essiccamento di un impasto argilloso. L'indurimento porta progressivamente il legante alle condizioni di massima resistenza grazie alle reazioni che trasformano le fasi inizialmente presenti in quelle caratteristiche del prodotto finale, che assicurano anche le proprietà funzionali e strutturali richieste. Continuando nel confronto con i ceramici potremmo dire che l'indurimento corrisponde alla cottura. Naturalmente, le reazioni attive nei diversi casi dipendono dal particolare tipo di legante che si sta considerando. Ad esempio, nel caso di una calce aerea, il composto di partenza è l'idrossido di calce (calce spenta): Ca(OH)_2 , che indurisce per reazione con la anidride carbonica (CO_2) e si trasforma in calcite:



Nella reazione non compare l'acqua, che, inizialmente è presente nell'impasto con la calce e viene progressivamente eliminata in fase di presa per evaporazione. L'anidride carbonica, che compare nella reazione, proviene dall'atmosfera e questo giustifica il nome di legante aereo per la calce, che indurisce secondo la precedente reazione che può avvenire solo in presenza di aria, appunto.

Materiali Ceramici - Domande di autovalutazione

- 1 Cosa sono i fillosilicati?
- 2 Quali sono le principali caratteristiche cristallografiche delle argille?
- 3 Fondenti e smagranti sono tra i principali additivi delle argille: che funzioni svolgono?
- 4 La cottura di un impasto argilloso a cosa serve e che trasformazioni può indurre?
- 5 In cosa consiste la sinterizzazione?
- 6 Funzioni di un forno per la cottura di manufatti ceramici.
- 7 Indicare alcune tra le principali cause di rottura di un manufatto ceramico durante la cottura.
- 8 Che differenza esiste tra smaltatura e vetrinatura?
- 9 Indicare le principali differenze tra ceramiche a pasta porosa e a pasta non porosa.
- 10 Che caratteristiche deve avere un materiale impiegato per rivestimenti di manufatti ceramici?
- 11 In una struttura vetrosa che effetto hanno i modificatori di reticolo?
- 12 Cosa si intende per legante aereo?

3 - Materiali Metallici

Il capitolo inizia con alcuni concetti e definizioni della metallurgia fisica, necessari per una corretta identificazione e denominazione dei principali prodotti metallici. Sono quindi presentate per sommi capi le leghe metalliche tuttora più largamente impiegate: ottoni, bronzi ed acciai. La attività estrattiva ha avuto nel corso delle epoche dell'umanità un ruolo centrale anche nello sviluppo delle diverse civiltà. Vengono pertanto discussi i principi estrattivi del rame e del ferro, evidenziandone le eventuali correlazioni con altri ambiti produttivi, quale quello ceramurgico. Disporre di un materiale metallico è solo uno dei passi preliminari al suo impiego effettivo. Vengono quindi presentati alcuni processi di formatura basati su tecniche fusorie e di lavorazione a freddo. Il capitolo si conclude con un cenno ai principali aspetti della interazione di un campione metallico con l'ambiente esterno. Sono infine delineate le principali strategie di protezione di un campione metallico da fenomeni corrosivi.

Metalli e leghe

La maggior parte (86%) degli elementi della tavola periodica hanno natura metallica. Sebbene siano raramente impiegati allo stato puro, i metalli sicuramente rivestono un ruolo fondamentale nello sviluppo tecnologico. Essi presentano infatti una vasta gamma di proprietà, che possono essere sfruttate sia in fase di produzione sia di impiego. Pertanto i metalli e le loro leghe hanno fornito valide risposte alle esigenze tecnologiche più diversificate, soprattutto sino al periodo della rapida e vasta diffusione dei materiali polimerici. Abbiamo visto nella prima parte quali sono le strutture cristallografiche tipiche degli elementi metallici più comuni. In alcuni casi, lo stesso elemento metallico può assumere diverse strutture in relazione alla temperatura alla quale si trova. Tipici esempi sono il ferro e il titanio, come mostrato in figura 3.1.

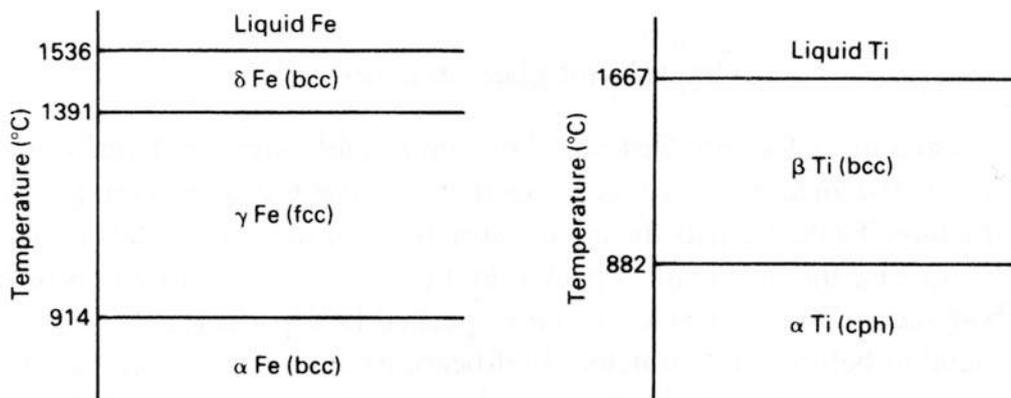


Figura 3.1: Intervalli di temperatura per l'esistenza delle diverse fasi di ferro (Fe) e titanio (Ti).

I metalli puri non hanno un impiego particolarmente esteso. Ciò significa che, in genere, nei materiali metallici reali coesistono un certo numero di elementi. In tal caso parleremo di *leghe*. Dal punto di vista strutturale, gli atomi degli elementi alliganti potranno sostituirsi a quelli del metallo base e formare così una *soluzione solida sostituzionale*. Alternativamente, gli atomi degli elementi di lega potranno collocarsi nei cosiddetti siti interstiziali del reticolo, formando una *soluzione solida interstiziale*. Le due situazioni sono schematizzate nella figura 3.2.

Nella stessa figura sono inoltre mostrate altre possibili situazioni, riguardanti le soluzioni solide ad occupazione casuale (random) dei siti reticolari da parte degli elementi costitutivi; soluzioni solide con segregazioni (clustered); e, infine soluzioni solide ordinate.

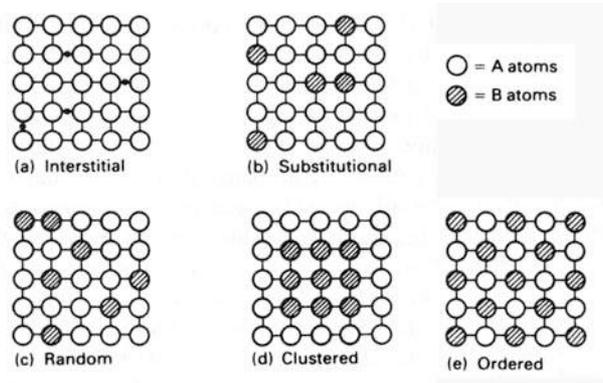


Figura 3.2: Diverse strutture delle soluzioni solide.

La effettiva configurazione atomica di una soluzione solida dipende dalla sua composizione e dalla temperatura. Entrambe determinano il cosiddetto campo di stabilità della soluzione solida. Un utile strumento per descrivere il campo di stabilità delle diverse strutture (fasi) che possono esistere, ad esempio, per diverse concentrazioni di una coppia di elementi metallici a diverse temperature è il corrispondente diagramma di fase. Abbiamo già considerato quelli dei sistemi $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (figura 2.6) e $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (figura 2.11). In figura 3.3 è mostrato quello per il sistema binario (cioè con soli due elementi) stagno-piombo.

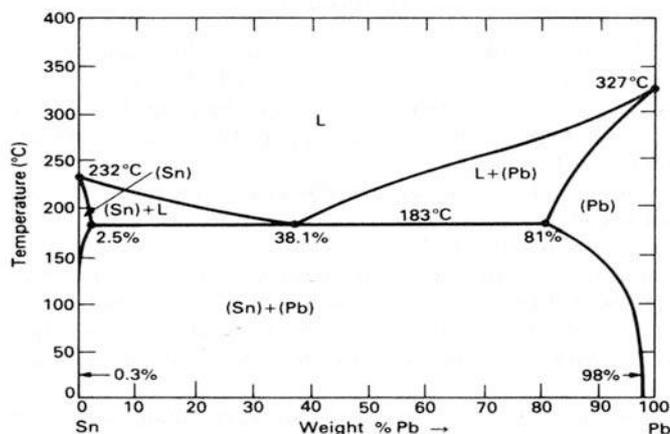


Figura 3.3: Diagramma di fase binario del sistema stagno-piombo.

Val la pena osservare il campo di coesistenza delle due soluzioni solide designate con (Sn) e (Pb). Trattasi di una regione nella quale si ha la miscela delle suddette soluzioni solide. Con il termine lega vengono designate sia le soluzioni solide consistenti di un'unica fase, sia sistemi polifasici, quale, ad esempio la miscela di cui si è appena detto. Dal diagramma di fase Sn-Pb si può notare che la alligazione determina una riduzione della temperatura di fusione sia dello stagno puro (232°C) sia del piombo puro (327°C). Tale riduzione comporta degli ovvi vantaggi dal punto di vista tecnologico, visto che consente di eseguire colate, saldature, ed altre lavorazioni a temperature inferiori. Vedremo che anche gli altri diagrammi di fase che prenderemo in considerazione in questo capitolo presentano tale caratteristica, che si presenta sovente in diagrammi di fase di leghe di interesse tecnologico. A tal proposito va detto che si possono avere sistemi con più di due elementi e in tal caso il loro studio richiederà diagrammi di fase di maggiore complessità. In figura 3.4 è mostrato il diagramma di fase ternario Sn-Pb-Bi e la relativa proiezione della superficie di formazione di liquido. Le cuspidi che caratterizzano gli spigoli di questo diagramma confermano anche in tal caso la riduzione delle temperature di fusione degli elementi puri introdotta dall'alligazione.

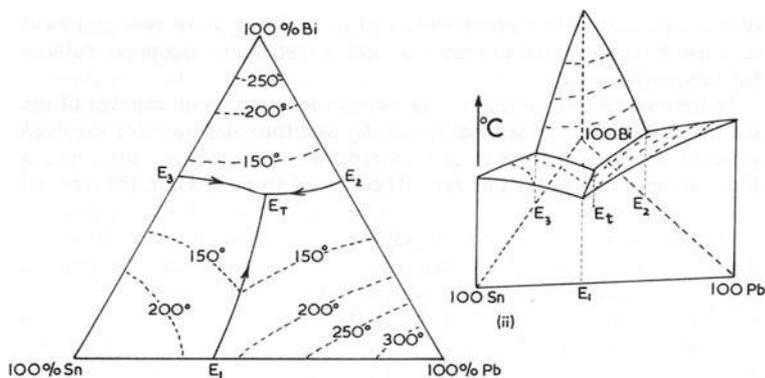


Figura 3.4: Diagramma di fase ternario del sistema stagno-piombo-bismuto.

Nelle leghe la presenza di diverse specie atomiche è alla base di uno dei principali meccanismi di rinforzo attivo in questi materiali: l'indurimento per soluzione. In figura 3.5 è mostrato l'aumento del limite di snervamento che si osserva aggiungendo al rame puro quantità crescenti di zinco. Le leghe Cu-Zn sono dette ottone e similmente ad altre leghe metalliche permettono di realizzare utensili, armi e altri oggetti di varia natura che possono essere impiegati in condizioni più onerose rispetto a quelle ammissibili per l'elemento puro (nell'esempio in oggetto, il rame). Di contro l'aumento della resistenza meccanica di una lega può richiedere lo sviluppo di tecnologie di processo e di lavorazione più efficaci.

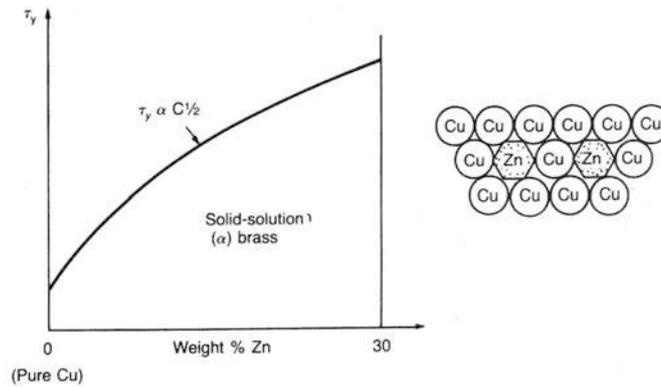


Figura 3.5: Indurimento per soluzione nell'ottone.

Vediamo ora, partendo proprio dagli ottoni, alcune leghe di uso comune:

Ottoni

Le leghe del sistema Cu-Zn (figura 3.6), con concentrazioni di zinco fino a circa il 45% in peso, sono dette ottoni. A loro volta gli ottoni si suddividono in ottoni alfa, per concentrazioni inferiori a circa il 37% di Zn, e trattasi in questo caso di leghe monofasiche. Si hanno inoltre, gli ottoni alfa-beta, per concentrazioni comprese tra 40 e 45%. Questi sono bifasici, con un limite di snervamento superiore a quello degli ottoni alfa.

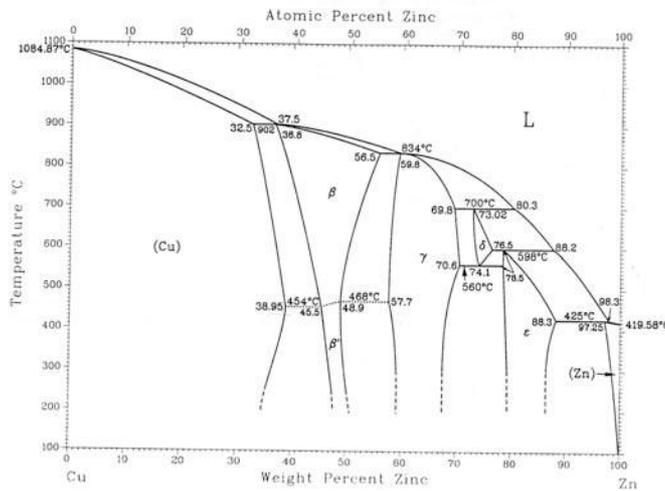


Figura 3.6: Diagramma di fase del sistema binario rame-zinco.

Bronzi

Al sistema binario Cu-Sn appartengono i bronzi. Avremo una lega monofasica sino a concentrazioni di circa 10% di stagno. Si hanno sistemi polifasici a concentrazioni superiori, come illustrato nella porzione del relativo diagramma di fase in figura 3.7, interessante per queste leghe :

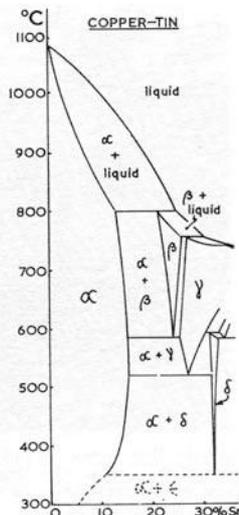


Figura 3.7: Porzione del diagramma di fase binario del sistema rame-stagno interessante per i bronzi.

Ferro ed acciaio

La soluzione solida interstiziale di carbonio (C) in ferro (Fe) dà luogo alla forma più semplice di acciaio (NdR: attualmente il termine *acciaio* designa una lega Fe-C che viene prodotta allo stato liquido con una concentrazione di carbonio inferiore a 1.7 %, al di sopra della quale vedremo collocarsi le ghise. In realtà un processo siderurgico che prevedesse deliberatamente del ferro liquido è relativamente recente, almeno nel bacino del Mediterraneo e aree circostanti, giacché suole farsi ufficialmente risalire alla fusione condotta da B. Huntsman nel 1740 in Inghilterra. Pur con questa importante precisazione, il termine acciaio verrà impiegato nel corso della presente trattazione). L'acciaio è tuttora il materiale metallico più utilizzato e dalle composizioni binarie, costituite solo da ferro e carbonio, ne sono state sviluppate molte altre, contenenti anche altri elementi, come il cromo, il nichel, etc., per ottimizzare le proprietà di questa lega per ciascuna delle molteplici applicazioni che tuttora vedono gli acciai quali candidati ideali. Nella porzione del diagramma di fase Fe-C (figura 3.8), interessante per la trattazione degli acciai, si possono osservare gli aspetti salienti riguardanti i campi di stabilità delle diverse fasi che si ritrovano in questi materiali.

Per una completa comprensione del diagramma, va ricordato che il ferro puro ha una struttura cristallografica cubica a corpo centrato (α , *ferrite*) fino alla temperatura di 910°C, e cubica a facce centrate (γ , *austenite*) sino alla temperatura di 1391°C. Anche in questo caso, la temperatura di fusione del ferro, che se puro fonderebbe a 1534°C, viene ridotta in misura importante dalla presenza di carbonio.

Si noti come il campo di temperatura per la stabilità delle due fasi sia fortemente modificato dalla presenza di carbonio. La massima concentrazione che può disciolta nel ferro è di 1.7% in peso, nella fase γ .

Sulla base della concentrazione di carbonio si distinguono diverse tipologie di acciai, cosiddetti a basso, medio ed alto (tenore di) carbonio. Inoltre, per concentrazioni superiori allo 1.7% di C, si hanno le cosiddette ghise (cast iron). Gli oggetti in ghisa, come indica il nome inglese, sono ottenuti direttamente da fuso a motivo della elevata fragilità che caratterizza questa lega ferrosa, che per questo non può essere lavorata nei termini che verranno discussi successivamente. Seppur in diversa misura, gli acciai al carbonio sono in genere lavorabili (si pensi ad esempio al ferro battuto).

Il diagramma Fe-C, nella sua porzione interessante per l'attuale trattazione mostra un importante composto dei due elementi costitutivi: il caburo di ferro Fe_3C , detto cementite. Questa fase, dalle caratteristiche chimico-fisiche tipiche di un materiale ceramico, ha in genere l'effetto di aumentare la resistenza meccanica dell'acciaio e di ridurre la duttilità... per l'etimo del nome si rimanda alla successiva trattazione del processo di cementazione.

Un'ulteriore struttura che merita una citazione per la sua importanza tecnologica è la martensite. Trattasi di struttura di non-equilibrio, che si ottiene temprando, cioè raffreddando rapidamente il metallo dal campo di esistenza dell'austenite. La martensite presenta resistenze meccaniche e, in particolare, il limite di snervamento, significativamente maggiori rispetto ai valori misurati per le fasi di equilibrio.

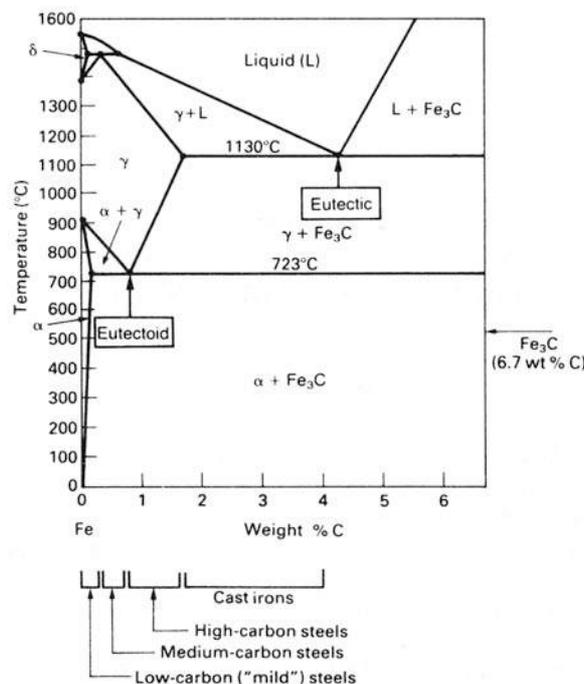


Figura 3.8: La porzione del diagramma di fase ferro-carbonio interessante per la trattazione degli acciai.

Principi di metallurgia estrattiva

La storia della metallurgia estrattiva può essere ricondotta a due periodi principali: un periodo *antico*, durante il quale era noto solo un numero alquanto limitato di metalli, e un periodo *recente*, corrispondente agli ultimi due secoli o poco più, quando hanno cominciato a essere disponibili, grazie allo sviluppo di nuovi metodi estrattivi, tutti gli altri metalli.

L'oro e altri metalli nobili, il rame in particolari giacimenti, il ferro di origine meteoritica sono alcuni dei pochi esempi, nei quali la fase metallica è già praticamente pura (metallo nativo). In generale, l'impiego di un metallo richiede un processo di estrazione dai minerali nei quali è contenuto; questi non sempre sono isolati, ma possono essere dispersi all'interno della *ganga*, costituita da minerali non metalliferi.

Per questo, al fine di ottimizzare la resa dei processi estrattivi può essere opportuno procedere all'*arricchimento* delle materie prime. Questo processo, mirante ad eliminare la maggior frazione possibile della ganga, consisteva e prevede tuttora la macinazione e successiva eliminazione delle parti sterili del minerale, più facilmente individuabili e separabili anche grazie alla frantumazione fine. Oltre che manualmente, l'arricchimento poteva essere condotto con l'ausilio di apposite vasche di lavaggio.

Il processo estrattivo richiede tipicamente l'uso di una *fornace*, al cui interno, grazie a un *agente riducente*, si ha la liberazione del metallo e la formazione di altri prodotti di reazione, nella forma di *scorie* solide e di gas. Il calore sviluppato dal combustibile è necessario per l'attivazione del processo, che possiamo descrivere con la seguente relazione schematica:



L'agente riducente è responsabile della reazione di decomposizione del composto nel quale si trova il metallo, che essendo sovente un ossido si dice, in termini chimici, venga *ridotto* a metallo. Un tipico agente riducente è il monossido di carbonio (CO), un comune prodotto della combustione e quindi disponibile nella camera del forno, che tende a reagire con l'ossigeno presente nei minerali metalliferi per formare l'anidride carbonica (CO₂), secondo uno schema già considerato a proposito dell'atmosfera di cottura di manufatti ceramici.

Consideriamo ora gli aspetti salienti dei processi estrattivi del rame e del ferro, visto il ruolo che questi due metalli hanno avuto nello sviluppo della metallurgia, oltre che della storia umana.

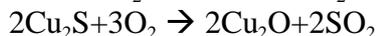
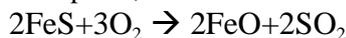
Vari sono i minerali impiegati quale materie prime per la estrazione del rame, come mostrato in tabella 3.1.

