

Electrochemical behavior of archaeological arsenical bronzes according to the concentration of arsenic in the alloy|Comportamento elettrochimico di bronzi archeologici

*Original*

Electrochemical behavior of archaeological arsenical bronzes according to the concentration of arsenic in the alloy|Comportamento elettrochimico di bronzi archeologici arsenicali in funzione della concentrazione dell'arsenico in lega / Salanitro, A.; Ghiara, G.; Trasatti, S.; Moedlinger, M.. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - 113:10(2021), pp. 13-17.

*Availability:*

This version is available at: 11583/2985421 since: 2024-01-26T14:53:31Z

*Publisher:*

Associazione Italiana di Metallurgia- AIM

*Published*

DOI:

*Terms of use:*

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

*Publisher copyright*

(Article begins on next page)

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

A. Salanitro, G. Ghiara, S. Trasatti, M. Moedlinger

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

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

## INTRODUZIONE

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

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

**A. Salanitro, G. Ghiara, S. Trasatti**

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

**M. Moedlinger**

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

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

Lo scopo di questo lavoro è valutare come il comportamento elettrochimico di repliche di bronzi arsenicali varia in relazione alla concentrazione di arsenico in lega e all'ambiente di immersione. Le misure sono state condotte immergendo i campioni in soluzioni neutre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M) e aggressive ( $\text{NaCl}$  0.1 M). Tale caratterizzazione è avvenuta monitorando il potenziale di libera corrosione (OCP) ed effettuando polarizzazioni potenziodinamiche (PDP). I prodotti di corrosione sono stati successivamente caratterizzati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e analisi elementare (EDS).

## MATERIALI E METODI

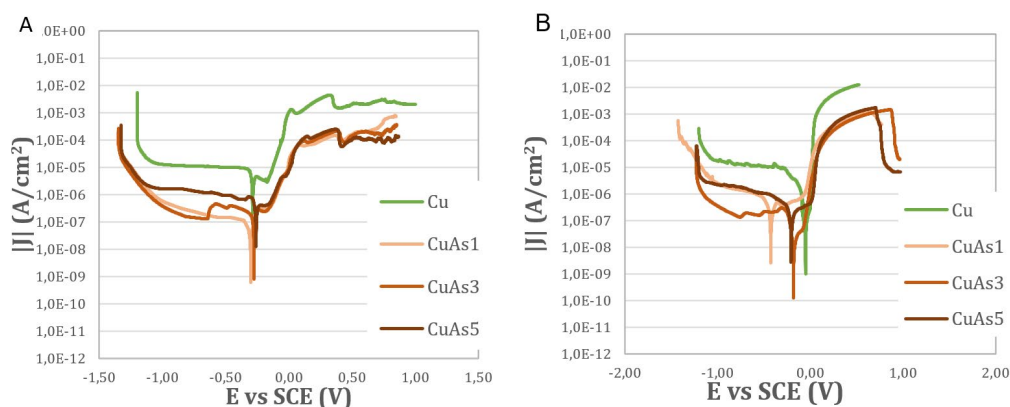
Le analisi sono state condotte su più repliche (esperimenti in triplicati) di tre leghe di bronzi arsenicali: CuAs-1, CuAs-3 e CuAs-5. Il numero a loro assegnato indica la percentuale in peso di arsenico. Sono state prodotte con l'ausilio di un forno elettrico con crogiolo di grafite, dopo una colata in stampo di ghisa ed un raffreddamento all'aria. Per evitare eterogeneità residue della soluzione solida sono state poi sottoposte a ricristallizzazione ad una T di  $550^\circ\text{C}$  per 2 giorni e successivamente temprate in acqua non agitata. Le leghe sono state dapprima sottoposte ad analisi metallografica seguendo la procedura di pulitura e lucidatura ASTM e03-11 e ad attacco chimico tramite  $\text{FeCl}_3$  per evidenziarne la microstruttura [7]. Successivamente sono state passate a carta a SiC a grana 1000 per uniformarne la rugosità. Le prove elettrochimiche sono state realizzate con la tipica configurazione a tre elettrodi con il seguente setup sperimentale: elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE), contro elettrodo in platino, elettrodo di lavoro (campione metalli-

co). Le misure di PDP sono state condotte dopo un monitoraggio dell'OCP fino a raggiungimento dell'equilibrio del sistema. La misura è stata effettuata a partire da  $-1.2$  V vs. OCP fino ad arrivare ad  $1$  V vs. OCP per entrambe le soluzioni. Le misure effettuate sulle repliche sono comparabili le une con le altre permettendo di fornire risultati utili a livello statistico. I prodotti di corrosione così ottenuti sono stati esaminati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e analisi elementare (EDS).