Minerale	Comp. chimica	Colore	Lucentezza	Durezza	Peso spec.	% Cu
<i>Ossidi</i>						
Cuprite	CuO ₂	rosso cupo	adamantina	3,5	6	88,8
<i>Carbonati</i>						
Malachite	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	verde	opaca	3,5	4	57,5
Azzurrite	2CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	azzurro intenso	vitrea	3,54	3,8	55,1
<i>Silicati</i>						
Crisocolla	CuSiO ₃ · 2H ₂ O	azzurro verdastro	vitrea	3,4	2-2,4	36
<i>Solfuri</i>						
Calcocite	Cu ₂ S	grigio scuro	metallica	2,5-3	5,7	79,8
Calcopirite	CuFeS ₂	giallo ottone	metallica	3,5-4	4,2	34,6
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	bronzeo iridescente	metallica	3	5	55,5
Covellite	CuS	blu iridescente	vitrea	1,5-2	4,6	66,5
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	grigio nerastro	metallica	3	4,4	48,4
Tetraedrite (Fahlerz)	[Cu,Fe,Zn] ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	grigio nerastro	metallica	3,4	4,4-5,1	30-52,1

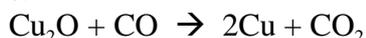
Tabella 3.1: I principali minerali cupriferi [Giardino2002]

Si farà qui riferimento alla calcopirite, giacché questo minerale, solfuro misto di ferro e rame (tabella 3.1), oltre a contenere una significativa quantità di rame, porta alla formazione di scorie contenenti silicati e

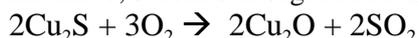
ossidi di ferro, e.g., la fayalite Fe_2SiO_4 , la magnetite Fe_3O_4 , che possono avere avuto un ruolo determinante nel dare inizio anche alla siderurgia, che è la tecnologia metallurgica estrattiva che riguarda il ferro. Infine, la presenza di zolfo, elemento non desiderabile nel prodotto finale (in questo caso rame o ferro) per gli effetti negativi che ha sulle proprietà del metallo, offre la opportunità di illustrare il processo di arrostitimento, necessario per eliminare lo zolfo, in forma di anidride solforosa gassosa. Nel caso della calcopirite, le reazioni interessanti sono:



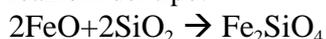
Una volta ottenuti gli ossidi, una delle reazioni di riduzione interessante per la estrazione del rame metallico è:



Inoltre, i solfuri residui, presenti anche dopo l'arrostitimento, possono essere ridotti direttamente a rame metallico, secondo le seguenti reazioni:

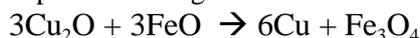


In taluni casi, soprattutto per la scarsa purezza delle materie prime, si procedeva con sequenze di arrostitimenti e riduzioni della cosiddetta *matta bronzea* (o metallina), costituita da una miscela di solfuri di rame uniti a solfuri e silicati di ferro (quale, ad esempio, la citata fayalite), questi ultimi formati per reazioni del tipo:



La presenza di questo silicato di ferro svolge anche una funzione di fluidificante (o *scorificante*), cioè favorisce la rimozione, in forma di scoria, della frazione indesiderata del materiale di partenza, nel caso specifico il ferro e i suoi ossidi.

Una ulteriore reazione di riduzione, da considerare, vista la sistematica presenza di ferro nei minerali cupriferi è la seguente:



Le varie fasi di estrazione del rame richiedono temperature relativamente basse (800-1000 °C), oltre che atmosfere moderatamente riducenti. Queste condizioni erano raggiungibili con principi tecnologici e le conoscenze impiegati per gli impianti (forni) già sviluppati per la cottura dei manufatti ceramici. Il rame metallico ottenuto dalle reazioni descritte poteva essere direttamente impiegato per successive fusioni e colate o processi di formatura.

Le operazioni previste dalla siderurgia, i.e., la metallurgia del ferro e delle sue leghe, sono sicuramente più complesse di quelle necessarie per la estrazione del rame. Questo aspetto, piuttosto o maggiormente che le temperature più elevate coinvolte sia nella estrazione sia nella fusione dei minerali e delle leghe ferrose, ha certamente influenzato lo sviluppo delle tecniche siderurgiche.

Anche per la estrazione del ferro si hanno a disposizione una varietà di minerali:

Ossidi: Fe_3O_4 (magnetite), Fe_2O_3 (ematite); $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (limonite, ossido idrato);

Ossidi idruri: HFeO_2 (goethite)

Carbonati: FeCO_3

Solfuri : FeS_2 (pirite) e la citata calcopirite, CuFeS_2 .

I forni estrattivi, operanti a temperature di 1150- 1540 °C, non producevano però direttamente metallo puro, direttamente colabile, bensì una struttura spugnosa detta *blumo*. Il blumo, oltre al metallo conteneva ossidi e silicati di ferro (come la fayalite, Fe_2SiO_4), inclusioni di carbone e una porosità diffusa (figura 3.9).

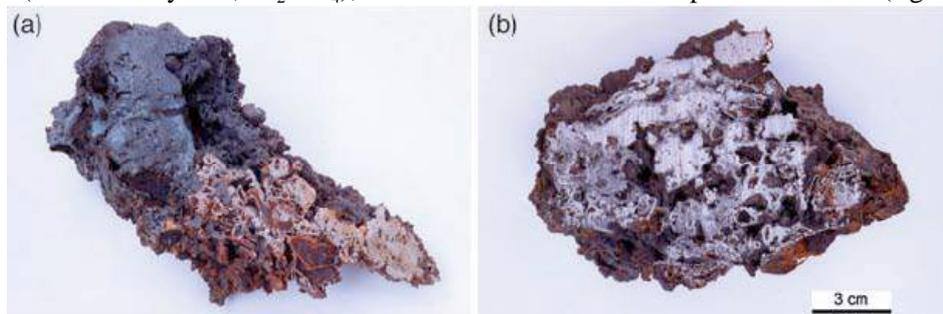


Figura 3.9: Diversi tipi di blumo: a) Metallo, nella parte superiore, e scoria; b) blumo con residui di scoria e di combustibile [Senn2010].

Scaldato fino a temperature di 1150 °C circa, alle quali il silicato è di consistenza pastosa, il blumo poteva essere purificato mediante la *martellatura o forgiatura*. Al termine della martellatura si ottiene il cosiddetto massello di ferro (figura 3.10).

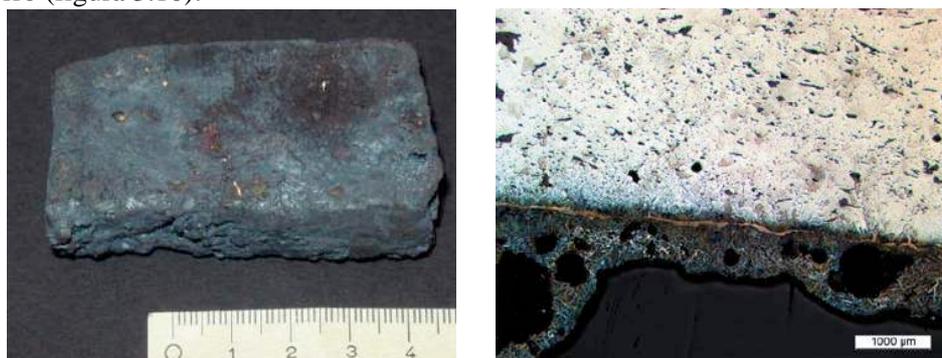


Figura 3.10: Massello di ferro ottenuto per forgiatura. La micrografia a dx, relativa alla sezione superficiale del massello, mostra: il ferro (bianco) con inclusioni di scoria, carbone e una porosità diffusa. Sulla superficie è presente uno strato cementato, ancora con inclusioni di varia natura e, esternamente, uno strato carbonioso. [Senn2010].

Nel corso della martellatura, ma anche successivamente alla lavorazione del massello, per il contatto del metallo con combustibile carbonioso (legna, carbone, brace, etc.) o a seguito dell'applicazione del *cemento* (costituito da miscele di carbone, olii e residui organici), si inducono un arricchimento in carbonio e un conseguente indurimento degli strati superficiali del nuovo materiale (figura 3.10, sezione). Il processo viene detto appunto *cementazione* e dà il nome alla cementite, il carburo di ferro, Fe_3C , introdotto precedentemente (figura 3.8)

Forni estrattivi e fusori.

Per i processi descritti in precedenza sono stati impiegati diversi tipi di forni, alcuni dei quali, senza pretesa di completezza, vengono descritti di seguito, evidenziandone gli aspetti principali del funzionamento.

In figura 3.11 è mostrato lo schema di uno dei forni per la estrazione del rame, rinvenuti nel sito di Timna, nel Negev.

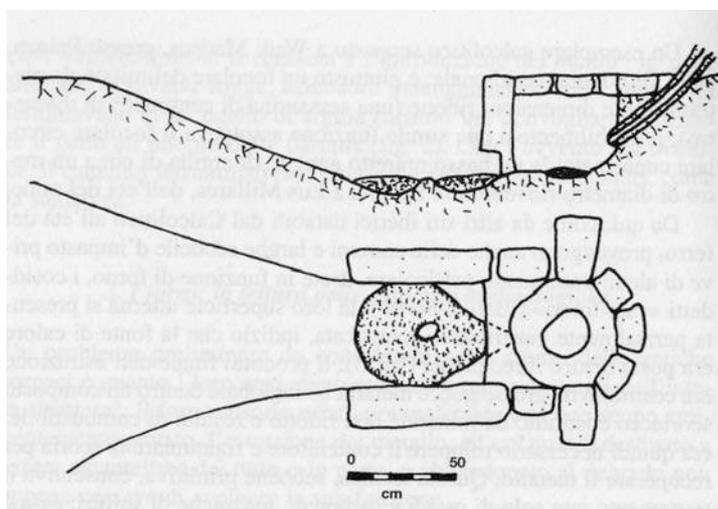


Figura 3.11: Forno di Timna, per la estrazione del rame: la buca antistante serviva per far defluire i prodotti del processo [Giardino2002].

Trattasi di pozzetto scavato nel suolo sabbioso, rifinito con pietre refrattarie. Caratteristica è la presenza di una buca frontale per il deflusso della scoria e del metallo in modo da poter eseguire il processo estrattivo in continuo.

All'interno della camera viene caricata una miscela di carbone e minerali metalliferi, secondo una procedura che rimarrà invariata nei secoli a venire. L'unica variante significativa, riguarda l'impiego di carbone fossile a partire dal periodo medioevale a causa della difficoltà di approvvigionamento del sempre più raro carbone di legna.

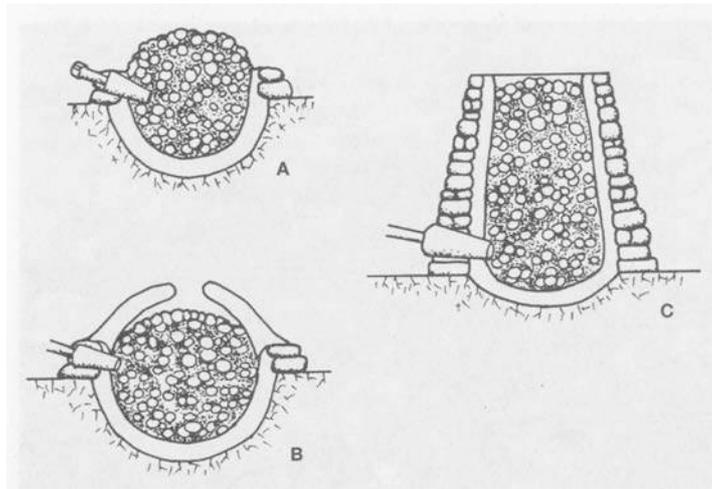


Figura 3.12: Altri tipi di forni: A- a pozzetto, B- a cupola, C- a tino [Giardino2002].

Altri forni, di impiego anche siderurgico, sono mostrati in figura 3.12. I forni a tino, che come gli altri furono dotati di apertura frontale per il deflusso della scoria e del metallo, consentivano una buona efficienza estrattiva, come dimostrato da vari studi anche sperimentali, nel corso dei quali sono stati ricostruiti forni come quello mostrato in figura 3.13a. I moderni altoforni (figura 3.13b) possono essere considerati stadi evolutivi successive di questi forni arcaici, sia per la struttura sia per le modalità operative.

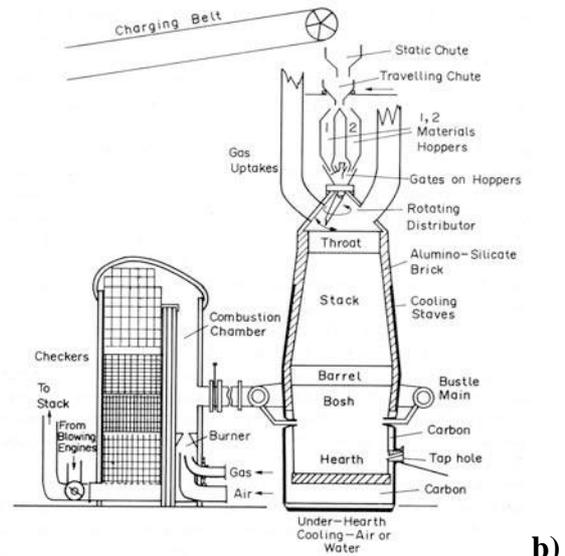


Figura 3.13: a) La ricostruzione sperimentale di un forno a tino [Senn2010, altezza 2m]. b) Schema di un moderno alto forno [Gilchrist1989, altezza superiore a 30m].

Tecniche fusorie e di lavorazione dei metalli

La fusione del metallo estratto e la sua alligazione con altri elementi richiedono crogioli di materiali in grado di resistere alle temperature di processo e di non introdurre contaminanti nel fuso. Per metalli e leghe a base di ferro e di rame non vi sono in genere problemi nell'impiego di crogioli ceramici o lapidei. Attualmente, la fusione viene spesso eseguita con crogioli in materiale metallico opportunamente raffreddati. Una volta ottenuto il fuso, si può effettuare la colata in una forma (detta matrice) in grado di conferire all'oggetto la geometria desiderata. Per facilitare il deflusso del gas inizialmente presente nella forma nonché la estrazione del pezzo finito, si possono realizzare le matrici in più parti, tra di loro giustapposte e con appositi canali di sfiato. I pezzi che possono essere prodotti con questa tecnologia potranno essere pieni ovvero cavi, soprattutto in caso si voglia ridurre la quantità di metallo da impiegare. In tal caso è necessario introdurre nella forma di fusione un'anima di terracotta, che, a solidificazione avvenuta, potrà essere rimossa per frantumazione, o, se non possibile, lasciata nella sua sede (figura 3.14). Soprattutto per oggetti di un certo pregio artistico la tecnica fusoria raccomandata e largamente impiegata è quella della cosiddetta *cera persa*, che comporta i seguenti passi:

- Realizzazione del modello in cera (materiale facilmente lavorabile).

- Realizzazione dello stampo in argilla, tramite la deposizione di strati di materiale via via più grossolano, e rinforzato per evitare che lo shock termico associato alla colata possa fratturarlo.
 - Rimozione della cera e consolidamento dello stampo mediante cottura in forno.
 - Colata di metallo nello stampo.
 - Rottura dello stampo ed estrazione del pezzo dopo solidificazione.
- Oggetti cavi si possono realizzare usando il modello in cera contenente al suo interno un'anima in terracotta porosa e opportunamente distanziata dalle pareti interne dello stampo.

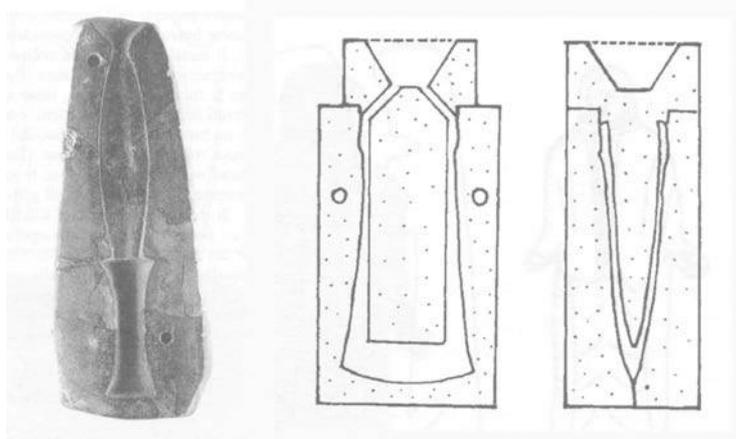


Figura 3.14: Matrice di fusione per un pugnale e schema di matrici di fusione con "anima" interna per produrre le asce dette "a cannone" [Giardino2002]

Nella figura 3.15 sono mostrati la ricostruzione di un modello in cera, di uno stampo in argilla e la statuetta bronzea ottenuta con la tecnica della cera persa.



Figura 3.15: La tecnica della cera persa: modello in cera, stampo in argilla, statuetta metallica [Giardino2002].

La plasticità dei metalli consente di conferire loro la forma desiderata anche per mezzo di lavorazione meccanica. In figura 3.16 sono mostrate tre tecniche di lavorazione a freddo: la martellatura, la tornitura e la trafilatura.

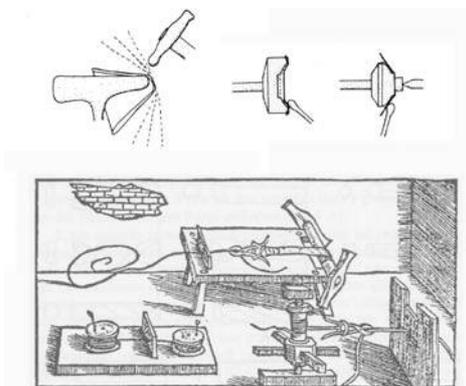


Figura 3.16: Alcune tecniche di lavorazione a freddo dei metalli: la martellatura, la tornitura e la trafilatura [Giardino2002].

Nel corso della lavorazione meccanica la lega metallica subisce una deformazione plastica, che quindi permane anche a processo di formatura ultimato. La deformazione massima che il processo di lavorazione non dovrebbe superare è quella imposta dalla deformazione a rottura del materiale.

Se fosse necessario superare tale limite, si potrebbe ricorrere alla lavorazione meccanica a caldo, o a trattamenti termici di rinvenimento o ricristallizzazione da condursi nel corso della stessa lavorazione.

Un effetto della lavorazione a freddo è l'incrudimento del materiale, che diventa più duro ma anche più fragile. Per compensare i possibili effetti indesiderati di una elevata fragilità, sono state messe a punto tecniche, quale la damaschinatura, con cui vengono realizzati pezzi a partire da materiali di natura diversa

Nel caso specifico della damaschinatura, come mostrato dalla figura 3.17, utensili da taglio dalle proprietà meccaniche assai elevate, cui si associano interessanti qualità estetiche, vengono realizzati saldando insieme lamine metalliche con diverse caratteristiche meccaniche: dure ma fragili in ghisa; meno resistenti ma più tenere in acciaio a basso carbonio.

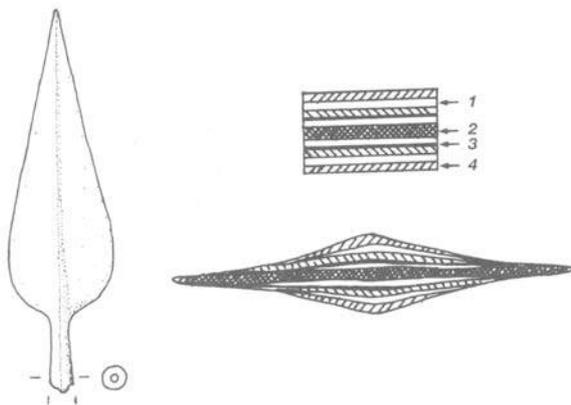


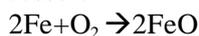
Figura 3.17: La damaschinatura per la realizzazione di lame metallica [Giardino2002].

Interazioni ambientali: corrosione ed ossidazione

I metalli e le leghe sono spesso soggetti a degrado superficiale per effetto di fenomeni corrosivi che hanno luogo a seguito di esposizione a diverse condizioni, quali quelle che si riscontrano in acqua, soprattutto se marina, nell'atmosfera, nel terreno, all'interno di un forno di cottura.

Ad esempio, quando un campione di ferro viene scaldato ad alte temperature in un'atmosfera ricca di ossigeno, dopo un certo tempo viene ricoperto da uno strato nero di monossido di ferro (FeO).

La reazione chimica che determina questo processo è:



Di fatto può essere ricondotta alle seguenti due reazioni parziali:



In generale, diremo che una sostanza si ossida quando perde elettroni, si riduce quando ne acquista. Infatti il ferro può combinarsi con l'ossigeno e formare l'ossido di ferro proprio perché perde due elettroni. Questa constatazione è di un certo interesse, giacché ci dice che un elemento ha una tendenza tanto più elevata ad ossidarsi quanto più bassa è la forza con la quale tiene legati i propri elettroni. La forza con la quale un dato elemento trattiene i propri elettroni dipende anche da fattori esterni, quali ad esempio le condizioni ambientali, il fatto di essere combinato chimicamente con qualche altro elemento, etc. . Conseguentemente, si può affermare che i processi di ossidazione e di riduzione dipendono dalle caratteristiche intrinseche dei materiali, dalle condizioni ambientali alle quali essi sono esposti e nelle quali si trovano ad operare e, infine, dall'eventuale accoppiamento con altri materiali.

Consideriamo la reazione che porta alla formazione della cosiddetta "ruggine", che si osserva quando un campione di ferro è immerso in acqua.

La ruggine è in realtà idrossido ferrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, che si forma a seguito della seguente reazione:



Affinché la reazione *completa* possa aver luogo, devono poter avvenire le seguenti reazioni *parziali*:



In aggiunta alle reazioni precedenti, si ha che gli elettroni liberati vanno a combinarsi con gli ioni idrogeno H^+ , che, come gli ioni ossidrilici OH^- , si formano a seguito della decomposizione spontanea delle molecole di acqua, determinandone il valore di pH:



In accordo con le definizioni precedenti, si può dire che a fronte del ferro che si ossida (perde elettroni) abbiamo l'idrogeno che si riduce (acquista elettroni). Coseguentemente, la tendenza di un metallo ad ossidarsi in determinate condizioni può essere espressa in termini dalla facilità con la quale perde i suoi elettroni (di valenza).

Abbiamo considerato il comportamento del ferro in acqua e confrontato la sua capacità di trattenere i propri elettroni con quella di acquisirne mostrata dall'idrogeno. Estendiamo ora il discorso al caso in cui due metalli siano in contatto tra di loro ed entrambi con l'acqua, come mostrato in figura 3.18: due tubi, uno di ferro e uno di rame sono saldati tra di loro e al loro interno fluisce dell'acqua. Si osserva la deposizione di uno strato idrossido ferrico sulla superficie del rame a poca distanza dalla giunzione. Ciò avviene perché gli elettroni che lasciano gli atomi di ferro sono condotti verso il rame e vanno a formare ioni OH^- , che quindi reagiscono con gli ioni Fe^{3+} che sono disciolti nell'acqua.

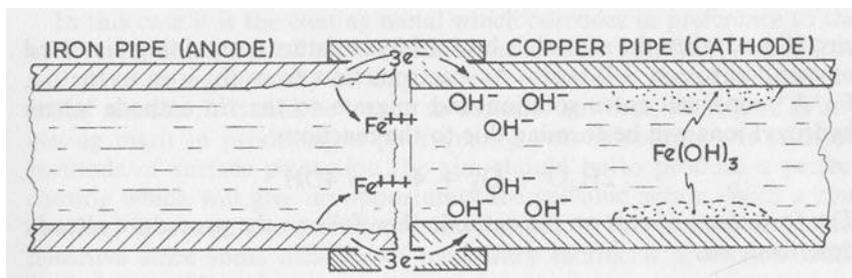


Figura 3.18: Coppia di metalli, Fe e Cu, in contatto con l'acqua [Higgins1987].

Bisogna pertanto prefigurare una maggiore tendenza del rame, rispetto al ferro, a ritenere i propri elettroni e ad attrarne di altri. In effetti è possibile quantificare questa tendenza e stabilire una graduatoria di cosiddetta *nobiltà*, nella forma di serie elettrolitica. A titolo esemplificativo, nella tabella 3.2 vengono riportate le serie elettrolitiche (o galvaniche) per vari metalli e leghe quando esposti ad acqua dolce o marina.

Quanto più elevata è la posizione del metallo o della lega nella lista, tanto maggiore è la loro tendenza a ritenere i propri elettroni e ad attrarne di esterni.

$Au^{3+} + 3e^- = Au$	Estremità catodica	Platino
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$		Oro
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	Nobiltà decrescente	Acciai inossidabili (passivi)
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$		76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel passivo)
$Ag^+ + e^- = Ag$		Nichel (passivo)
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$		70% Cu-30% Ni
$Cu^+ + e^- = Cu$		70% Ni-30% Cu (Monel)
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$		Bronzi al silicio
$2H^+ + 2e^- = H_2$		Rame
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$		Bronzi all'alluminio
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$		Ottone
$Co^{2+} + 2e^- = Co$		Nichel
$Tl^+ + e^- = Tl$	Bronzo navale	
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	Stagno	
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	Piombo	
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	Ghisa da fonderia	
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	Ferro dolce	
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	Alluminio	
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	Zinco	
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	Leghe del magnesio	
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	Magnesio	
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$		
$Na^+ + e^- = Na$		
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$		
$K^+ + e^- = K$		
$Li^+ + e^- = Li$	Estremità anodica	

Tabella 3.2 :Serie elettrolitica per diversi metalli in soluzioni acquose nonché saline (colonna dx) [Anderson1980]

I prodotti di corrosione presenti sulla superficie di un metallo possono svolgere un'azione protettiva del metallo stesso, qualora lo ricoprano uniformemente con uno strato ben aderente e compatto. Questo è

quanto avviene negli acciai inossidabili o nell'alluminio anodizzato, sulle superficie dei quali è presente rispettivamente uno strato protettivo di Cr_2O_3 e di Al_2O_3 .

Nel caso di leghe, quali ottoni e bronzi, nelle quali coesistono un elemento ad elevata nobiltà, quale il rame, e altri di nobiltà minore, zinco e stagno, si osserva, in varie condizioni, la corrosione selettiva dell'elemento meno nobile, con la formazione di prodotti non aderenti. Successivamente, conseguentemente all'arricchimento superficiale di rame, si ha la formazione di uno strato di cuprite (Cu_2O), per solito protettivo, e di altri prodotti, quali ossidi, carbonati, solfati, cloruri, sovente idrati, conformemente alle specifiche condizioni ambientali. A tal proposito va ricordato che su opere in rame e sue leghe, i composti citati vanno a comporre la cosiddetta *patina*, che, a prescindere dalla modalità di formazione, spontanea o indotta, di fatto determina l'aspetto superficiale di tali manufatti. Ad esempio, la malachite, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, carbonato idrato di rame, dal caratteristico colore verde, è un componente assai comune della patina di manufatti bronzei. Naturalmente bisogna evitare che i prodotti di reazione che si formano sulla superficie della lega possano innescare delle reazioni che, propagandosi al manufatto ne possano pregiudicare l'integrità. A proposito dei bronzi, un fenomeno corrosivo particolarmente grave è la cosiddetta "peste del bronzo" dovuta all'azione del cloruro di rame (CuCl).

Esistono varie tecniche per la protezione di materiali metallici, sia per prolungarne la vita utile sia, a seguito, ad esempio, di operazioni di restauro, per impedire il ripresentarsi del danneggiamento. Le diverse tecniche fanno ricorso a rivestimenti: polimerici, quali vernici, o metallici. Visto quanto detto a proposito della corrosione di metalli di diversa nobiltà, possiamo considerare come tale criterio possa utilmente essere impiegato per la selezione di un metallo idoneo a proteggerne un altro. Consideriamo ad esempio la zincatura del ferro (figura 3.19), che costituisce un approccio di largo impiego in tale ambito, alla luce anche degli eccellenti risultati che garantisce. Alla luce delle nobiltà di Fe e Zn (tabella 3.2) la figura mostra come un eventuale danneggiamento del rivestimento in Zn attiva la ossidazione dello zinco stesso che dà luogo ossidandosi a un rivestimento protettivo proprio in corrispondenza della zona danneggiata, che in breve risulta emendata da tale reazione.

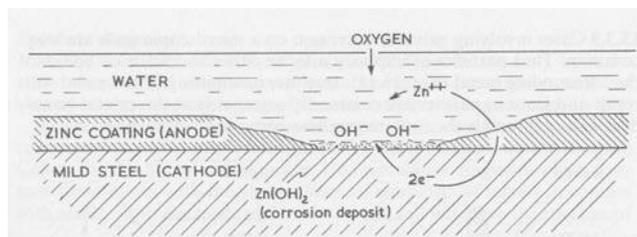


Figura 3.19: Protezione del ferro con un rivestimento di zinco [Higgins1987].

Non altrettanto efficace risulterebbe un rivestimento di stagno...perché? (figura 3.20).

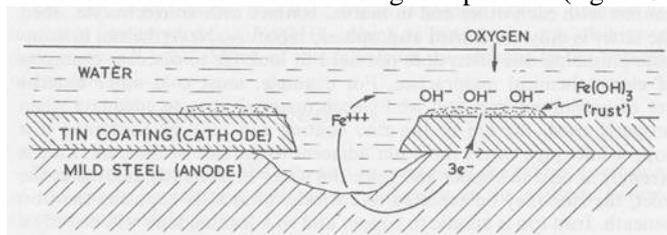


Figura 3.20: Protezione del ferro con un rivestimento di stagno [Higgins1987].

Materiali Metallici - Domande di autovalutazione

- 1 Che differenza esiste tra soluzione solida sostituzionale e soluzione solida interstiziale?
- 2 Una lega metallica è anche una soluzione solida sostituzionale?
- 3 Le proprietà meccaniche di una lega sono in genere migliori o peggiori rispetto a quelle di un suo componente puro?
- 4 Quale lega del sistema Fe-C contiene della cementite.
- 5 In cosa consiste il processo di cementazione?
- 6 Nei processi estrattivi, cosa si intende per scoria?
- 7 Tipici minerali cupriferi e ferriferi.
- 8 Tecniche per la formatura di oggetti metallici.
- 9 Cosa può avvenire quando si mettono in contatto tra di loro metalli con diversa nobiltà?

4 – Materiali Naturali

In questo capitolo verranno presentati alcuni materiali di origine naturale, che insieme con la pietra, considerata in precedenza, sono stati impiegati prima che lo sviluppo dei processi tecnologici rendesse disponibili dei materiali, che potremmo, nel presente contesto, definire artificiali. Si farà pertanto riferimento a materiali di origine vegetale ed animale, illustrandone le principali proprietà e le relative tecniche di lavorazione. Si partirà con la trattazione del legno, del quale verranno illustrati i principali aspetti costitutivi a diverse scale dimensionali. La microstruttura e la struttura rimandano a quelle di alcuni materiali compositi artificiali, dei quali il legno condivide una forte anisotropia. Oltre alle applicazioni per così dire strutturali, si considera il legno anche come fonte prima della cellulosa, di resina ed altri essudati, eventualmente disponibili in forma fossile, come nel caso delle ambre e delle copali. A proposito dei prodotti di origine animale, si partirà dalle materie più affini a quelle vegetali, quali sono ad esempio le fibre tessili. Infine, verranno richiamate le caratteristiche specifiche del tessuto osseo, interessanti per comprenderne modalità di lavorazione, impiego e conservazione.

Materiali di origine vegetale

Il legno ha da sempre avuto, da parte dell'uomo e non solo, utilizzo esteso quanto diversificato. Pur con i limiti che derivano dalla sua deperibilità, si hanno prove certe di impieghi del legno, ad esempio per armi da caccia, quali giavellotti, datati nella primissima Età della Pietra 400 000 anni fa (ritrovamento avvenuto in Germania nei pressi di Shöningen). Il successo, ancora perdurante di questo materiale, è ascrivibile a diverse ragioni. In primo luogo la sua **disponibilità**, visto che tuttora il 27 % delle terre emerse sono coperte da foreste. Il legno, se ben gestito, è una risorsa totalmente **rinnovabile**. Per quanto riguarda le proprietà, ne ha di specifiche, cioè stimate tenendo conto della densità, piuttosto interessanti. Ha infatti una elevata **resistenza meccanica**, è un **isolante** sia termico sia elettrico, ha delle affascinanti proprietà **acustiche**, tanto è vero che viene ampiamente utilizzato nella fabbricazione di diversi strumenti musicali. In genere, con le ovvie differenze derivanti dalla diversità di specie, il legno può essere lavorato e formato in maniera relativamente semplice, altro fattore essenziale per la diffusione universale di questo materiale. Vanno altresì ricordate alcune proprietà non altrettanto interessanti, come ad esempio la tendenza a decomporsi, soprattutto in acqua e per effetto di microrganismi. Il legno inoltre è infiammabile. Infine, aspetto non necessariamente negativo, è il fatto che le sue proprietà sono anisotrope, in quanto fortemente influenzate dalla struttura fibrosa che contraddistingue tale materiale a diverse scale dimensionali, che prenderemo in considerazione, introducendo una terminologia specifica, sia italiana sia anglosassone (vedi figura 4.1) che, pur se non esaustivamente, potrà costituire un utile riferimento nella consultazione della letteratura di settore.

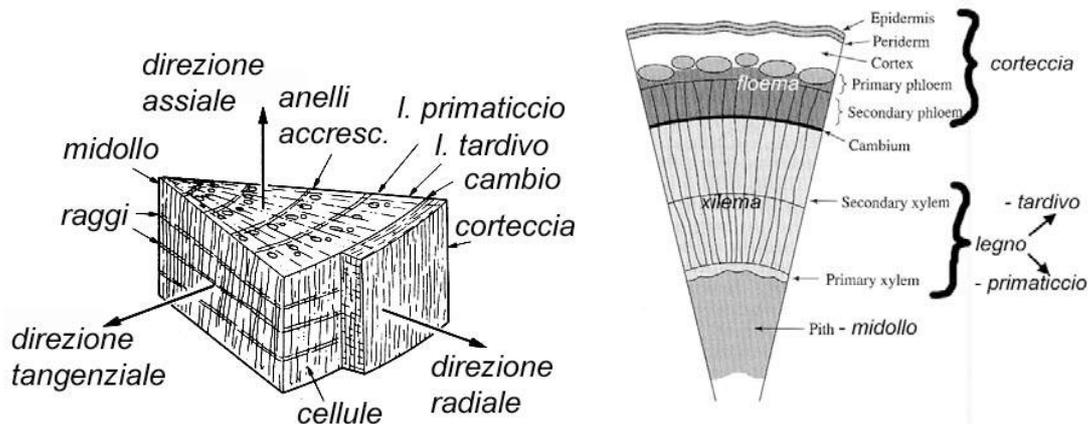


Figura 4.1: la struttura del legno tri e bi-dimensionale. Interessanti per la descrizione di diverse proprietà di questo materiale, fortemente anisotropo, le tre direzioni principali: assiale, radiale e tangenziale. Per la articolazione della terminologia, sia in italiano sia in inglese, si rimanda al testo.

Come mostra la figura 4.1, si osserva nella zona centrale il *midollo*, costituito da cellule *parenchimatiche*. Sono anche parenchimatiche le cellule che costituiscono i cosiddetti *raggi*. Trattasi di strutture che corrono dal centro di tronchi e rami verso la periferia, garantendo la vitalità del legno, grazie ai nutrienti che rilasciano e che sono immagazzinati nelle cellule parenchimatiche, appunto. Interessante sottolineare che la vita di tali cellule è superiore all'anno. Il midollo è circondato dallo *xilema* (o *legno* propriamente detto, secondo alcuni Autori). Quindi si trova il *cambio*, che costituisce la porzione della sezione del fusto che ne garantisce l'accrescimento (vedi oltre). Il cambio è rivestito dal *floema* (o *libro*) che è il tessuto attraverso il

quale la linfa elaborata fluisce verso le radici a partire dalla chioma. All'interno dello xilema sono invece presenti le cellule che trasportano acqua e sali minerali dalle radici verso la chioma, i rami e le foglie per fornire i reagenti per la fotosintesi clorofilliana. Le cellule preposte al trasporto sono dette *prosenchimatiche* e hanno una vita che si esaurisce nello stesso anno nel quale vengono prodotte. Una volta morte le cellule prosenchimatiche, che sono localizzate nel floema, contribuiscono con il resto dei tessuti del floema (in particolare quello secondario) alla formzione della *corteccia*. Similmente lo xilema secondario dà luogo alla formazione del *legno*. Le cellule prosenchimatiche continuano comunque a svolgere un fondamentale ruolo di sostegno strutturale.

Lungo la direzione radiale, la caratteristica principale del legno sono gli *anelli di accrescimento*. Ciascun anello si forma, in generale, ma non rigorosamente sempre (vi possono essere degli anelli doppi o mancanti), in un anno e mostra una differenza di caratteristiche (principalmente densità e dimensione della fibre) in relazione al periodo di formazione: primavera (spring wood o early wood, legno di primavera o legno primaticcio); estate (summer wood, o legno tardivo). Il legno tardivo ha una densità maggiore rispetto al primaticcio e colorazione più scura. I fenomeni di accrescimento riguardano ed avvengono, come anticipato, in un sottile strato superficiale localizzato subito sotto la corteccia: il *cambio*.

Oltre all'accrescimento il legno subisce importanti fenomeni di invecchiamento che ne cambiano drasticamente microstruttura e proprietà. Diciamo subito che il midollo è in realtà presente in legni sufficientemente giovani, sicché non ha ancora avuto luogo il processo di trasformazione del legno in durame. Il processo consiste nella occlusione del *lume* delle cellule prosenchimatiche da parte di tannini e sostanze resinose. Il legno a tutti gli effetti muore e diviene durame, mentre lo strato esterno assume la denominazione di albarno, per evidenziarne la colorazione più chiara rispetto al durame (figura 4.2).



Figura 4.2: Albarno (esterno) e durame (interno) [Giovanazzi2008]

Alla base della struttura sin qui descritta e della particolare proprietà di questo materiale, vi è la struttura e disposizione della fibre legnose, che, al di là delle ovvie differenze legate a funzioni e composizioni, possono essere schematizzate come riportato in figura 4.3:

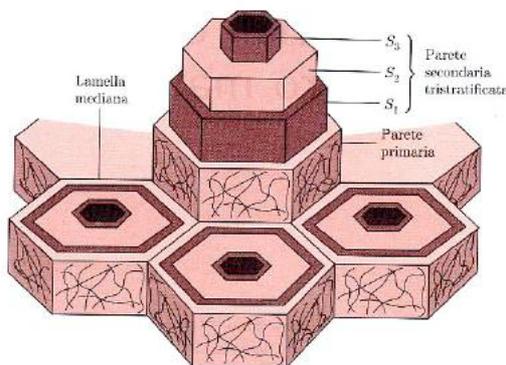


Figura 4.3: struttura delle fibre del legno [Chimicarte2007].

Le cellule, allungate, hanno struttura fibrosa, sono lunghe qualche millimetro e con diametro di qualche decina di micrometri. Le fibre del legno, in particolare sono costituite da quattro strati principali: la cavità centrale, detta *lumen*, circondata da una serie concentrica di pareti cellulari. La parete primaria (P) costituita

principalmente da cellulosa, emicellulose, pectina, proteina, acqua, lignina e suberina. Le pareti secondarie (S₁- S₃) sono costituite principalmente da cellulose ed emicellulose. Le cellule legnose adiacenti sono collegate tra loro dalla cosiddetta *lamella mediana*, ricca di pectina e lignina. La cellulosa, che costituisce circa il 45% in peso delle pareti legnose, è un polimero naturale lineare (carboidrato), con formula di struttura (C₆H₁₀O₅)_n, che ha come unità base la molecola di glucosio. Le catene di cellulosa formano delle microfibre, circondate da una matrice, costituita da una miscela di lignina (20%, sostanza prevalentemente aromatica), che è un polimero amorfo, e di emicellulosa (20%). Trattasi in tal caso di polimero parzialmente cristallino affine alla cellulosa (come la cellulose, carboidrato) e costituito da molecole di glucosio, combinate però a formare delle catene di lunghezza inferiore rispetto a quelle della cellulosa... da cui il nome. Il rimanente peso del legno (fresco) è costituito da acqua (10%) e il rimanente 5% circa di sali ed essenze specifiche di ciascuna specie. Vale la pena sottolineare che pur macroscopicamente molto diversi, i legni presentano una forte affinità per quanto concerne la composizione delle pareti cellulari. La cellulosa è notoriamente la materia prima per la fabbricazione della carta. L'uso del legno come precursore della cellulosa è relativamente recente, giacché come abbiamo visto, nelle fibre di legno la cellulosa è circondata dalla lignina, che deve pertanto essere rimossa. Infatti risale solo al 1841 (ad opera di Charles Fenerty in Nuova Scozia) l'inizio della produzione della carta a partire da cellulose estratta dal legno. In origine, le materie prime impiegate per le carte, cinesi, furono prevalentemente gelso e altri vegetali. Successivamente (intorno al VII se.), gli Arabi, introdussero l'uso, come possibile materia prima, di stracci di fibre vegetali: canapa, cotone e lino. Queste e molte altre fibre vegetali sono notoriamente impiegate anche con altre finalità, come ad esempio la fabbricazione di tessuti.

Altri interessanti materiali hanno origine vegetale. Ad esempio le resine, che sono sostanze organiche essudate da piante ma anche insetti. Se ne sfruttano sin da tempi remoti alcune caratteristiche, quali le proprietà filmogene, adesive e idrorepellenti. Nella tabella 4.1 sono riportati nomi e componenti principali di alcune tra le più comuni resine vegetali, delle quali sono fornite anche le denominazioni comuni:

Caratteristiche principali delle resine vegetali				
Classe	Famiglia	Specie	Resina	Componenti principali
Conifere	Pinaceae	<i>Pinus</i>	Resina di pino, colofonia	Acidi abietadienici Acidi pimaradienici
		<i>Abies</i>	Trementina di Strasburgo	Acidi abietadienici Acidi pimaradienici
		<i>Larix</i>	Trementina veneta	Acidi abietadienici Acidi pimaradienici, manolo, larixolo, acetato di larixile
	Cupressaceae	<i>Tetraclinis articulata</i>	Sandracca	Acidi pimaradienici, acido sandaracopimarico, totarolo, totarolone, acido turulosico, acido communico
	Araucariaceae	<i>Agathis</i>	Copale di Manila, copale Kauri	Acido sandaracopimarico, acido communico, acido agat- tico, acido abietico
	Araucariaceae			Dimeri dell'acido abietico, co- polimeri di acido communico e comunolo. Acidi diterpen- ici a struttura labdanoidi. Idrocarburi, acido succinico
Leguminosae	Hymenaea		Ambra	
Cuttiferales	Dipterocarpaceae	<i>Hopea, Shorea</i>	Dammar	Dammarani, ursani, oleanani, policadinene
Terebinthales	Anacardiaceae	<i>Pistacia</i>	Mastiche	Dammarani, eufani, oleanani, poli β-mircene
	Burseraceae	<i>Commiphora myrrha e opobalsamum</i>	Mirra e balsamo della Mecca	α e β-amirine, acidi commici
		<i>Boswellia</i>	Franchincenso o olibano	Oleani, ursani e lupani con acidi α e β-boswellici, e loro O-acetati
		<i>Canarium</i>	Elemi	Oleanani

Tabella 4.1: Alcune resine vegetali, interessanti per diversi impieghi [Chimicarte2007].

Opportunamente trattate e miscelate, le resine possono essere impiegate per stucchi, consolidanti, adesivi, strati impermeabilizzanti, soprattutto in campo artistico e decorativo. Per rimanere in un campo affine, va ricordato che molti coloranti naturali sono anch'essi di origine vegetale. Altrettanto si può affermare della gomma naturale, estratta dall'albero della gomma: l'*Hevea brasiliensis*, che ha avuto un ruolo essenziale nello sviluppo degli attuali materiali polimerici.

Infine, una menzione particolare meritano le resine fossili, quali *ambra* e *copali*. La differenza tra i due materiali riguarda le differenti specie arboree dalle quali derivano e che sono altresì entrambe estinte!

L'ambra, che ha una composizione base data da: $C_{10}H_{16}O$ ed è costituita da secrezioni (fossili con età oscillante tra i 10 e 540 milioni di anni) delle leguminose del genere *Hymenaea*, usata sin da tempi remoti per scopi decorativi. Gran parte dei reperti archeologici risultano costituiti dalla cosiddetta ambra del Baltico, che deriva dalla specie estinta di conifera, il *Pinus succinifera* Goepf, il cui nome indica quale sia il componente principale di tale materiale: l'acido succinico, con aggiunte di acidi adiabatico, molecole polimerizzate di una sostanza detta comunolo e acido comunico. Per questi aspetti composizionali, l'ambra del Baltico viene sovente detta succinite. L'aspetto caratteristico dell'ambra, per il quale è considerata tra le prime pietre preziose in assoluto dell'umanità, è il fatto di essere praticamente insolubile nei principali solventi, divenendolo leggermente solo in olio caldo. Le copali, furono prodotte da *Araucariaceae* (conifere) e *Caesalpinaceae* (leguminose), anch'esse, come detto, estinte. Nonostante la diversa origine, le copali sono simili per la composizione chimica caratterizzata dalla presenza di diversi acidi organici quali: acidi abietadienici, acido sandaraccopimarico, acido comunico polimerizzato.

Materiali di origine animale

Per contiguità con le resine citiamo l'unica resina naturale di origine animale: la gommalacca, prodotta a partire dalle secrezioni della cocciniglia, un insetto che se ne serve quale protezione nei confronti della piante delle quali è ospite e che determinano la effettiva composizione della gommalacca.

Di origine animale sono anche varie fibre impiegate nel campo del tessile. In generale le fibre animali sono a base proteica, costituite quindi da sostanze relativamente complesse caratterizzate da lunghe catene di cosiddetti alfa aminoacidi. Una notevole differenza delle fibre animali, rispetto a quelle vegetali, è che non contengono cellulosa. Sono pertanto più vulnerabili da parte di attacchi chimici e condizioni ambientali non favorevoli. La lana sembra sia stata tra i primi materiali impiegati per realizzare tessuti, sebbene originariamente ciò avvenne propriamente nella forma di feltro. Il feltro è in effetti quello che potremmo chiamare un tessuto non tessuto e si realizza applicando alle fibre una combinazione adeguata di pressione ed umidità a una temperatura sufficientemente elevata da favorire la interconnessione tra le fibre, sfruttandone anche le lamelle superficiali, mostrate in figura 4.4a. Nella figura 4.4b sono mostrate le fibre della seta, che appaiono completamente lisce. Da questo punto di vista, risulta evidente perché tali fibre (di seta) non si prestano alla feltrazione.

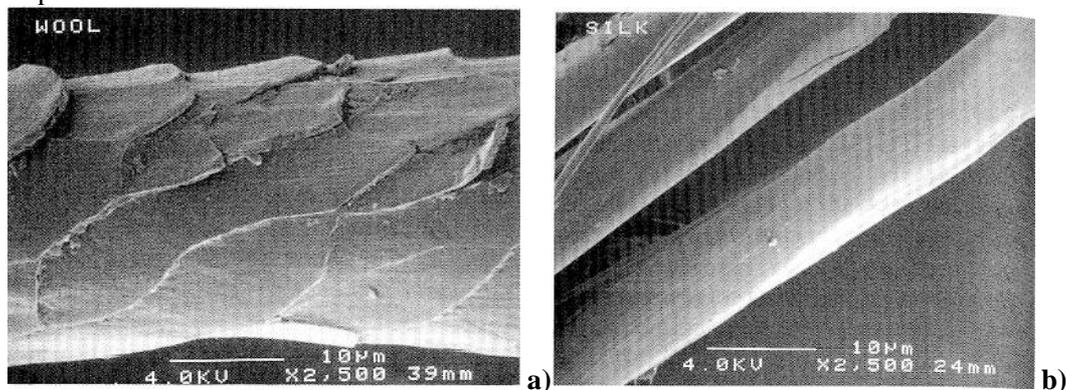


Figura 4.4: struttura delle fibre della lana (a) e della seta (b) [Hummel2004].

Alcuni cenni agli aspetti composizionali dei due materiali: la lana è costituita da cheratina, proteina che è tipicamente presente nei tessuti esterni quali capelli, unghie, piume, penne, etc., oltre che nella lana. Tale proteina è costituita da una miscela di peptidi. La cheratina non è assolutamente solubile in acqua e non viene attaccata da sostanze proteolitiche (quelle che tendono a sciogliere le proteine), ma subisce una contrazione irreversibile, se riscaldata al di sopra di $90^{\circ}C$. Le fibre di lana, lunghe da pochi a diverse decine di centimetri, hanno una sezione di $10-60\ \mu m$ (vedi figura 4.4a).

La seta è costituita per circa l'80% di fibroina, che costituisce il filamento di seta propriamente detto, e per il rimanente 20% di sericina o gomma della seta (la quale viene generalmente rimossa in fase di manifattura) che ha il compito di tenere insieme e di proteggere i filamenti di fibroina. L'aspetto interessante è che ciascun filamento è costituito da un'unica fibra, che senza soluzione di continuità si estende per una lunghezza che oscilla tra i 600 e i 900 m.

Un po' più complessa è la struttura del tessuto osseo, che può essere considerato a tutti gli effetti come un materiale composito, costituito da una matrice organica, a base proteica, costituita essenzialmente da *collagene*, e che rende conto del 25% in peso di un osso. La matrice organica è irrigidita e rinforzata da grani cristallini di fosfato di calcio (apatite), la cui struttura è riferibile a quella dell'idrossiapatite:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, nella quale però lo ione carbonato (CO_3^{2-}) sostituisce, parzialmente, sia lo ione OH^- (apatiti di tipo A; A- CO_3 -Aps) o lo ione PO_4^{3-} (apatiti di tipo B; B- CO_3 -Aps). A completare il peso della componente inorganica, che in un tessuto adulto raggiunge il 65% circa del totale, vi è una minima concentrazione di calcite. Il rimanente 10% è costituito di acqua. Le caratteristiche cristallografiche, chimiche e microstrutturali delle apatiti ossee sono particolarmente sensibili alle condizioni generali del tessuto stesso. Infatti un osso fresco contiene una apatite non stechiometrica, poco cristallizzata e costituita da grani cristallini nanometrici a forma di aghi o di piattelli. Il tessuto osseo svolge due importanti funzioni: la prima è di sostegno per tutta la struttura corporea; inoltre nel tessuto osseo vengono immagazzinati i nutrienti, i sali minerali, etc., pronti ad essere messi a disposizione dell'organismo, laddove necessario. A seguito dei processi diagenetici, che intervengono, ad esempio, nel terreno di giacitura, si osserva la ricristallizzazione dell'apatite, che comporta un ordinamento della struttura cristallina e un accrescimento dei grani cristallini. Tali trasformazioni sono in diversa misura influenzate ed associate ai seguenti fenomeni: decomposizione del collagene, precipitazione di carbonato di calcio, mineralizzazione indotta dalla interazione con ambiente di giacitura. Naturalmente i cambiamenti che intervengono in un tessuto osseo, possono essere influenzati non solo dalle caratteristiche ambientali ma anche da riscaldamenti accidentali o intenzionali, quali, ad esempio, quelli associati alla cottura, alla combustione funebre, etc., che possono avere l'effetto di un invecchiamento artificiale accelerato.

Materiali Naturali - Domande di autovalutazione

- 1 Che differenza vi è tra alborno e durame?
- 2 Gli anelli di accrescimento in quale parte della sezione lignea si formano?
- 3 Si possono avere sequenze nelle quali manchi, per un certo anno, un anello di accrescimento? Perché?
- 4 Le applicazioni delle resine vegetali.
- 5 Cosa differenzia un campione di ambra da uno di resina contemporanea?
- 6 Quali sono le principali differenze tra le fibre di origine vegetale e quelle di origine animale?
- 7 In cosa consiste la feltrazione
- 8 Quali sono le componenti principali del tessuto osseo?
- 9 Quali sono i principali fenomeni di diagenesi di reperti ossei?

5 - Tecniche di Caratterizzazione dei Materiali

In questo capitolo degli appunti verranno descritte alcune delle tecniche impiegate per la caratterizzazione di campioni di varia natura. Lo scopo principale della trattazione è quello di fornire dei criteri utili ai fini della selezione di una data tecnica di indagine. Saranno pertanto evidenziati i risultati e le informazioni che ciascuna tecnica può fornire; saranno specificate le quantità di materiale e le procedure richieste per la preparazione del campione.

Tecniche microscopiche

Una prima, per certi aspetti, ovvia operazione da eseguire su un campione, preliminarmente a ogni eventuale ulteriore caratterizzazione, è una ispezione visiva, possibilmente accompagnata da documentazione fotografica.

Naturalmente la risoluzione spaziale, definita come la minima distanza apprezzabile tra due particolari distinti e separati, dipenderà dalla tecnica di osservazione impiegata. A tal riguardo, nello schema in figura 5.1 sono indicate le risoluzioni spaziali tipiche di varie tecniche sperimentali. Si ricorda che per risoluzione si intende la minima distanza tra due particolari affinché, osservati con una certa tecnica sperimentale, appaiano effettivamente distinti.

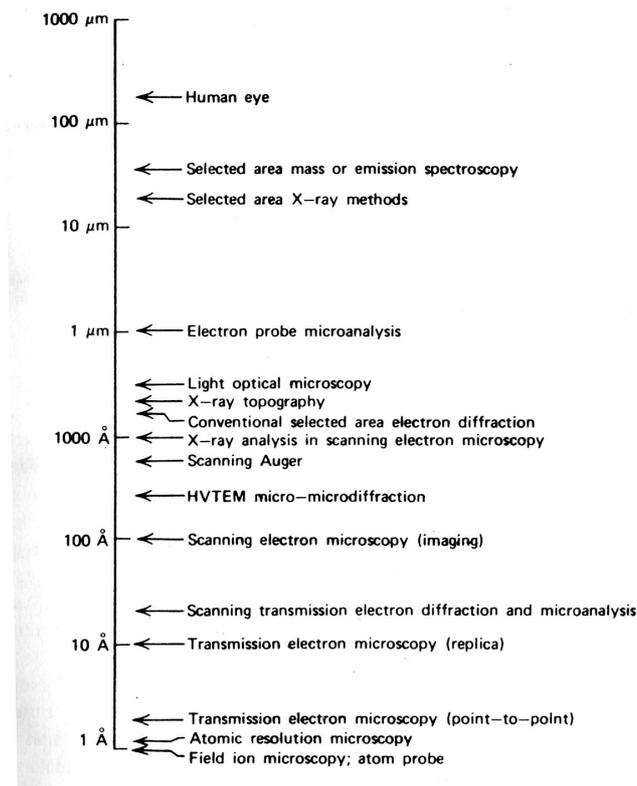


Figura 5.1: Scala delle risoluzioni spaziali ottenibili con diverse tecniche di indagine.

A proposito di risoluzione spaziale, è evidente che un ruolo centrale hanno le tecniche microscopiche, che nel corso degli anni hanno consentito di raggiungere valori davvero notevoli.

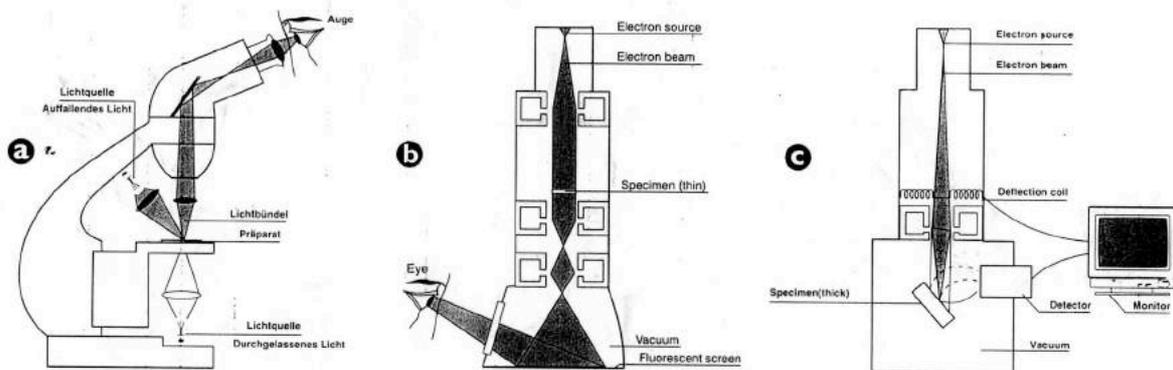


Figura 5.2: Schemi di un microscopio ottico (OM, a), elettronico in trasmissione (TEM, b), elettronico a scansione (SEM, c).

Nella figura 5.2 sono riportati gli schemi base dei microscopi ottico ed elettronici, strumenti di grande rilevanza per le analisi archeometriche. Nella presente trattazione si farà riferimento ai principi di microscopia ottica ed elettronica a scansione. La microscopia elettronica in trasmissione, pur essendo una tecnica di indagine assai potente per lo studio dei materiali, non viene usata in maniera così estesa in campo archeometrico, soprattutto per le difficoltà legate alla preparazione dei campioni. Seppure assai semplificato, lo schema in figura 5.2 mostra una chiara affinità tra un microscopio ottico (sia in riflessione sia in trasmissione) e un microscopio elettronico in trasmissione. In entrambi i casi infatti la radiazione impiegata per la formazione della immagine, sia essa costituita da luce visibile o da elettroni ad alta energia, proviene direttamente dal campione in osservazione. Diversamente, nel microscopio elettronico a scansione, la immagine del campione è ricostruita su uno schermo video, a partire dai segnali provenienti dai rivelatori delle diverse radiazioni emesse dal campione colpito dal fascio di elettroni primario. La puntualizzazione serve a mettere in guardia contro i rischi, sempre presenti, di artefatti nelle immagini che si ottengono con un microscopio elettronico a scansione!

Ciascuna tecnica fornisce determinate informazioni, a fronte di specifiche caratteristiche del campione, alcune delle quali sono riassunte nella tabella 5.1.

Preparazione metallografica e microscopia ottica

A motivo della limitata profondità di campo dei microscopi ottici convenzionali, il campione deve soddisfare determinati requisiti. Ad esempio, per il microscopio metallografico (luce riflessa) si richiedono una notevole planarità della superficie da osservare, che deve inoltre avere una rugosità inferiore al micrometro. Queste condizioni possono essere realizzate con tecniche metallografiche, che prevedono le seguenti principali fasi:

- Taglio del campione, se richiesto, per ottenere un provino facilmente maneggiabile;
- Inglobatura del provino in matrice polimerica: questa operazione serve per facilitare le successive operazioni di lucidatura ed è schematizzata in figura 5.3.

	OM	SEM	TEM
Campo di ingrandimento	$1 \div 10^3$	$10 \div 10^5$	$10^3 \div 10^6$
Risoluzione			
– ordinaria	5 μm	0,1 μm	5 nm
– per osservazioni accurate	0,2 μm	20 nm	1 nm
– limite	0,1 μm	5 nm	0,3 nm
Profondità di campo	0,1 mm a 10 x	10 mm a 10 x	Limitata dallo spessore del film
	1 μm a 100 x	1 mm a 100 x	Limitata dallo spessore del film
Modi di operare			
– Trasmissione	si	si	si
– Riflessione	si	si	scadente
– Diffrazione	si	si	si
– Altri	alcuni	molti	no
Campione			
– Preparazione	normalmente facile	facile	critica
– Tipo	senza limitazioni	senza limitazioni	film sott. o replica
– Ambiente	versatile	richiede il vuoto ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Pa)	vuoto ($10^{-2} \div 10^{-3}$ Pa)
– Spazio disponibile	poco	molto	poco
Campo di osservazione	esteso	esteso	limitato
Segnale contenente l'informazione	solo come immagine	disponibile per elaborazione	solo come immagine
Costo	basso-medio	elevato	elevato

Tabella 5.1: Aspetti salienti delle tre tecniche microscopiche per le quali vengono impiegati gli strumenti mostrati in figura 5.2.

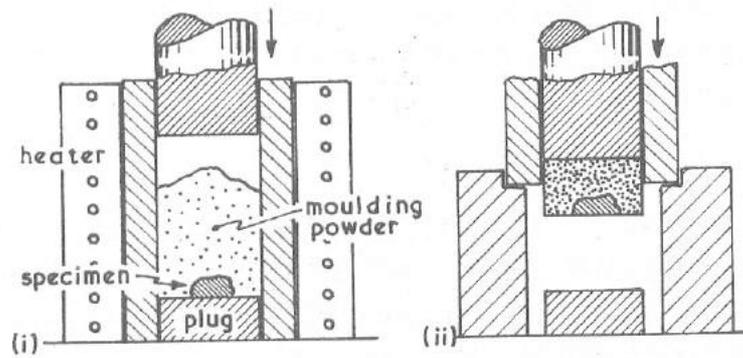


Figura 5.3: Fasi della inglobatura di un provino per la preparazione metallografica.

- Lucidatura: la superficie del provino viene lucidata impiegando carte abrasive di granulometria via via più fina, così da ridurre progressivamente la rugosità superficiale (figura 5.4). Nelle fasi finali si ricorre spesso a lappatura con paste diamantate, contenenti diamanti di dimensioni di 6, 3, 1 μm . Importante: il materiale abrasivo per la lucidatura deve essere selezionato in base alle caratteristiche del materiale. In primo luogo dovrà essere in grado di abrader il materiale del provino.

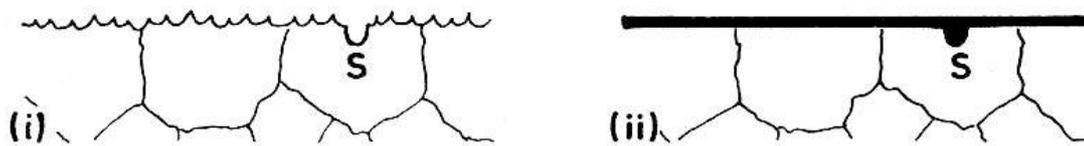


Figura 5.4: Fasi della lucidatura. "S" indica un graffio indesiderato prodottosi durante la lucidatura a causa di un detrito o una impurezza. Nella figura (ii) è anche schematizzata la "spalmatura" superficiale che può aversi in caso si metalli duttili, e.g., rame, stagno, etc., a seguito della lucidatura.

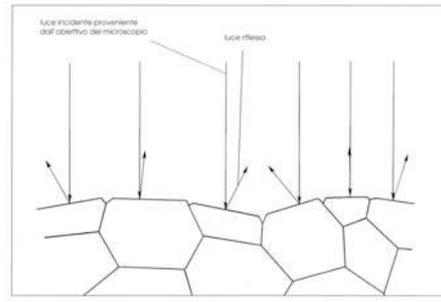


Figura 5.5: L'attacco chimico evidenzia le caratteristiche microstrutturali del campione.

- Attacco chimico. In caso di materiali metallici, preliminarmente alla osservazione, per evidenziare le caratteristiche microstrutturali del campione e per eliminare l'eventuale strato superficiale di spalmatura, risultante dalla lucidatura, il provino viene attaccato superficialmente con un'opportuna soluzione, per solito, acida (figura 5.5). Per la scelta della soluzione più idonea si può fare riferimento a uno dei numerosi manuali metallografici disponibili.

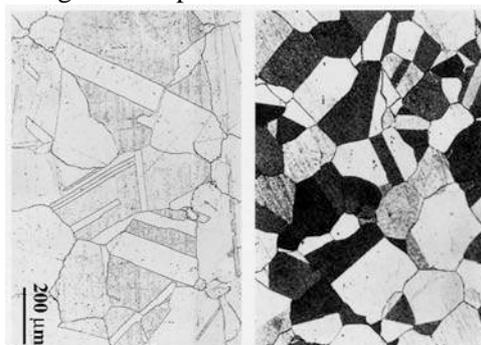


Figura 5.6: Micrografie al microscopio ottico di una lega metallica: si osservano i bordi di grano e le diverse orientazioni dei grani, individuate dalle diverse colorazioni.

Grazie all'attacco chimico, che oltre a rimuovere lo strato superficiale fortemente deformato nel corso della preparativa intacca preferenzialmente i bordi dei grani, si possono caratterizzare diversi aspetti della microstruttura del materiale in esame. Ad esempio, è possibile individuare i diversi grani, la loro dimensione e forma, la loro diversa orientazione (figura 5.6), la presenza di inclusioni, la presenza di strutture che possono fornire delle indicazioni sulla tecnica di processo impiegata, e.g., tecniche fusorie (grani equiassici, dendriti, etc) lavorazione a freddo (grani allungati, etc.) (figura 5.7).

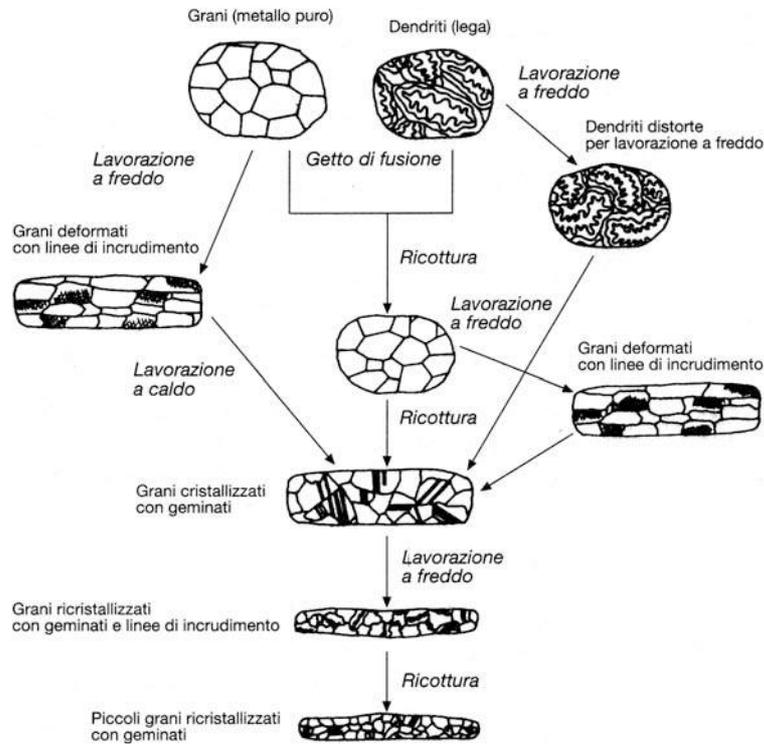


Figura 5.7: Diversi aspetti microstrutturali che possono essere evidenziati con un'osservazione microscopica [Giardino2002].

La microscopia metallografica, che, è bene precisare, è applicabile anche allo studio di ceramici e di minerali, non esaurisce il campo delle tecniche di microscopia ottica interessanti in archeometria. Di impiego assai diffuso ed efficace è la microscopia ottica petrografica in trasmissione, che consente di indagare sezioni sottili (spessori inferiori a circa 20 micrometri) di materiali ceramici e minerali (i materiali metallici anche se ridotti al suddetto spessore (vedi i fogli di alluminio per alimenti), sono opachi alla radiazione visibile e pertanto non si prestano per tale indagine). Naturalmente prerequisite per l'applicazione di tale tecnica è la possibilità di preparare una sezione sottile del materiale da osservare, operazione che, come l'inglobatura in resina metallografica, risulta seppur limitatamente, distruttiva

Microscopia elettronica a scansione

Molti dei problemi di preparazione del campione considerati a proposito della microscopia ottica, quale ad esempio la planarità del campione, vengono superati con la microscopia elettronica a scansione (SEM). A tal riguardo particolarmente interessanti sono i microscopi elettronici di ultima generazione (fig. 5.8), che consentono la osservazione di praticamente qualsiasi tipo di campione: sia isolante sia conduttore elettrico. Di contro, i microscopi elettronici "tradizionali" richiedevano campioni conduttori elettrici o resi tali con tecniche di metallizzazione, con le quali si depone sulla loro superficie un rivestimento sottilissimo di materiale metallico conduttore, e.g., oro, carbonio, etc. . Tale procedura, in caso di campioni isolanti elettrici, si rende necessaria per evitarne il caricamento elettrostatico, per effetto dell'accumulo di cariche elettroniche del fascio incidente, che renderebbe assai problematica le operazioni di misura. Sempre a proposito delle richieste cui devono soddisfare i campioni per osservazioni SEM, vi è quella di rimanere stabili, almeno per il tempo necessario alla acquisizione dell'immagine ed eventuali dati spettroscopici, quando esposti al fascio di elettroni e alle particolari condizioni di pressione (bassa!) all'interno della camera del microscopio.



Figura 5.8: Un SEM di ultima generazione.

Come mostrato nella figura 5.9, in un SEM l'immagine viene prodotta su uno schermo video (CRT o LCD) da un fascio di elettroni che si muove in maniera sincrona ad un altro fascio di elettroni all'interno del microscopio, che esegue una scansione sulla superficie del campione. Questo secondo fascio di elettroni eccita il materiale in osservazione. Le varie radiazioni emesse dal campione, rivelate con appositi rivelatori, vengono impiegate per il processo di ricostruzione dell'immagine, che viene riprodotta sullo schermo video.

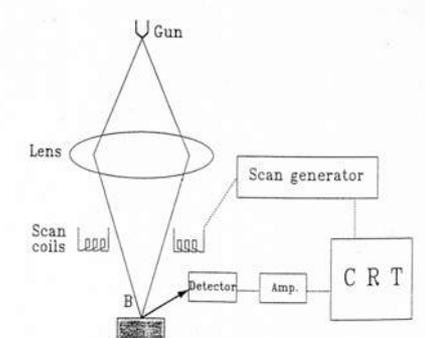


Figura 5.9: Diagramma base delle parti principali e del funzionamento di un SEM.

La morfologia effettivamente osservata viene determinata dalla scelta di segnale. Nella figura 5.10 viene mostrata la immagine della superficie di frattura di un utensile da taglio per materiali duri, costituito da una lega metallica a base di cobalto (numero atomico $Z=27$), nella quale sono incastonati dei diamanti, costituiti, come sappiamo, di carbonio (numero atomico $Z=6$). Le due immagini sono ottenute con due diversi tipi di elettroni: elettroni secondari (SE: secondary electrons) ed elettroni retrodiffusi (BSE: backscattered electrons). Mentre nel primo caso il contrasto della immagine è determinato soprattutto dalla topografia della superficie del campione, nel secondo si ha anche un contributo dalla composizione chimica. In particolare, le zone più chiare sono quelle a numero atomico maggiore rispetto a quelle più scure. Le differenze tra le due immagini, pur riferite allo stesso campo, appaiono evidenti.

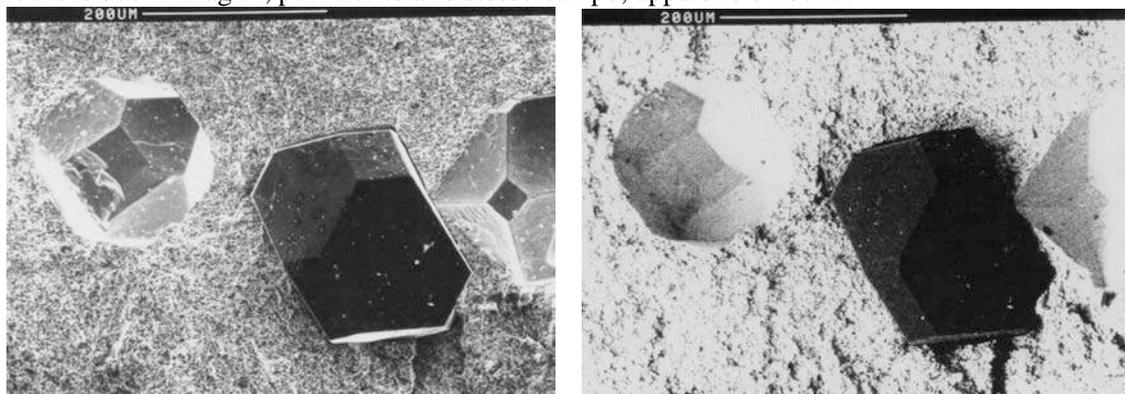


Figura 5.10: Superficie di frattura di un inserto diamantato per il taglio di minerali e altri materiali duri. Le immagini sono state ottenute con un SEM impiegando elettroni secondari (SE – sinistra) ed elettroni retrodiffusi (BSE destra).

Tecniche analitiche

Spettroscopia X a dispersione di energia (EDXS)

Nella figura 5.11 sono mostrati i principali "segnali" (radiazioni), con i relativi volumi di produzione, che vengono emessi da un materiale colpito da un fascio di elettroni, situazione che abbiamo visto si verifica in un microscopio elettronico a scansione (incidentalmente, si puntualizza che gli "elettroni riflessi" (in figura 5.11) sono gli elettroni retrodiffusi dei quali si è appena detto). Particolarmente interessante è la radiazione X, che consente di effettuare sia delle analisi chimiche qualitative (i.e., rispondere alla domanda: "Quali elementi sono presenti in un determinato campione?") sia quantitative (i.e., rispondere alla domanda: "In che concentrazione è presente ogni elemento?"). Infatti ogni elemento chimico ha uno spettro di emissione X caratteristico cioè diverso da quelli degli altri elementi. Questo significa che con un opportuno rivelatore è possibile misurare le energie dei raggi X emessi da un materiale sul quale incide un fascio di elettroni e da queste energie risalire in maniera inequivocabile alla conoscenza degli elementi contenuti nella regione di campione esaminata.

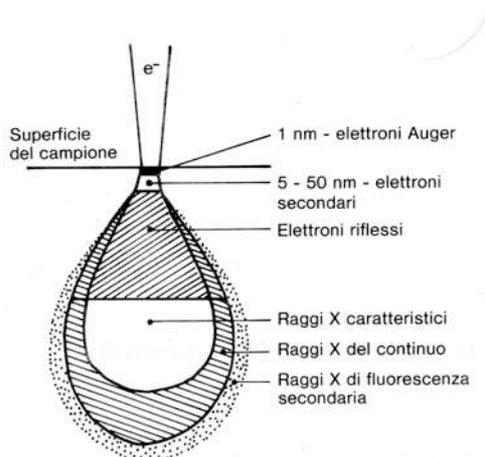


Figura 5.11: Principali radiazioni emesse da un materiale quando colpito da un fascio di elettroni ad alta energia.

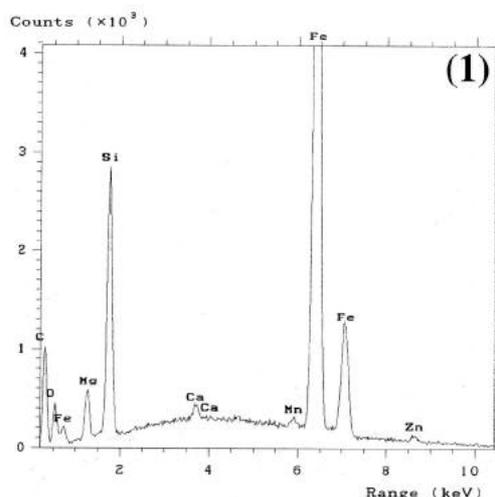


Figura 5.12: Spettro di emissione X di una fase presente in una scoria estrattiva del rame.

Un tipico spettro di emissione X è mostrato in figura 5.12. I picchi presenti nello spettro sono detti appunto linee caratteristiche dei vari elementi. L'area di ogni picco dipende, oltre che da alcuni parametri legati al processo di emissione, dalla concentrazione dell'elemento corrispondente. Pertanto, con appositi programmi di analisi, è possibile stimare le concentrazioni degli elementi rivelati.

Un ulteriore aspetto di notevole interesse della spettroscopia X a dispersione di energia, quando condotta in un microscopio elettronico a scansione, è la possibilità di ottenere delle analisi di zone selezionate, focalizzando su di esse il fascio di elettroni. Da questo punto di vista si suole parlare di microanalisi, giacché dell'ordine delle decine di micrometri è la risoluzione spaziale raggiungibile con tale tecnica di indagine. Nella figura 5.13 è mostrata l'applicazione della tecnica microanalitica allo studio di una scoria

estrattiva, della quale è mostrata la microstruttura come osservata al SEM. Delle due fasi chiaramente visibili sono forniti i rispettivi spettri X, dai quali si evince la loro diversa composizione chimica.

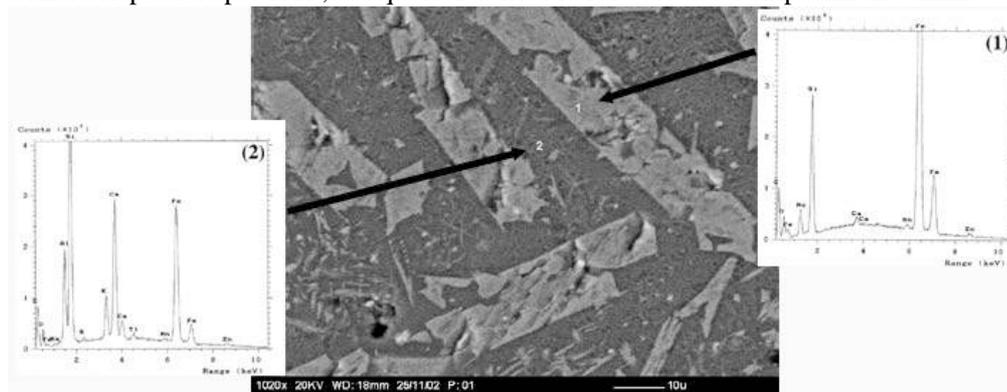


Figura 5.13: Immagine SEM della sezione metallografica di una scoria estrattiva del rame. Nella immagine sono designati i punti (1 e 2) di acquisizione degli spettri EDXS riportati.

Spettroscopia a fluorescenza di raggi X (XRF)

Analoga alla precedente tecnica è la spettroscopia a fluorescenza di raggi X. Infatti, viene anche in tal caso sfruttata la emissione X da parte del materiale in esame, questa volta indotta non già da elettroni ma da un altro fascio di raggi X. Nella figura 5.14 sono mostrati lo schema di un sistema XRF e la camera dei campioni di un'apparecchiatura commerciale. I campioni, sia solidi sia liquidi, possono essere tenuti in aria, sebbene una moderata riduzione della pressione di misura sia raccomandabile per contenere i fenomeni di assorbimento sia del fascio incidente sia di quello emesso dal campione con un generale beneficio per la efficienza della misura. L'area investigata è significativamente maggiore rispetto a quella utile per un'analisi EDXS condotta in un SEM: di qualche millimetro quadrato per le apparecchiature convenzionali, con la possibilità di impiegare fasci di qualche decimo di millimetro di diametro in apparati con particolari sistemi di collimazione. L'analisi può essere considerata non distruttiva, giacché il provino esaminato non subisce ulteriori danneggiamenti se non quelli necessari a ridurlo a dimensioni utili ad essere inserito nella camera portacampioni. Esistono peraltro delle apparecchiature con una camera sufficientemente ampia da poter alloggiare anche campioni di notevoli dimensioni, al limite quindi l'intero reperto, e strumenti portatili per analisi *in situ*.

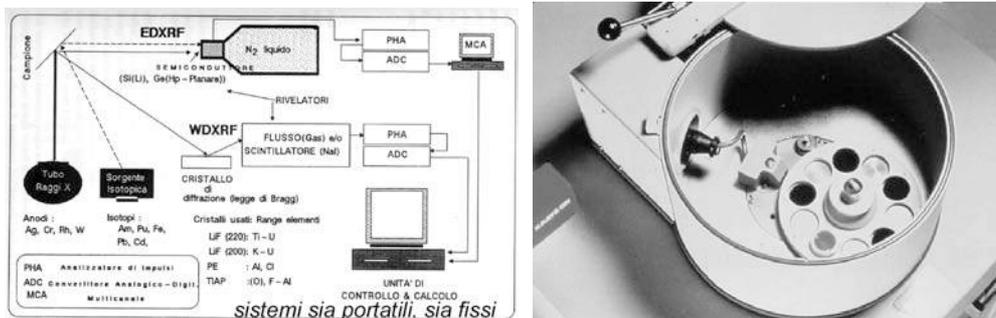


Figura 5.14: Schema di uno spettroscopio XRF (adattato da [Lorusso2001]) e la camera dei campioni di uno strumento XRF commerciale.

Emissione X indotta da protoni (PIXE)

Alcuni dei limiti di alcune tecniche spettroscopiche X, e.g., EDXS e simili, possono essere superati con la tecnica PIXE.

- Il campione può essere tenuto in aria, diversamente da quanto visto per la tecnica EDXS, eseguita in un microscopio elettronico. La tecnica è da ritenersi assolutamente non distruttiva. Addirittura l'area del reperto da indagare, e.g., le lettere di un scritto per l'analisi degli inchiostri, può essere selezionata ponendo tutto il reperto nello strumento di misura, senza quindi la necessità di un pur minimo prelievo.
- Limite di rivelabilità assai buono (vedi tabella seguente).
- Possibilità di eseguire misure su aree selezionate, almeno in caso di strumentazione convenzionale.
- Aspetto negativo: il costo elevato, determinato dal fatto che per la tecnica è richiesto un acceleratore di particelle con il relativo sistema di rivelazione, elaborazione dei dati, più apparecchiature e personale di supporto.

Analisi da attivazione neutronica (NAA)

La tecnica della attivazione neutronica è indicata per la misura di concentrazioni anche molto basse di quasi tutti gli elementi per i quali esistano isotopi radioattivi. Si basa sulla rivelazione delle radiazioni, principalmente quella γ , emesse dal campione in esame, dopo che questo è stato esposto a un flusso di neutroni che hanno indotto la formazione di specie radioattive.

Il campione può avere dimensioni anche ridotte a soli 50-100 mg di materiale. Peraltro, possono essere eseguite analisi direttamente su un intero oggetto, senza la necessità quindi di prelievi. L'unica importante controindicazione a una tale procedura è la radioattività residua del campione, che può protrarsi anche per tempi relativamente lunghi, durante i quali l'oggetto è indisponibile per esposizioni al pubblico. Da questo punto di vista la tecnica può definirsi temporaneamente distruttiva.

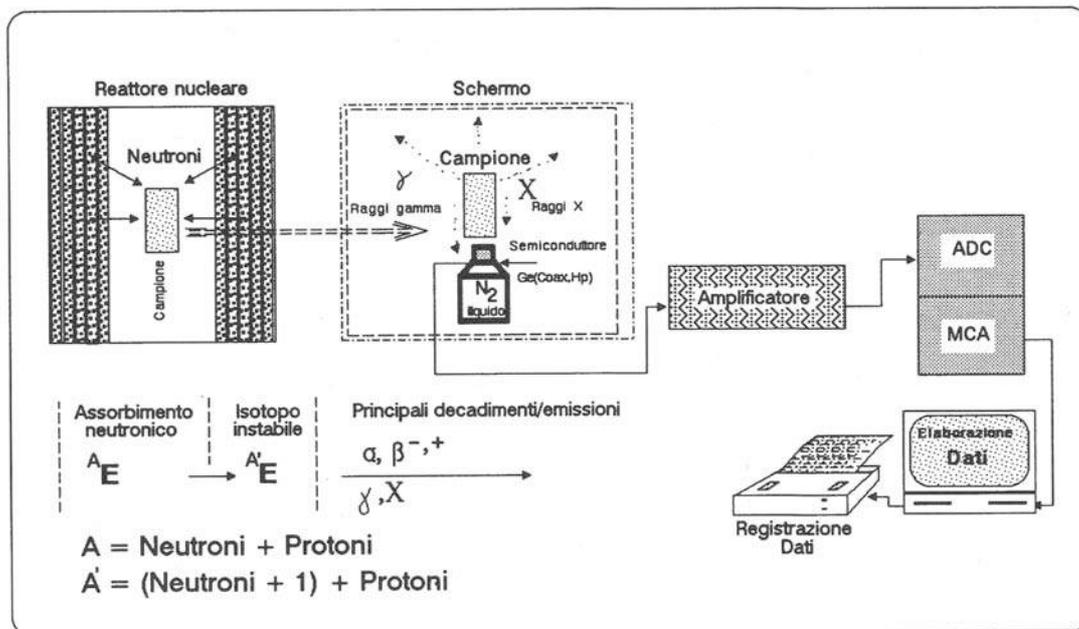


Figura 5.15: Schema della tecnica di analisi per attivazione neutronica [Lorusso2001].

Spettrofotometrie (AES, AAS, ICP-AES)

Queste tecniche si basano sulla rivelazione dello spettro di emissione - AES - (o di assorbimento - AAS) del materiale in esame. Le radiazioni interessanti sono tipicamente nel campo del visibile (o ad esso prossime), da cui la allusione alla *luce* nel termine che designa tali tecniche (per la esplicitazione degli acronimi che designano le diverse tecniche, si rimanda alle didascalie delle relative figure) .

Le diverse tecniche si differenziano per il tipo di sorgente nella quale viene posto il campione da analizzare, e quindi per la modalità di preparazione del campione stesso. Nella sorgente il materiale in esame viene portato in uno stato "eccitato" per mezzo di: fasci di elettroni o ioni, riscaldamento in una fiamma o in forno, per mezzo di un plasma, etc. Ad esempio, in uno spettrofotometro a fiamma, quale quello schematizzato nella parte superiore della figura 5.16, si ha che il materiale, preventivamente disciolto in soluzione acida, viene nebulizzato in una fiamma. Le elevate temperature raggiunte inducono la emissione dello spettro luminoso da parte del campione, contenente lunghezze d'onda caratteristiche degli elementi presenti. La intensità di emissione, paragonata con quella ottenuta da campioni (soluzioni) standard, consente una stima delle concentrazioni dei diversi elementi del campione incognito. In alternativa allo spettro di emissione può anche essere analizzato lo spettro delle lunghezze d'onda che il campione in esame assorbe. Dalle lunghezze d'onda assorbite e dalla intensità della radiazione assorbita si può risalire alla composizione chimica del campione (spettroscopia di assorbimento). Le due tecniche appena descritte sono relativamente sensibili e di rapida esecuzione. Viste peraltro le modalità di eccitamento del materiale da esaminare, presentano dei limiti quando si vogliono rivelare taluni elementi metallici con tendenza a ossidarsi. Nonostante le precauzioni e gli accorgimenti che possono essere adottati (vedi la immissione di agenti che si ossidino preferenzialmente nella fiamma), tali elementi metallici possono comunque combinarsi con l'ossigeno e fornire quindi delle concentrazioni non corrette. Per questo aspetto la situazione può essere migliorata con l'impiego di uno spettrometro nel quale il campione viene atomizzato e ionizzato da una sorgente al plasma. Questa, oltre a essere in grado di ionizzare qualsiasi specie atomica, vista la

elevatissima temperatura che è in grado di raggiungere, previene la ossidazione anche delle specie metalliche. Lo schema di una tale apparecchiatura è mostrato in figura 5.17.

Il campione analizzato in tutti i casi appena descritti viene completamente distrutto! Va peraltro sottolineato che le quantità richieste sono davvero minime, dell'ordine delle decine di milligrammi.

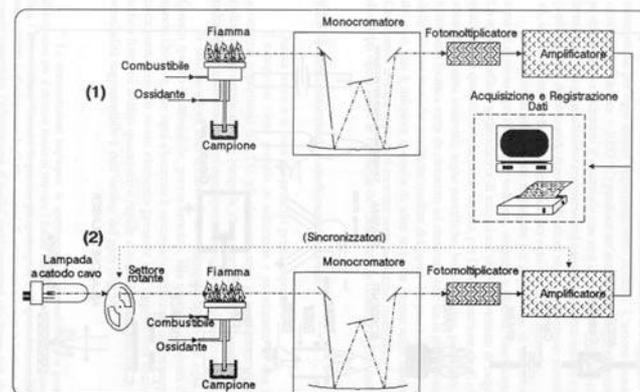


Figura 5.16: Schema di apparati per la spettrofotometria di emissione (in alto - AES) e di assorbimento (in basso - AAS) [Lorusso2001].

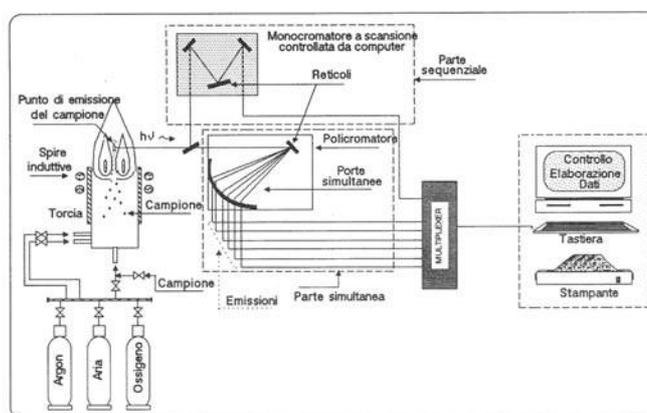


Figura 5.17: Schema di uno spettrometro di emissione al plasma (Inductively Coupled Plasma Analysis - ICP) [Lorusso2001].

Spettrometria di massa (MS)

Le tecniche spettroscopiche sono tutte basate sulla rivelazione ed analisi di radiazioni emesse per effetto di transizioni elettroniche o nucleari. Per quanto riguarda le transizioni elettroniche, si hanno energie (e lunghezze d'onda) che cadono in diverse zone dello spettro elettromagnetico (figura 5.18).

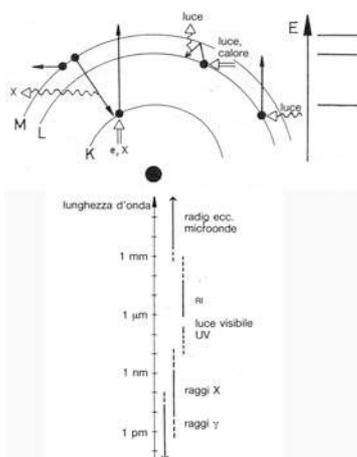


Figura 5.18: Schema di alcuni processi di emissione legati alle transizioni elettroniche. Diverse radiazioni dello spettro elettromagnetico individuate da diversi valori delle rispettive lunghezze d'onda [Leute1993].

Le transizioni avvengono all'interno del materiale esaminato a seguito di processi di eccitamento prodotti da altre radiazioni: calore, luce, raggi X, etc. La situazione è diversa nel caso delle spettrometrie di massa (figura 5.19). In tal caso infatti si misurano direttamente gli atomi presenti nel campione, discriminando tra le diverse specie e contando ciascuna di esse con appositi contatori. Per la discriminazione si sfrutta in genere un campo magnetico, che esercita una forza sugli ioni provenienti dal campione dipendente, a parità della loro carica elettrica, dall'inverso della loro massa. In questo modo le diverse specie ioniche seguiranno diverse traiettorie sulla base delle quali è possibile distinguerle. In alternativa, si può sfruttare la misura dei diversi tempi di percorrenza che specie atomiche con massa diversa impiegano per percorrere uno spazio fisso (tali strumenti si dicono "a tempo di volo", ToF - time of flight). Uno spettrometro di massa può essere connesso a diversi tipi di sorgenti, grazie alle quali si possono eseguire analisi (comunque distruttive) sia localizzate sia integrate. La spettrometria di massa sarà successivamente ripresa a proposito delle analisi isotopiche, per le quali è particolarmente raccomandata vista la elevata sensibilità che è richiesta.

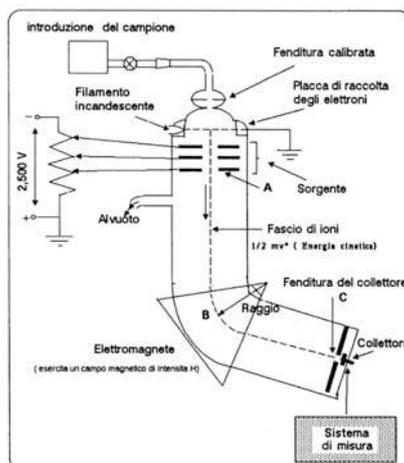


Figura 5.19: Schema di uno spettrometro di massa [Lorusso2001].

Limiti di rivelabilità delle principali tecniche analitiche

Ai fini della selezione di una particolare tecnica analitica è importante conoscere a quali elementi chimici tale tecnica è sensibile (informazione per la quale si rimanda alla letteratura del settore) e quale sia la minima concentrazione di un dato elemento che deve essere presente nel campione in esame per poter essere effettivamente rivelato. Questa grandezza è detta limite di rivelabilità e viene riportata nella tabella 5.2 per le principali tecniche analitiche considerate nel presente contesto.

Per la lettura dei dati riportati in tabella può essere utile un breve accenno alle unità di misura impiegate quando si ha a che fare con concentrazioni piuttosto basse:

ppb= part per billion (una parte per miliardo)

ppm= part per million (una parte per milione); 1 ppm=1000 ppb

% = una parte su cento; 1%=10000 ppm

Queste unità sono in genere "ponderali", sono cioè riferite alla concentrazione in peso dei vari elementi, e non alla loro frazione atomica.

Pertanto possiamo dire che:

- 1 ppb = 10^{-9} g per ogni grammo di materiale;

- 1 ppm = 10^{-6} g per ogni grammo di materiale.

TECNICA	N. elementi rivelabili	LIMITE DI RIVELABILITÀ (ppm)
EDXS	86	100-5000
XRF	80	1-10
PIXE	86	1-100
NAA	72	0.00001-10
ICP	80	0.001-0.01
EAS	80	0.05-1
AAS	80	0.1-10
MS	92	0.01

Tabella 5.2: Limiti di rivelabilità indicativi di alcune tecniche analitiche.

Spettroscopia a raggi infrarossi (IR e FT-IR)

Nel toccare un corpo a una temperatura superiore a 37°C, avvertiamo generalmente una sensazione di “caldo”! Questa sensazione è dovuta al moto di agitazione termica, di frequenza superiore a quelle delle nostre molecole epidermiche, che caratterizza il materiale che stiamo toccando. A meno che non si abbia a che fare con temperature superiori ai 600-700°C, i nostri occhi non sono in grado di percepire la maggiore temperatura del corpo in oggetto e solo dispositivi specifici, e.g., videocamere e sensori sensibili all’infrarosso, sono in grado di “visualizzare” la situazione. Ciò avviene perchè la radiazione termica che viene assorbita ed emessa dai materiali, in tutte le loro fasi di aggregazione: solida, liquida e gassosa ha energie che competono alla porzione dello spettro elettromagnetico che cade nella regione infrarossa (IR). Tali energie si collocano subito al di sotto della radiazione visibile rossa, e pertanto non sono percepite dall’occhio umano! Perché la energia termica possa essere assorbita da un materiale deve poter attivare un qualche fenomeno a livello microscopico. Nel caso specifico, si è già fatta menzione della agitazione termica ... ma di cosa!? Evidentemente degli atomi, delle molecole, degli ioni che compongono il materiale che stiamo esaminando. Nella figura 5.20 sono mostrati, a titolo esemplificativo, i principali modi di vibrazione di una molecola planare, quale è quella dell’acqua (H₂O), e di una molecola unidimensionale, come quella dell’anidride carbonica (CO₂).

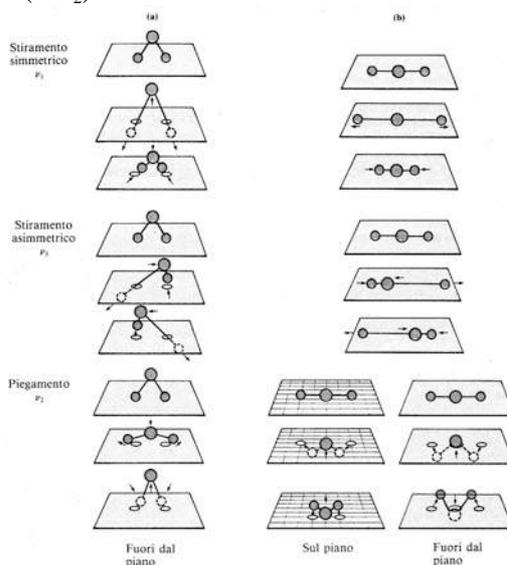


Figura 5.20: Principali modi di vibrazione molecolari (H₂O (a) e CO₂ (b)):

Nella spettroscopia a infrarosso, si misura lo spettro di assorbimento di una radiazione infrarossa primaria dopo che questa ha interagito con il materiale in esame. In base alle energie mancanti, ovvero (come da consolidata tradizione) ai numeri d'onda (inverso della lunghezza d'onda) nello spettro, che danno luogo a dei picchi di assorbimento, tramite un confronto con archivi di spettri di riferimento, è possibile risalire ai tipi di legame e, quindi, alle specie molecolari presenti.

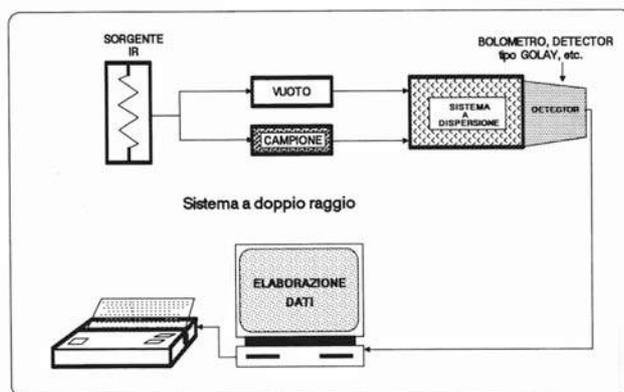


Figura 5.21: Spettrometro a Infrarossi [Lorusso2001].

In figura 5.21 è mostrato uno spettrometro a infrarossi che opera in trasmissione. Il campione, usualmente in forma di polvere, viene miscelato con sostanze trasparenti alla radiazione infrarossa (come ad esempio il bromuro di potassio, KBr) e quindi consolidato per pressatura. Tale procedura di preparazione mira ad

avere un campione parzialmente trasparente alla radiazione incidente e nello stesso tempo facilmente maneggiabile. Lo spettro viene ottenuto per confronto tra la radiazione che attraversa il campione e una che attraversa una cella vuota. In tal modo si tiene conto anche degli eventuali effetti dovuti alla geometria strumentale.

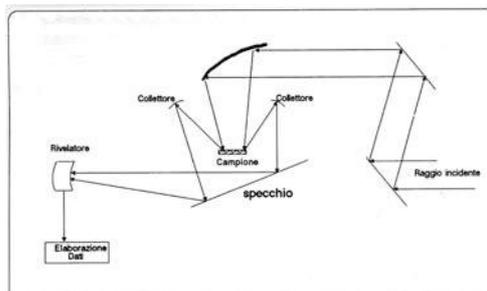


Figura 5.22: Spettrometro a Infrarossi a Trasformata di Fourier (FT-IR)

Decisamente più evoluto e anche più versatile è lo spettrometro schematizzato in figura 5.22, che viene impiegato sia in riflessione sia in trasmissione. Richiede, per la elaborazione dei dati, una operazione di trasformata di Fourier, che ne determina anche il nome. La geometria in riflessione elimina le complicazioni legate alla preparazione del campione viste per la trasmissione, sebbene abbia come inconveniente una riduzione dell'intervallo di frequenze rivelabili. Si possono peraltro eseguire analisi sulla superficie di campioni massivi, in maniera anche completamente non distruttiva. Non a caso uno dei più interessanti campi di applicazione della spettroscopia FT-IR riguarda la caratterizzazione di strati superficiali, come vernici, rivestimenti, etc., dei quali vengono campionate porzioni di spessore non superiore a circa $10\mu\text{m}$. Le analisi IR forniscono, come detto, informazioni qualitative, sui tipi di legami, principalmente molecolari, esistenti in un certo materiale. Ad esempio, in figura 5.23 sono mostrati gli spettri di diverse specie mineralogiche, nelle quali il gruppo carbonatico $[\text{CO}_3]^-$ è diversamente coordinato. Da tali spettri è possibile discernere le diverse fasi presenti nei diversi campioni.

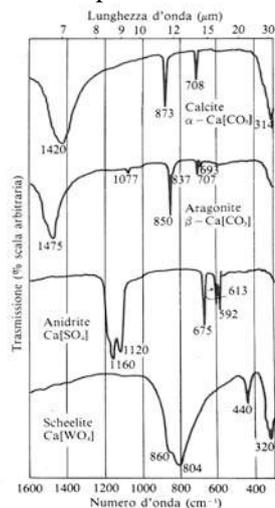


Figura 5.23: Spettro IR di vari composti del calcio con diverse coordinazioni del gruppo carbonatico $[\text{CO}_3]^-$ [Mottana1988]

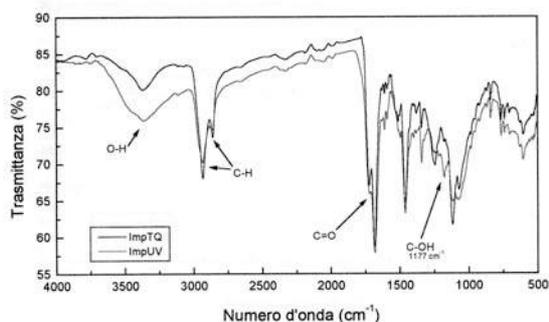


Figura 5.24: Spettro FT-IR di una vernice prima e dopo esposizione a raggi UV, che ne determina un parziale degrado.

Nella figura 5.24 è mostrata un'altra applicazione della spettroscopia IR: seguire il degrado di una vernice sintetica ottenuto, nel caso specifico, da prove accelerate in laboratorio. Il cambiamento nei parametri dei vari picchi dello spettro, e.g., la loro intensità, consente di ottenere delle indicazioni sui processi di invecchiamento che hanno avuto luogo.

Spettroscopia Mössbauer

Questa tecnica nucleare, sebbene limitata dalla necessità di avere nel campione almeno uno di una ristretta lista di elementi: Fe, Sn, Sb, Au e pochi altri, è particolarmente interessante perchè sensibile all'*ambiente chimico* e allo stato di valenza dei suddetti elementi, potendo indicare a quali altre specie atomiche sono legati chimicamente. Ad esempio, è possibile sapere se l'elemento in questione è presente in forma di metallo puro o di ossido; che coordinazione di legame ha, etc. Le misure possono essere eseguite in trasmissione o in riflessione (retrodiffusione) su quantità inferiori al grammo di campione ovvero, in modalità riflessione, direttamente sul reperto in maniera totalmente non distruttiva.

A titolo esemplificativo in figura 5.25 sono mostrati gli spettri Mössbauer di due campioni della stessa argilla, cotti a 600°C l'uno in atmosfera ossidante (sinistra) l'altro in atmosfera riducente (destra).

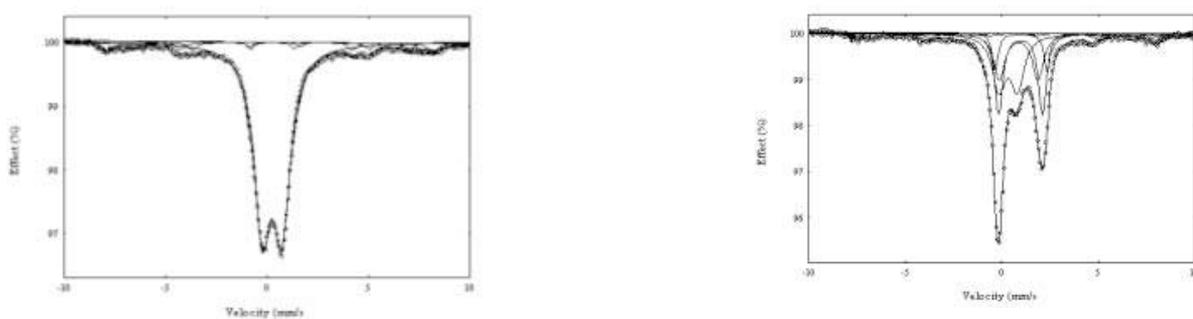


Figura 5.25: Spettri Mössbauer di due campioni di argilla cotta a 600°C in atmosfera ossidante (sinistra) e riducente (destra) [Calogero1998].

La diversa composizione della atmosfera determina, nel caso ossidante, la formazione prevalente dell'ossido di ferro, detto ematite Fe_2O_3 , che conferisce il tipico colore rosso al manufatto. In atmosfera riducente si ha la formazione di un altro ossido di ferro: la magnetite, Fe_3O_4 . Quest'ossido è più povero di ossigeno rispetto al precedente, e la sua presenza conferisce al prodotto una colorazione grigio-nerastra.

La spettroscopia Mössbauer può trovare un'utile applicazione nella caratterizzazione non solo di campioni massivi, sia cristallini sia amorfi, ma anche di strati e pigmenti superficiali. A proposito di pigmenti, studi basati sulla spettroscopia Mössbauer hanno consentito di identificare le sostanze impiegate nella colorazione di alcuni vetri, tra i quali il vetro oro-rubino (gold-ruby glass), del quale è fatta, ad esempio, la coppa di Licurgo (British Museum), che per la presenza di particelle di oro di dimensioni nanometriche dà luogo a un singolare effetto cromatico quando osservata in luce riflessa o trasmessa [Calogero2000].

Analisi radiografiche e gammagrafiche

Uno dei più consolidati metodi di indagine non distruttivi è l'esame radiografico. Questo viene effettuato per esaminare l'interno di oggetti cavi o per evidenziare la presenza all'interno del materiale di difetti, imperfezioni, inclusioni. Nella figura 5.26 è schematizzato uno strumento radiografico, che impiega raggi X. Sono necessarie radiazioni che, contrariamente alla radiazione visibile, non vengano assorbite completamente negli strati superficiali del materiale. Le radiazioni più usate sono, oltre alla già citata radiazione X, la radiazione γ . Quest'ultima, essendo più energetica di quella X, è anche più penetrante, consentendo di investigare spessori di materiale maggiori. Inoltre, mentre i raggi X sono prodotti da una sorgente piuttosto ingombrante, che richiede una alimentazione elettrica ad alta tensione e tutta una serie di accessori, la sorgente γ è semplicemente un pezzo di un opportuno isotopo radioattivo, e.g., ^{60}Co , ^{192}Ir , etc., che ha tale radiazione tra i prodotti del decadimento nucleare. Un altro vantaggio della sorgente γ è la possibilità di collocarla, a

scopo di indagine, anche all'interno di oggetti assolutamente inaccessibili per un tubo per la produzione di raggi X.

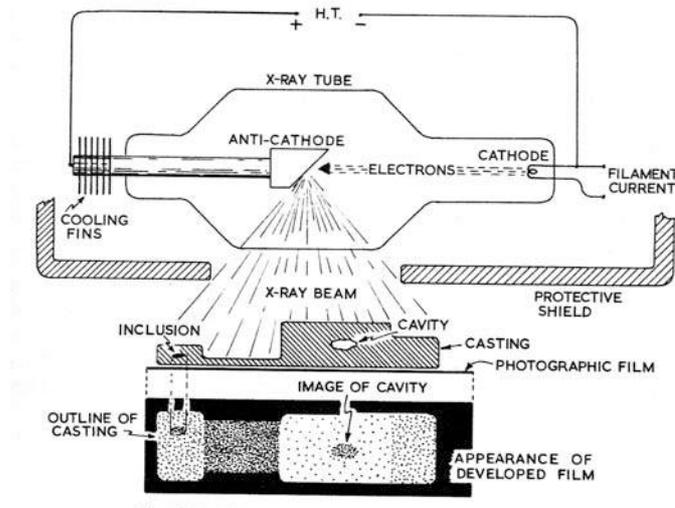


Figura 5.26: Analisi radiografiche con raggi X [Higgins1987]

Tecniche diffrattometriche

La radiazione X, viste la sue ridotte lunghezze d'onda, confrontabili con le distanze interatomiche, può essere impiegata per lo studio della struttura cristallografica di materiali sia organici sia inorganici. Si utilizzano a tal fine strumenti detti diffrattometri, quale quello schematizzato in figura 5.27. Nella medesima figura è mostrata la geometria di diffrazione di raggi X incidenti su piani cristallofrafici con un angolo θ .

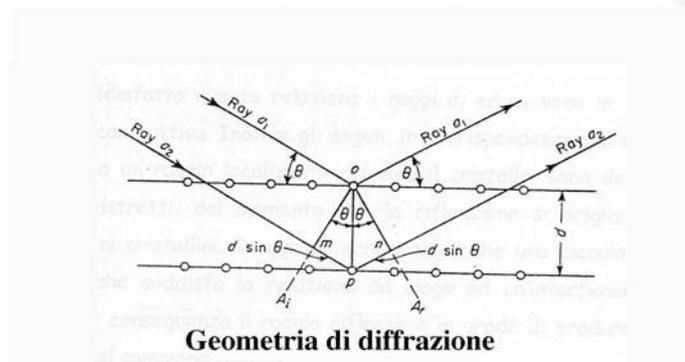
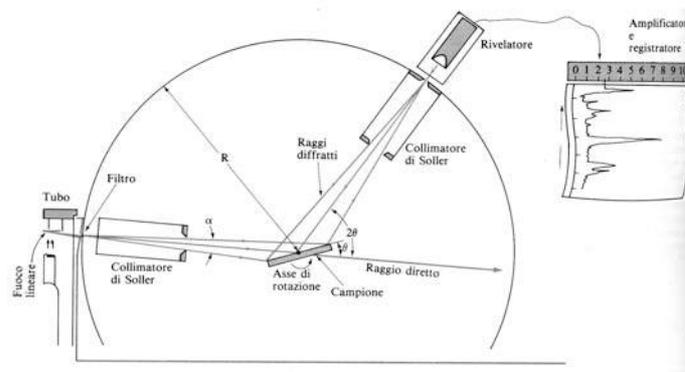


Figura 5.27: Schema di un diffrattometro di raggi X e geometria di diffrazione di un fascio di raggi X da parte di due piani cristallini.

Affinché si possa osservare il fenomeno di diffrazione deve essere realizzata una particolare condizione, che lega la lunghezza d'onda dei raggi incidenti, λ , la distanza tra i piani cristallini, d , che diffrangono e l'angolo di incidenza. Tale condizione è descritta dalla cosiddetta legge di Bragg: $\lambda=2d\sin\theta$. Poiché lunghezza d'onda e angolo di incidenza possono essere stabiliti dall'operatore, la

tecnica consente di determinare sperimentalmente le distanze interplanari della fase cristallina incognita. Queste distanze sono caratteristiche ed esclusive di un certo materiale, si parla non a caso di "impronte digitali". Dal confronto degli spettri sperimentali, quale quello mostrato in figura 5.28, con spettri di riferimento, raccolti in apposite banche dati e acquisiti su campioni con struttura cristallina nota, si possono identificare le fasi presenti in un campione incognito. Le analisi diffrattometriche possono essere condotte su campioni massivi o in polvere. Con particolari strumenti si possono eseguire le analisi direttamente sul reperto intero o addirittura *in situ*, con apparecchiature portatili. Da questo punto di vista la tecnica è potenzialmente non distruttiva.

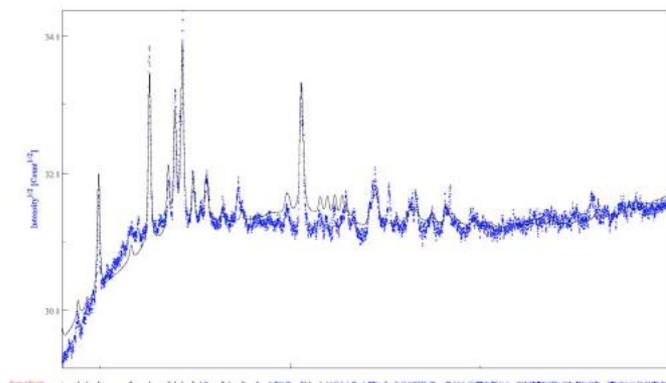


Figura 5.28: Spettro di diffrazione di una scoria estrattiva del rame. La fase principale è la fayalite Fe_2SiO_4 .

Va detto che, sebbene sia probabilmente la più usata, la radiazione X, prodotta da sorgenti (tubi) in apparati di piccole dimensioni o in impianti di notevoli dimensioni, quali i sincrotroni, non è la unica scelta per analisi diffrattometriche. È possibile eseguire analisi cristallografiche anche con neutroni, nel qual caso è necessario far riferimento a laboratori internazionali, ed elettroni, ad esempio in un microscopio elettronico in trasmissione.

Analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetrica (TGA)

Le trasformazioni che i materiali subiscono per effetto di riscaldamenti possono essere studiate con varie tecniche termoanalitiche. Tra le più interessanti in campo archeometrico sono senz'altro l'analisi termica differenziale (DTA) e l'analisi termogravimetrica (TGA). Diciamo subito che, pur essendo prove distruttive, richiedono quantità davvero esigue di materiale: usualmente qualche decina di milligrammi. Come mostrato nella figura 5.29, le misure possono essere effettuate in un unico strumento, in genere, simultaneamente.

Nella DTA si misura la differenza di temperatura che si ha tra una cella nella quale è posto il campione incognito e una cella di riferimento. Quest'ultima può essere vuota, ovvero contenente un materiale inerte nell'intervallo di temperature che si vuole considerare. Uno dei modi operativi più diffusi, seppure non l'unico, prevede una rampa di riscaldamento continuo sull'intervallo termico interessante. Durante questo riscaldamento, cui sono soggetti sia il campione sia il riferimento, eventuali differenze di temperatura, sia positive sia negative, tra i due non possono che essere dovute a trasformazioni che avvengono nel materiale in esame.

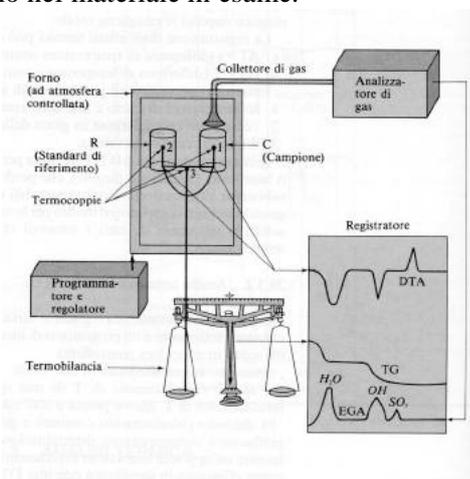


Figura 5.29: Schema generale di un apparato per analisi termiche [Mottana1998].

A titolo esemplificativo, nella figura 5.30 sono mostrati i termogrammi per diverse fasi argillose e la descrizione dei principali processi registrati alle diverse temperature. La identificazione delle varie strutture e fasi indotte termicamente in genere richiede ulteriori analisi, eseguite su campioni che hanno raggiunto stadi di riscaldamento intermedi.

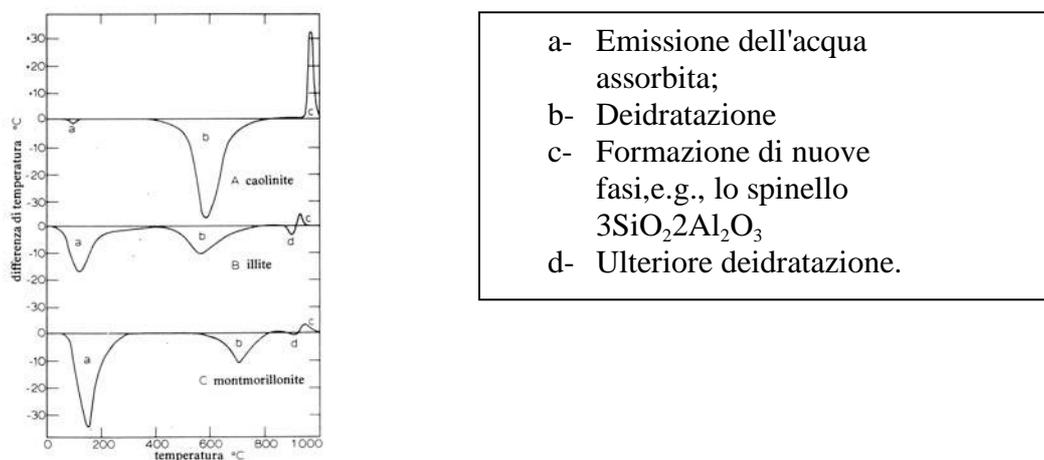


Figura 5.30: Curve DTA per diverse argille, con la indicazione delle principali trasformazioni registrate (vedi anche il capitolo su "Materiali Ceramici") [Gottardi1977]

Alcune trasformazioni comportano delle variazioni di massa del campione. Ad esempio, una decomposizione con evoluzione di prodotti gassosi che abbandonano il campione e ne provocano una riduzione di massa. Oppure processi ossidativi, che determinano la ossidazione delle specie metalliche ovvero l'arricchimento in ossigeno di ossidi già presenti nel campione. In tal caso si registra comunque un aumento di massa. Seppure assai piccole, queste ed altre variazioni di massa possono essere misurate grazie alla elevata sensibilità dell'apparato termogravimetrico. D'altro canto, la elevata sensibilità di queste apparecchiature è una delle cause di possibili segnali spuri (spostamenti di aria nel laboratorio, un operatore che inavvertitamente sfiora lo strumento o cammina nei suoi pressi, etc.) che vengono registrati ma che non sono in alcun modo riconducibili a quanto sta effettivamente avvenendo nel campione. Da questo punto di vista la cautela interpretativa e la consulenza di un esperto sono più che mai raccomandabili.

Prove di durezza

Storicamente, la durezza di un materiale è stata inizialmente associata alla sua capacità di resistere alla abrasione superficiale. Questa definizione ha anche condotto alla definizione di una scala di durezza relative, detta scala di Moh (Moh's scale), che ancora trova il suo principale campo di applicazione nella mineralogia. Inoltre, vista la proprietà che si va a misurare e le modalità sperimentali adottate, questa prova viene chiamata *prova del graffio* (scratch test). Nella scala di durezza Moh's, i materiali, soprattutto di origine mineralogica, sono collocati secondo un ordine in base al quale, partendo dal valore maggiore (10 del diamante), ciascun elemento della lista è in grado di graffiare tutti i successivi. Nella tabella 5.3 è riportata la scala di durezza Moh's per diversi minerali, ed altri se ne potrebbero aggiungere prendendo in considerazione il comportamento alla abrasione reciproca. Evidentemente in questo caso si ha a che fare con una stima della durezza relativa e quindi non sempre particolarmente pratica. I limiti della scala Moh's sono anche legati alla difficoltà di condurre il test in maniera controllata e facilmente riproducibile. Per questo motivo, si è andata affermando una definizione di durezza, che misura la capacità di un materiale di resistere alla deformazione plastica, in particolare alla indentazione. Sperimentalmente le prove di durezza vengono condotte con un'apposita strumentazione, in cui un indentatore viene pressato sulla superficie del campione da caratterizzare e vi penetra sin quando lo sforzo risultante non è bilanciato dalla resistenza del materiale. Evidentemente quanto maggiore è la durezza di un materiale tanto minore è la dimensione della sua impronta a parità di carico applicato. Per poter ottenere una stima attendibile della durezza di un materiale è necessario che la deformazione a carico dell'indentatore sia trascurabile, il che si può ottenere utilizzando un materiale molto più duro di quello da misurare. Questo è il motivo per cui viene impiegato tipicamente un indentatore in diamante. Una volta

rimosso il carico e sollevato l'indentatore, se vi è stata una qualche deformazione plastica, si potrà osservare la impronta risultante e misurarne o la superficie effettiva o la profondità.

Minerale	Indice di durezza di Moh's
Diamante	10
Corindone	9
Topazio	8
Quarzo	7
Ortoclasio	6
Apatite	5
Fluorite	4
Calcite	3
Gesso	2
Talco	1

Tabella 5.3 - scala delle durezza Moh's di alcuni materiali di interesse mineralogico.

In figura 5.31 sono riportati i principali tipi di indentatori. Nel caso della durezza Brinell e Vickers, la durezza è data dalla seguente espressione:

$$Durezza = \frac{Forza}{Area.Superficie.Indentazione}$$

Nel caso della durezza Rockwell (B e C) la durezza assume un valore adimensionale dipendente dalla profondità di indentazione.

La durezza è dunque una proprietà meccanica facilmente misurabile, che in campo archeometrico può essere l'unico approccio alla misura di proprietà meccaniche di reperti non idonei per prove di trazione o simili ma per i quali una serie di indentazioni, eventualmente impresse con forze sufficientemente ridotte da limitarne le dimensioni, potrebbe essere tollerabile.

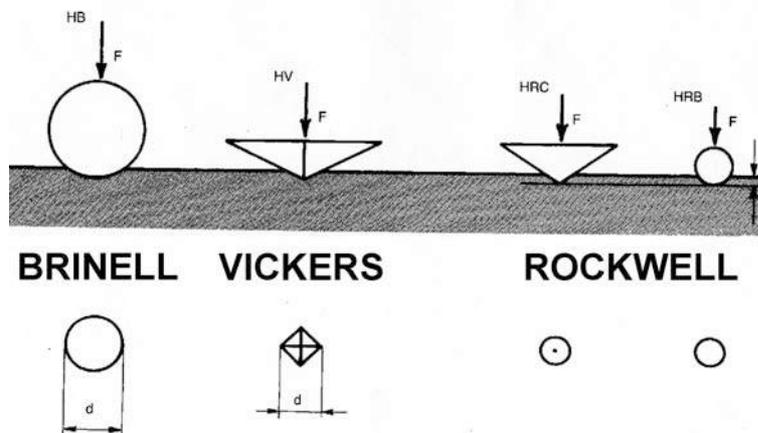


Figura 5.31: Diverse forme degli indentatori impiegati per le prove di durezza.

A tal riguardo possono risultare particolarmente interessanti le prove di microdurezza, eseguite con un indentatore connesso a un microscopio ottico, utili per valutare come la durezza di un materiale possa ad esempio cambiare passando dalla superficie verso l'interno.

Tecniche di caratterizzazione - Domande di autovalutazione

- 1 Quale tecnica microscopica è necessario impiegare per documentare la superficie di un "coccio" piatto che ha una rugosità superficiale media di $100 \mu\text{m}$?
- 2 La superficie di un provino metallografico è direttamente osservabile al microscopio ottico subito dopo essere stato lappato?
- 3 Come si può stimare la composizione chimica di inclusioni micrometriche presenti all'interno di una lega metallica?
- 4 La tecnica EDXS può essere impiegata per stimare la concentrazione di impurezze di arsenico, eventualmente presenti in concentrazioni di 10-100 ppm, in un manufatto di bronzo?
- 5 Il modo vibrazionale di quale molecola sarà sicuramente presente in un'analisi IR condotta su impasto argilloso che non sia mai stato riscaldato a temperature superiori a $100 \text{ }^\circ\text{C}$?
- 6 Come si può sapere se un manufatto ceramico contenga solo quarzo o anche della tridimite?

6- Cenni alle Tecniche di Datazione ed Analisi Isotopiche

I metodi di datazione sono per certi aspetti i primi di una certa sofisticazione ad aver trovato ospitalità nella dotazione di archeologi e storici, vista anche la problematica centrale che riguardano: misurare, stimare, determinare la età di un reperto. Verranno qui presentati dei brevi cenni su due metodologie: quella basata sull'isotopo del carbonio con massa 14 (^{14}C) e la termoluminescenza. Il metodo del ^{14}C viene anche preso ad esempio per una distinzione tra tecniche radiometriche e spettrometriche. A proposito, con riferimento ai sensibili spettrometri impiegati per le datazioni, vengono citate altre applicazioni legate alla misura di rapporti di masse isotopiche, quali gli studi di provenienza di materie prime.

Introduzione

I metodi di datazione precedenti all'avvento delle tecniche nucleari erano basati principalmente su:

- Prospezioni stratigrafiche
- Dendrocronologia
- Varve

Attualmente si può contare, come tecniche di datazione assolute, in grado cioè di stabilire una scala temporale assoluta, su metodi:

- legati al decadimento di isotopi instabili contenuti nel materiale da datare;
- basati sugli effetti dell'irraggiamento sul materiale da datare.

L'irraggiamento può essere interno, cioè dovuto a isotopi radioattivi contenuti nel materiale; esterno, quando sono interessanti gli effetti di radiazioni provenienti da sorgenti esterne al materiale. Un tipico esempio è l'irraggiamento dovuto alle radiazioni cosmiche, costituite principalmente da neutroni, raggi X e raggi γ .

Le tecniche nucleari sfruttano essenzialmente la scala temporale che scandisce la formazione di isotopi stabili per effetto del *decadimento di radioisotopi* (isotopi non stabili).

Data la generale reazione di decadimento :

A (specie *parent* o genitrice - nuclearmente instabile) \rightarrow

B (specie *daughter* o figlia - nuclearmente stabile) + **particelle/radiazioni** (α , β , protoni, ...).

Si possono misurare, ai fini della datazione:

- le particelle o le radiazioni emesse: tecniche radiometriche;
- le quantità di A, specie che scompare, e/o B, quella che si forma: tecniche spettroscopiche.

È ovviamente fondamentale conoscere la frequenza del processo, ovvero ogni quanto tempo avviene una reazione quale quella appena descritta. Tale tempo è detto *tempo di decadimento*.

Perché un processo, e.g. il decadimento isotopico, possa funzionare come "orologio" affidabile, dovrà presentare almeno un paio di importanti caratteristiche:

-Il suo funzionamento deve essere indipendente dalle condizioni ambientali.

-L'istante nel quale l'*orologio* ha cominciato a scandire il tempo deve essere noto, o, quantomeno, definibile con sufficiente precisione.

Fortunatamente i decadimenti nucleari, alla base delle tecniche di datazione isotopiche, godono di tali requisiti. Ciò rende conto del loro successo, non solo in campo archeologico-beni culturali, ma anche, si potrebbe forse dire, soprattutto, paleontologico, geologico e mineralogico.

Nel presente contesto archeometrico, visto il nostro prevalente interesse per materiali manufatti, consideriamo alcuni esempi di datazioni, con riferimento non solo a tecniche isotopiche, ma anche a una tecnica: la termoluminescenza, legata agli effetti dell'irraggiamento sul materiale da datare.

Affini alle misurazioni legate alle datazioni nucleari sono quelle per la stima della composizione isotopica di un materiale. Come verrà illustrato, la informazione principale che fornisce un tale metodo riguarda la provenienza delle materie prime.

Tecniche nucleari (o isotopiche).

Consideriamo quella che è probabilmente la più popolare tecnica di datazione isotopica, i.e., la datazione col radiocarbonio, anche nota come tecnica del ^{14}C . Questa presenta i principali aspetti riscontrabili in altre tecniche di datazione nucleari. La datazione ^{14}C è stata sviluppata, e tuttora prevalentemente, ma non esclusivamente, applicata per la datazione di materiali organici (cioè contenenti carbonio), Peraltro, val la pena sottolineare che, grazie ai notevoli miglioramenti sperimentali introdotti dalla spettroscopia di massa che fa uso di acceleratori, la tecnica del

radiocarbonio consente anche una datazione, ancorché indiretta, di manufatti metallici e ceramici contenenti, accidentalmente, particelle ed impurezze carboniose.

Metodo del radiocarbonio

Che atomi di uno stesso elemento chimico possano avere masse differenti (isotopi) è noto dal 1907.

Ad esempio gli isotopi del carbonio possono avere masse uguali a 12, 13 e 14 (espresse in unità di massa atomica, corrispondente alla massa di un protone o di un neutrone).

Le diverse masse degli isotopi di uno stesso elemento sono dovute a un diverso numero di neutroni, essendo il numero delle altre particelle che costituiscono il nucleo, i protoni, il medesimo. Sempre con riferimento al carbonio, abbiamo pertanto che i nuclei di tutti e tre gli isotopi contengono 6 protoni e, rispettivamente, 6, 7 e 8 neutroni.

I primi due isotopi del carbonio, designati ^{12}C e ^{13}C , sono stabili, laddove il ^{14}C è radioattivo e tende a decadere (trasformarsi) nell'isotopo stabile azoto, ^{14}N .

Il processo di decadimento (detto decadimento beta) interessante è:



schematizzato in figura 6.1. (**nota:** nella precedente reazione per il decadimento beta è stato ommesso, tra i prodotti, il neutrino elettronico...seppur importante per le sue molteplici implicazioni, il neutrino non gioca un ruolo fondamentale nel presente contesto archeometrico!).

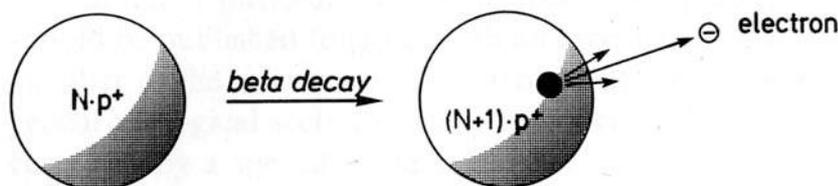


Figura 6.1: Schema del decadimento beta [Geyh1990].

Tutti e tre gli isotopi del carbonio si possono ritrovare:

Nella **biosfera** (i.e., il materiale organico che costituisce gli organismi viventi)

Nella **atmosfera** e nella **idrosfera** (in forma di CO_2 , CO e $[\text{CO}_3]^-$).

Nella **litosfera** (combinato in vari minerali carbonatici).

È stata valutata la seguente composizione isotopica per il carbonio in materiali contenenti molecole organiche:

^{12}C è il **98.89%**

^{13}C è il **1.11%**

^{14}C è il **$1.18 \times 10^{-10}\%$** !

Come mostra lo schema in figura 6.2, il ^{14}C si forma negli strati alti dell'atmosfera terrestre a seguito della interazione di neutroni (secondari, giacché prodotti dalle interazioni dei raggi cosmici con atomi e molecole dell'atmosfera) con atomi di azoto (N).

In forma, principalmente, di anidride carbonica (CO_2), il ^{14}C viene assorbito da idrosfera e biosfera.

Per quanto riguarda gli esseri viventi, sin quando i processi metabolici sono attivi, si viene a creare un equilibrio dinamico tra assorbimento ed emissione di ^{14}C . L'ipotesi formulata da Libby (premio Nobel per la Chimica nel 1960), che per primo propose nel 1947 il presente metodo di datazione, è che a una concentrazione costante di ^{14}C nell'atmosfera corrisponde una concentrazione altrettanto costante di carbonio negli organismi viventi pari a: **6×10^{10} atomi di ^{14}C per 1 g di C.**

Il suddetto numero di atomi ^{14}C è relativamente elevato, sebbene sia una minima frazione rispetto al numero totale (cioè di tutti e tre gli isotopi) di atomi contenuti in un grammo di carbonio, che è pari a circa 5×10^{22} !

Nel momento in cui l'interscambio con l'ambiente esterno viene a cessare (e.g., in caso di morte, carbonizzazione del legno, etc.) la concentrazione di ^{14}C diminuisce progressivamente a seguito del decadimento beta di cui sopra.

La concentrazione iniziale di ^{14}C si riduce della metà, per effetto del decadimento, in un tempo di 5730 +/- 40 anni (**tempo di dimezzamento**). Tale tempo è indipendente dalle condizioni ambientali, quali

temperatura, umidità, etc., e da questo punto di vista soddisfa le richieste per un efficace metodo di datazione. La assunta costanza della concentrazione di ^{14}C negli organismi viventi, discendente dalla costanza della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera, consente di fissare un tempo iniziale per la datazione.

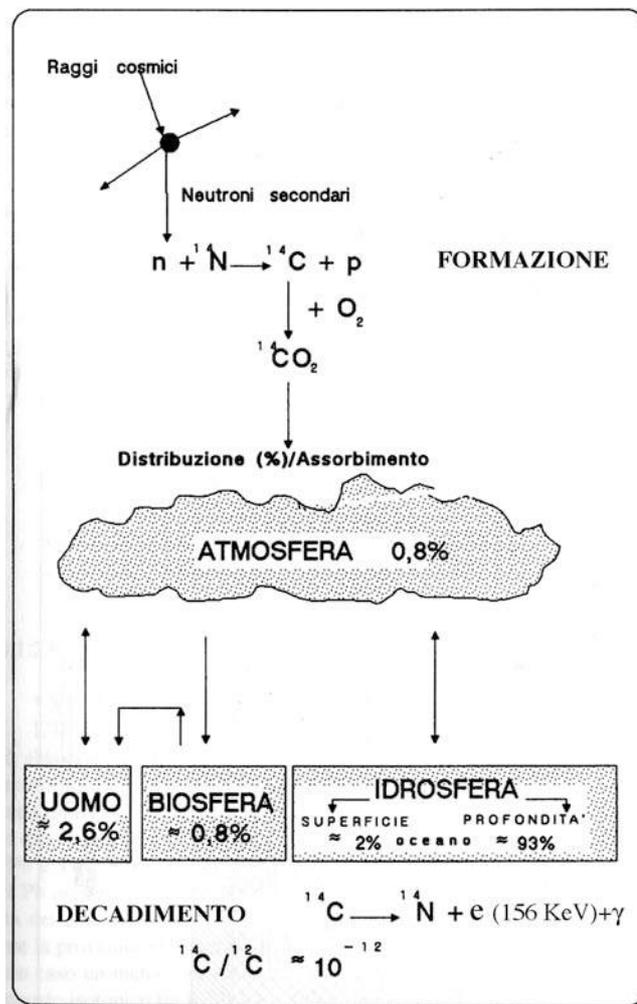


Figura 6.2: Ciclo di formazione e decadimento del ^{14}C (adattato da [Lorusso2001])

Note Importanti:

A questo punto va puntualizzato che la concentrazione di equilibrio di ^{14}C , che è anche il valore iniziale a partire dal quale si cominciano a valutare gli effetti del decadimento, non è affatto costante nel tempo. Vi sono infatti almeno tre fattori che ne hanno modificato il valore nel corso degli anni:

- il tasso di produzione di ^{14}C è influenzato a sua volta dal flusso di radiazione cosmica che investe gli strati alti dell'atmosfera. Il flusso di raggi cosmici dipende, tra le altre, da due grandezze sicuramente variabili nel tempo: l'attività solare e la intensità ed orientazione del campo magnetico terrestre.
- Lo scambio di anidride carbonica tra atmosfera e idrosfera (il maggiore serbatoio di tale sostanza) viene continuamente modulato dalla effettiva concentrazione che è presente in soluzione nella idrosfera stessa.

Effetti antropici, quali la combustione di petrolio e carbone fossile (Effetto Suess), immissione nell'atmosfera di isotopi radioattivi, a seguito di esplosioni termonucleari, incidenti a centrali nucleari, etc. . Gli effetti di questi fattori possono essere tenuti in conto, entro certi limiti, ma introducono ineliminabili indeterminazioni nelle stime temporali.

Nel grafico in figura 6.3 è mostrato l'andamento decrescente dalla concentrazione (attività relativa, "relativa" perchè il valore iniziale è normalizzato a 1 - vedi nota esplicativa) di ^{14}C (o di un qualunque altro isotopo radioattivo) in funzione del tempo (espresso in termini di intervalli di dimezzamento) (curva a).

Incidentalmente, nello stesso grafico sono mostrati gli andamenti sia della concentrazione dell'isotopo stabile prodotto dal decadimento, che chiaramente cresce con il tempo (curva b), sia del danno prodotto dall'irraggiamento interno, utilizzabile quale ulteriore metodo di datazione (curva c).

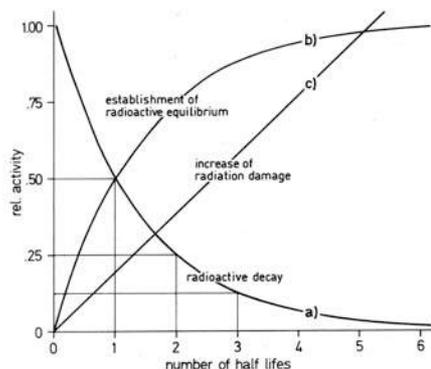


Figura 6.3: Andamenti temporali dei processi che possono essere impiegati per la datazione isotopica: a) Riduzione nella concentrazione dell'isotopo radioattivo (genitore); b) Aumento della concentrazione dell'isotopo prodotto del decadimento (figlio); c) Aumento del danneggiamento da irraggiamento interno, legato al decadimento di isotopi dai tempi di vita elevati.

Nota esplicativa: Nel grafico 6.3 è effettivamente riportata la *attività* relativa delle varie specie isotopiche. L'attività è la variazione rispetto al tempo della concentrazione degli isotopi. Si può assumere, certamente per i fenomeni in oggetto, che la attività di un isotopo sia proporzionale alla sua concentrazione: da questo punto di vista le curve a e b del grafico sono rappresentative anche di variazioni di concentrazione [Geyh1990]

Come specificato in precedenza, le tecniche di misurazione impiegate per la datazione al radiocarbonio sono essenzialmente di due tipi:

Riometriche

Spettrometriche.

Nel primo caso si utilizzano le radiazioni e le particelle prodotte dal decadimento beta del ^{14}C , cioè elettroni. Per la acquisizione di dati sperimentali significativi ci si deve confrontare col seguente problema: *la limitata attività del ^{14}C rende assai "sporadiche" anche le emissioni relative al suo decadimento.*

Basti pensare che in un grammo di carbonio, se recente (età < 100 anni), vi sono, come detto, 7×10^{10} atomi radioattivi di ^{14}C su un totale di 5×10^{22} , che producono 15 eventi di decadimento al minuto. La stessa massa di carbonio dopo 23000 anni, pari a 4 tempi di dimezzamento, dà luogo a meno di un decadimento al minuto, e addirittura meno di un segnale all'ora per tempi di 57300 anni (10 tempi di dimezzamento).

Pertanto le misure radiometriche richiedono tempi relativamente lunghi (anche vari giorni) e quantitativi di campione piuttosto elevati, in relazione anche alla vetustà del materiale e al suo contenuto di carbonio (vedi tabella 6.1).

Quantità indicative (consigliate e minime) di campione necessarie per analisi radiometriche al ^{14}C di vari materiali, in relazione al loro contenuto di carbonio totale.			
MATERIALE	Contenuto di C (wt%)	Quantità di campione: Consigliata - Minima (g)	
Carbone (secco)	50-90	3-6	0.05-1
Legno, torba, semi, tessuti (secchi).	10-50	6-50	0.002-0.025
Legno, torba (umidi)	2-10	30-150	0-01-0.125
Suolo	0.2-10	50-1500	0.02-1
Ossa, denti	1-5	60-300	0.02-0.3
Carbonati: conchiglie, coralli, travertino, speleotemi.	10	30	0.025
Acqua	0.01	50-200 lit	50-200ml

Tabella 6.1: Nota: le quantità minime riportate in tabella sono relative a determinazioni radiometriche eseguite con i cosiddetti *miniature counters*, che sono dei contatori di radiazioni adatti per microanalisi.

La situazione può essere entro certi limiti migliorata con delle procedure di preparazione del campione. Il materiale viene in genere trasformato in una fase gassosa ricca di carbonio, e.g., CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , etc., o in una fase liquida, quale benzene, miscelata con sostanze amplificatrici degli effetti del decadimento (cocktail di scintillazione). Se necessario, sono state messe a punto procedure, dette di *arricchimento isotopico*, con le quali è possibile aumentare la concentrazione del ^{14}C nel campione da analizzare: arricchimento per diffusione termica, arricchimento per fotodissociazione di molecole organiche contenenti ^{14}C .

Nonostante gli accorgimenti adottati i segnali ottenibili da materiali con età superiori a circa 50000 anni (corrispondenti a 8-9 tempi di dimezzamento) sono al limite della rivelabilità, sicché la suddetta è da considerarsi la massima età stimabile con la tecnica del radiocarbonio, essendo la minima dell'ordine di 100 anni.

Una svolta nelle tecniche di datazione isotopiche in generale, e in particolare di quelle basate sul ^{14}C , è stata determinata dall'uso di acceleratori (tipo tandem) come spettrometri di massa (figura 6.4).

Tale tecnica, detta spettrometria di massa con acceleratore (AMS) presenta i seguenti vantaggi:

- Riduzione della quantità di materiale da analizzare (tabella 6.2).
- Riduzione dei tempi di acquisizione (ordine dei minuti)
- Possibilità di impiegare la tecnica del radiocarbonio anche per manufatti ceramici e metallici contenenti minime quantità di carbone provenienti dai processi di cottura, estrazione, fusione etc.

La tecnica AMS è stata impiegata per la determinazione della concentrazione di altre specie isotopiche tra le quali di particolare interesse è quella dell'isotopo ^{41}Ca . La valutazione della frazione di tale isotopo in resti fossili umani ed animali, denti, ossa, etc. consente di estendere considerevolmente l'intervallo temporale, oltre quello accessibile con la tecnica del radiocarbonio. Infatti abbiamo, nel caso del radioisotopo del calcio, tempi di dimezzamento dell'ordine di 100000 anni.

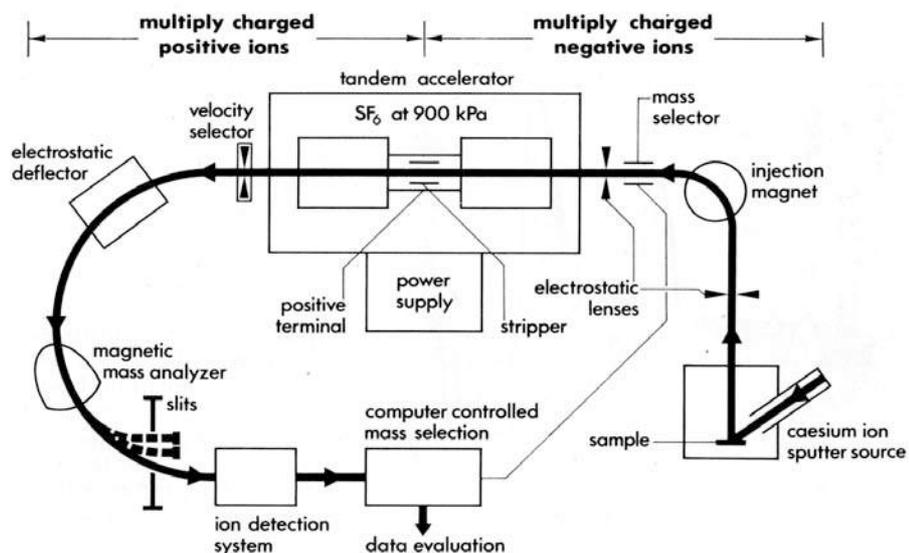


Figura 6.4: Schema di uno spettrometro di massa *basato* su un acceleratore tipo tandem (AMS).

Quantità indicative di campione necessarie per analisi AMS del ^{14}C	
FIBRE TESSILI	5-10 mg
CARBONE	0.5 mg
SEMI VEGETALI	0.15 mg
RESTI ALIMENTARI	1 mg
RESTI PIRE FUNER.	1 mg

Tabella 6.2

Infine, una notazione sulle convenzioni stabilite per la divulgazione delle date stimate per mezzo della datazione al radiocarbonio. Per rendere tali date indipendenti dall'anno di determinazione, si è stabilito di riferirle al 1950 d.C. e designarle con l'acronimo BP (Before Present). Così, ad esempio, il 2000 BP corrisponde al 50 a.C.

Composizione isotopica

Strettamente collegate ai metodi di datazione basati sulla stima delle concentrazioni isotopiche sono le analisi della composizione isotopica di materie prime al fine di determinarne la provenienza.

Sfruttando tecniche spettroscopiche, quale ad esempio la già discussa spettroscopia di massa (MS-figura 6.5), si possono misurare le concentrazioni di opportuni isotopi. Tali concentrazioni sono strettamente dipendenti dai fenomeni di formazione dei minerali e delle rocce nei quali gli isotopi sono contenuti, e sono pertanto caratteristiche di specifiche zone di estrazione di materie prime. Inoltre, in accordo con quanto appena affermato, va sottolineato che la misura di composizioni isotopiche di rocce e minerali è anche un ovvio strumento per una loro datazione.

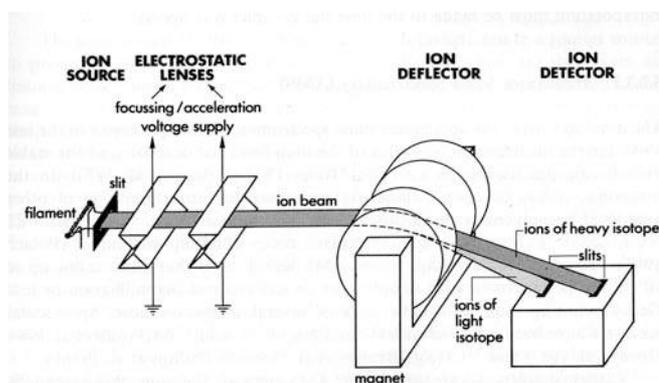


Figura 6.5: Principi della spettroscopia di massa (MS) applicata alla determinazione della composizione isotopica: lo spettrometro è in grado di discriminare tra diversi isotopi di uno stesso elemento.

Un esempio classico per illustrare la problematica riguarda la composizione isotopica delle impurezze riscontrate in monete greche in argento. Il piombo, che è un elemento tipicamente presente nell'argento come impurezza, ha quattro isotopi, dei quali sono riportate tra parentesi le abbondanze relative, ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb (22.1%) e ^{208}Pb (52.4%) .

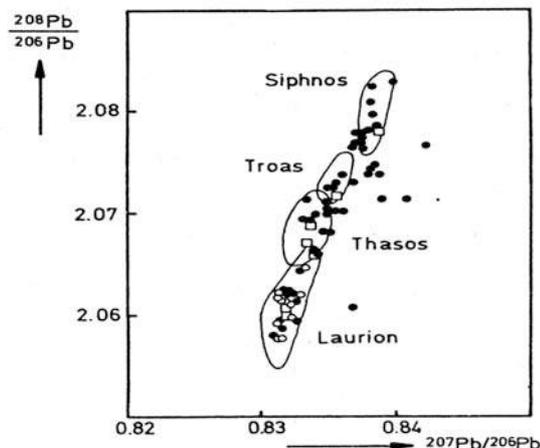


Figura 6.6: Confronto tra la composizione isotopica, relativa al piombo, di monete (punti) e miniere (contorni) di argento in Grecia [Leute1993]

Un'indagine sulla provenienza delle materie prime con le quali furono prodotte le monete di tre città: Egina, Atene e Corinto è stata eseguita confrontando i rapporti isotopici riscontrati nelle monete con quelli tipici di quattro miniere: Laurion, Thasos, Troas e Siphnos, individuate come possibili fonti delle materie prime (figura 6.6). Dai dati risulta un chiaro addensamento dei punti relativi alle monete ateniesi (cerchi vuoti) nella zona di composizione isotopica di pertinenza delle miniere di Laurion, laddove risulta piuttosto indeterminata la attribuzione delle miniere di provenienza dell'argento delle monete delle altre città (Egina - cerchi pieni; Corinto - quadrati).

Grazie alla notevole sensibilità delle tecniche AMS, indagini di composizione isotopica di elementi quali azoto, ossigeno, etc., contenuti in reperti organici (ossa, denti, tessuti, etc.) consentono di ottenere interessanti informazioni su: abitudini alimentari, fonti e zone di approvvigionamento del cibo, aspetti climatici ed ambientali.

Termoluminescenza (TL)

La datazione di manufatti ceramici, di selci riscaldate, in generale, di un reperto costituito da materiale *elettricamente isolante* che abbia subito un riscaldamento a temperature di almeno 400°C, può essere eseguita con il metodo della termoluminescenza. Ciò che infatti è possibile misurare con questo metodo è il tempo che intercorre tra un riscaldamento *antico* e uno che viene eseguito in modo controllato, in laboratorio, nel corso delle operazioni di misura (di termoluminescenza, appunto).

La energia trasmessa al materiale nel corso del riscaldamento antico (e.g., la cottura di un manufatto ceramico, la estrazione di un metallo che ha prodotto anche una certa scoria, la colata a cera persa, della quale si vanno ad esaminare le terre di cottura, cioè i residui dello stampo sia interno (soprattutto) sia esterno al prodotto metallico, etc.), evento del quale si vuole stimare la data, servì ad azzerare nel materiale tutti gli effetti determinati dalla sua esposizione a fonti di radiazioni.

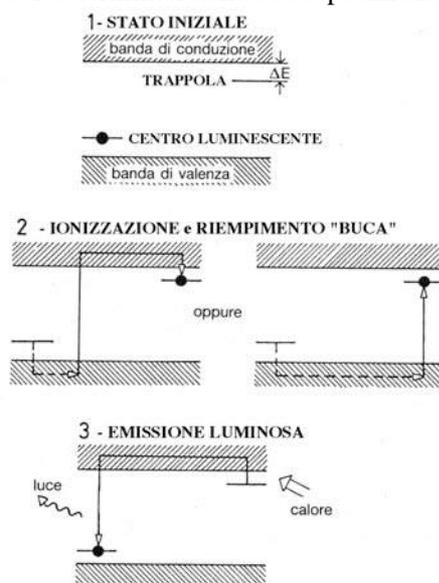


Figura 6.7: Meccanismi della termoluminescenza (adattato da [Leute1993]).

Tale riscaldamento ha di fatto prodotto nel materiale un ben preciso stato di riferimento (tempo zero). Successivamente, a partire da tale condizione, il materiale ha ripreso ad accumulare al suo interno difetti dovuti ad autoirraggiamento e ad irraggiamento da fonti esterne. L'ulteriore riscaldamento, eseguito in laboratorio, serve anch'esso a rimuovere i difetti dell'irraggiamento. La energia che viene emessa dal campione, in forma di radiazione luminosa, non viene persa, ma, opportunamente rivelata ed analizzata, consentirà di stimare la data del riscaldamento antico.

I difetti interessanti per questo tipo di datazione sono costituiti da elettroni "intrappolati" in livelli energetici discreti (*trappole*, appunto) presenti all'interno della *banda di energia proibita*, che separa la banda di *conduzione* (praticamente senza elettroni) da quella di *valenza* (completamente riempita da elettroni), come si può apprezzare nello schema riportato in figura 6.7. Va sottolineato che è proprio questa particolare configurazione delle bande elettroniche nei materiali isolanti che rende possibile i meccanismi di intrappolamento di cui si sta parlando. Nei metalli e, in generale, nei materiali che sono buoni conduttori di elettricità, le bande di valenza e di conduzione sono parzialmente sovrapposte, e non vi è nessuna zona (banda) di energia proibita con i relativi livelli trappola.

Nel corso della storia del materiale da datare un certo numero di elettroni viene intrappolato per effetto dell'irraggiamento dovuto a specie radioattive, quali uranio, torio, potassio, contenute al suo interno ovvero nel suolo o minerali dai quali è circondato. Possibili schemi di ionizzazione e intrappolamento sono mostrati in figura 6.7. Tali processi possono coinvolgere anche elettroni localizzati in cosiddetti *centri luminescenti* (anch'essi presenti all'interno della banda di energia proibita). Il numero di elettroni intrappolati dipende sia dal tipo di radiazione sia dalla dose di irraggiamento, a sua volta dipendente dal tempo di esposizione. Appare dunque chiaro che andando a contare il numero di elettroni intrappolati e attraverso la misura della relativa energia a seguito del loro ritorno nei centri luminescenti, si potrà risalire, tra l'altro, al tempo intercorso dal primo riscaldamento, quello che aveva prodotto l'azzeramento di tutti i precedenti difetti. In figura 6.8 è mostrato schematicamente un apparato per misure di termoluminescenza. È costituito da un piatto riscaldante, sul quale viene posto il campione da esaminare opportunamente preparato, e.g., macinato finemente.

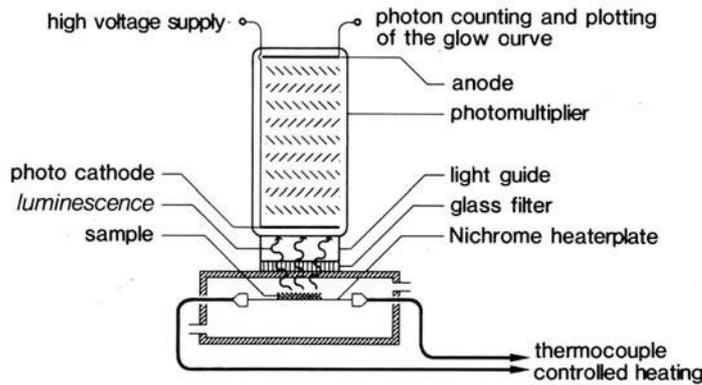


Figura 6.8: Schema di un apparato per le misure di termoluminescenza [Leute1993].

La radiazione emessa viene rivelata da un fotomoltiplicatore e, al variare della temperatura, si spera di ottenere uno spettro come quello riportato in figura 6.9 (curva 2). In realtà, alla datazione del campione incognito si perviene confrontandone la curva di termoluminescenza con quella di un campione di riferimento, artificialmente irraggiato, non prima di averne azzerato la difettosità (curva 1, fig. 6.9). Al fine di rendere l'irraggiamento artificiale il quanto più simile a quello naturale, informazioni sulle condizioni di radioattività presente nel punto di raccolta del reperto risultano assai importanti. Anche importanti sono informazioni circa eventuali misure, eseguite sul campione prima delle analisi di termoluminescenza, che potrebbero averne modificato in maniera sostanziale lo stato di difettosità. Esempio, da questo punto di vista, è la vicenda dei resti delle terre di cottura ritrovate all'interno dei bronzi di Riace. Le analisi di termoluminescenza condotte fornirono età della fusione assolutamente inattendibili, i.e., superiori ai 10000 anni, giacché i campioni da analizzare, contenuti nelle statue, furono prelevati dopo che i bronzi erano stati sottoposti a una estesa serie di indagini gammagrafiche.

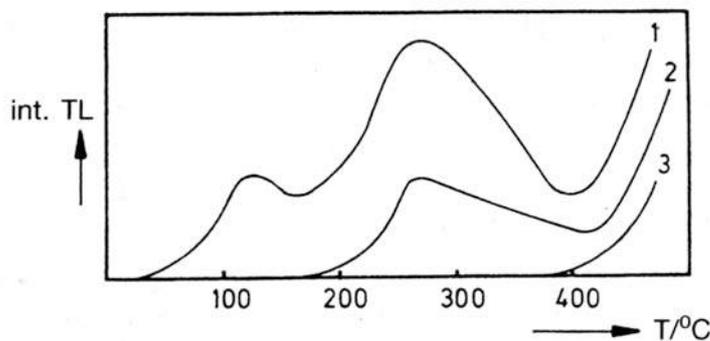


Figura 6.9: Intensità di termoluminescenza in funzione della temperatura di riscaldamento del campione [Leute1993].

- 1 curva ottenuta da campione irraggiato artificialmente in laboratorio
- 2 curva ottenuta dal campione da datare
- 3 curva di emissione termica.

La tipologia dei campioni databili per termoluminescenza comprende manufatti ceramici (cocci, mattoni, selce lavorata, etc.) che hanno subito un riscaldamento a temperature maggiori di 400°C, o fasi, quali quarzo, feldspati, zircone, etc, da essi estratti; minerali, suoli che hanno subito esposizione a fonti di calore; scorie estrattive e fusorie, lava, meteoriti, purché non costituite esclusivamente da metalli. Delle meteoriti si stimerà la data di atterraggio sul suolo terrestre, evento preceduto dal riscaldamento prodotto dall'incontro con gli strati alti dell'atmosfera. Anche i vetri, buoni isolati elettrici, sono in principio databili per termoluminescenza. In pratica però, la loro struttura amorfa fa sì che gli elettroni intrappolati possano essere "liberati" anche da altre fonti di energia, oltre a quella termica. In alcuni casi infatti è sufficiente l'energia della radiazione luminosa (luce visibile) a ridurre la occupazione dei livelli trappola: ciò si riflette ovviamente su una riduzione dell'età stimata dei campioni.

L'intervallo di datazione delle analisi per termoluminescenza va da un centinaio fino a una decina di migliaia di anni, o poco più. Tale limite è determinato dal numero massimo di livelli trappola presenti nel materiale da datare: il segnale di termoluminescenza risulterà costante una volta che tutti i livelli trappola sono occupati. La situazione è illustrata in figura 6.10, nella quale è mostrato l'andamento del segnale di termoluminescenza emesso da un materiale di interesse archeologico in funzione del tempo. Le analisi non richiedono quantità elevate di materiale, tipicamente inferiori al grammo. Peraltro, la campionatura, che comporta talvolta anche il prelievo di materiali di contorno al reperto da datare (e.g., terreno di giacitura), e le operazioni di preparazione dei campioni richiedono una estrema perizia ed accuratezza, giacché hanno una importanza decisiva sulla affidabilità e sulla indeterminazione dei risultati finali.

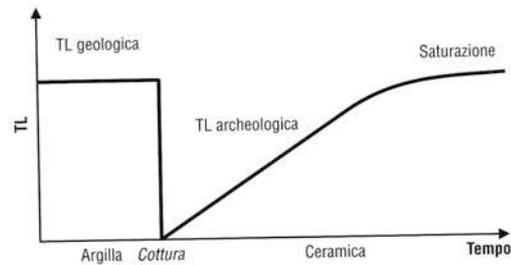


Figura 6.10: Evoluzione temporale del segnale di termoluminescenza emesso da un campione di interesse archeologico [Castellano2002].

Cenni alle Tecniche di Datazione - Domande di autovalutazione

- 1 La tecnica del radiocarbonio consente di stimare la età dello scheletro rinvenuto in una sepoltura medioevale?
- 2 ... e dell'uovo di un dinosauro?
- 3 Con la tecnica del radiocarbonio possono essere datati campioni inorganici quali leghe ferrose e malte aeree?
- 4 Dopo aver rivelato la presenza di tridimite, con opportune tecnica sperimentale (quale!?) si vorrebbe datare per termoluminescenza un campione ceramico: è possibile farlo in maniera attendibile?
- 5 Dopo aver eseguito una riparazione per saldatura, vengono estratte delle terre di cottura da una statua bronzea ai fini di una datazione per termoluminescenza: l'analisi fornirà un dato attendibile? Perché?

7 – Appendice Economica

Per concludere, una breve lista dei costi (puramente indicativi) di alcune delle tecniche illustrate. Tale lista viene presentata al fine di fornire indicazioni relativamente attendibili per una stima degli stanziamenti necessari per una ricerca archeometrica all'inizio del terzo millennio d.C. .

SEM- EDXS	200-400€/campione	XRD	150-300 €/campione
ICP, MS, EAS, XRF, etc	50-100 €/elmt	OM	100-200 €/campione
¹⁴C - AMS	500-1000 €/campione	DTA, TGA	150-250 €/campione
TEM	500-1000 €/campione	NAA, XRD, XRF, ND, etc.	"gratis" (Labs Intern.)

8 - Bibliografia

Qui di seguito sono elencati alcuni riferimenti bibliografici dai quali ho tratto informazioni e alcune immagini. Tali riferimenti sono interessanti per approfondire i diversi argomenti trattati nella presente raccolta di appunti. Colgo altresì l'occasione per sottolineare l'importanza di un adeguato inquadramento bibliografico della tematica da affrontare, anche per quanto concerne l'ambito delle ricerche archeometriche. Non di rado una approfondita ricerca bibliografica, resa oggi particolarmente agevole dai mezzi informatici e telematici, consente di risparmiare energie e, quindi, fondi di ricerca, sia perché consente di meglio individuare gli aspetti da approfondire sperimentalmente sia perché potrebbe rivelare che talune delle sperimentazioni programmate sono già state eseguite da altri!

- Anderson1980: J.C. Anderson, K.D. Leaver, J.M. Alexander, R.D. Rawlings, *Scienza dei Materiali*, Sansoni ed. (1980).
- Arnold1989: D.E. Arnold, *Ceramic Theory and Cultural Processes*, Cambridge University Press (1989)
- Ashby1998: M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering Materials*, 2nd Ed., vol.1 e 2., Butterworth (1998).
- Calogero1998: S. Calogero, *Mössbauer Spectroscopy and Archaeological Materials*, Italian Mössbauer School, Padua 1998 (<http://helios.unive.it/~termo/Mossbauer/SCUOLA.html>).
- Calogero2000: S. Calogero, *Before Striking Gold in Gold-ruby Glass*, Nature, vol.407, p.691 (2000).
- Castellano2002: *Elementi di Archeometria*, a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilia, Egea ed. (2002).
- Chimicarte2007: AA.VV., *Chimica per l'Arte*, Zanichelli (2007).
- Clark1988: K. Clark, *Manuale della Ceramica*, Zanichelli ed. (1988).
- Cook2003: A. C. Cook, J. Wadsworth, J.R. Southon, N.J. van der Merwe, *AMS Radiocarbon Dating of Rusty Iron*, Journ. of Archaeological Science, vol. 30, p. 95 (2003).
- Geyh1990: M. A. Geyh, H. Schleicher, *Absolute Age Determination*, Springer-Verlag (1990).
- Giardino2002: C. Giardino, *I Metalli nel Mondo Antico*, 3^a ed., Laterza (2002).
- Gilchrist1989: J.D. Gilchrist, *Extraction Metallurgy*, 3rd ed., Pergamon Press (1989).
- Giovanazzi2008: C. Giovanazzi, *Il legno: un materiale centrale nelle civiltà dell'uomo. Il Neolitico*, relazione di archeometria AA 2007-8. Università degli Studi di Trento.
- Gottardi1976: V. Gottardi, *Il Vetro*, Libreria Editrice Universitaria (1976).
- Gottardi1977: V. Gottardi, *I Ceramiche*, Libreria Editrice Universitaria (1977).
- Higgins1987: R.A. Higgins, *The Properties of Engineering Materials*, 1st ed., Hodder and Stoughton (1987).
- Hummel2004: R.E. Hummel, *Understanding Materials Science*, 2nd ed., Springer (2004).
- Leute1993: U. Leute, *Archeometria*, La Nuova Italia Scientifica (1993).
- Lorusso2001: S. Lorusso, B. Schippa, *Le metodologie scientifiche per lo studio dei beni culturali*, Pitagora ed., Bologna (2001).
- Mottana1988: A. Mottana, *Fondamenti di Mineralogia Geologica*, Zanichelli ed. (1988).
- Norton1974: F.H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2nd ed., Addison Wesley (1974).
- Renfrew1996: C. Renfrew, P. Bahn, *Archaeology*, 2nd ed., Thames and Hudson (1996).
- Rice1997: *The Prehistory & History of Ceramic Kilns*, P.M. Rice ed., vol. 7, Am. Cer. Soc., (1997).
- Senn2010: M. Senn, U. Gfeller, B. Guenette-Beck, P. Lienemann, A. Ulrich, *Tools to Qualify a Experiments with Bloomery Furnaces*, Archaeometry, vol.52, p.131-145 (2010).
- Tylecote1992: R.F. Tylecote, *A History of Metallurgy*, 2nd ed., The Institute of Materials (1992).
- Worrall1986: W.E. Worrall, *Clays and Ceramic Raw Materials*, 2nd ed., Elsevier Appl. Science (1986)