## RISULTATI

In figura 1 sono mostrate le curve di polarizzazione potenziodinamica registrate sui campioni più significativi. Un confronto tra le curve potenziodinamiche mostra che le curve anodiche sono molto simili tra loro e che la percentuale di arsenico nelle leghe sembra influenzare principalmente la parte catodica della curva. In entrambe le soluzioni, la reazione catodica che sostiene il processo di corrosione è la riduzione dell'ossigeno, come si evince dalla presenza di un ampio campo di potenziali ove la semireazione è sotto controllo diffusivo. Si nota per entrambe le condizioni operative un abbassamento delle correnti limite di diffusione dell'ossigeno in relazione alla presenza dell'arsenico. Per quanto riguarda la semireazione anodica, vi è un cambiamento della curva in relazione alla soluzione di analisi e in alcuni casi il fenomeno di trasporto di carica è seguito da una transizione attivo passiva e dalla rottura del film (transpassivazione).

Nel ramo anodico delle misure effettuate in  $0.1\text{M NaCl}$  (Fig.1A) per le leghe CuAs si evidenzia una piccola zona di passività nell'intervallo di potenziali da  $-0.27$  V a  $-0.18$  V. Essa è seguita da diversi picchi che possono essere associabili alle reazioni di ossidazione del rame in ossido rameoso (I) e in rameico (II).



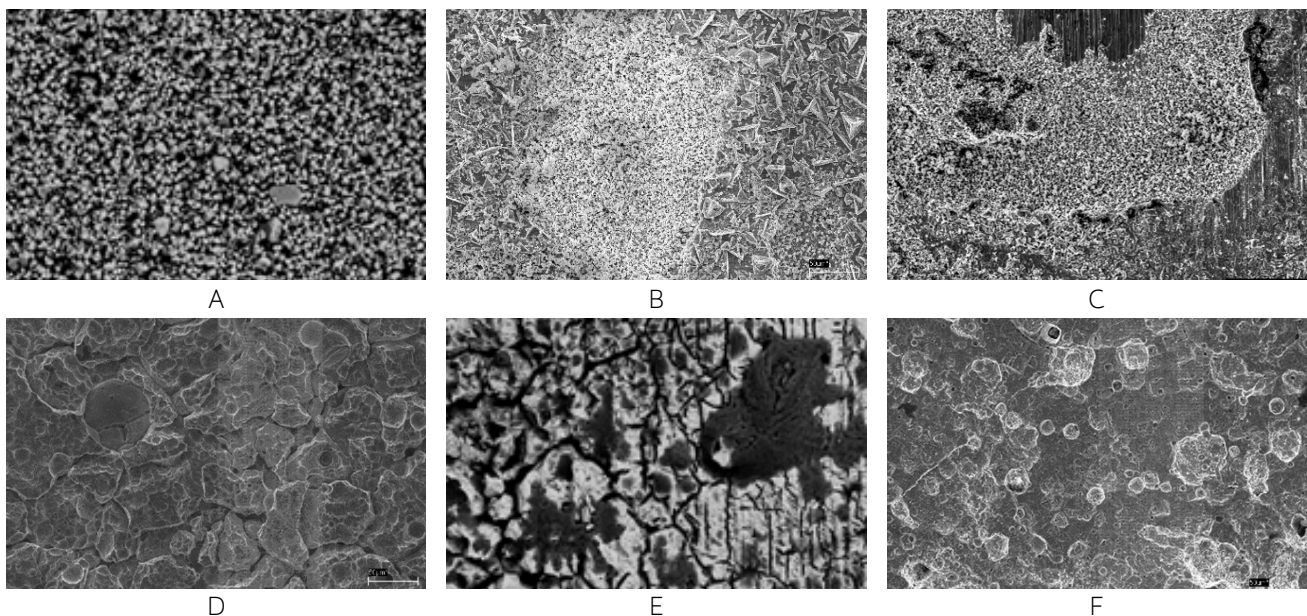
**Fig.1** - PDP delle diverse leghe nelle differenti soluzioni: A)  $0.1$  M  $\text{NaCl}$ ; B)  $0.1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / PDP of the diverse alloys in the different solutions: A)  $0.1$  M  $\text{NaCl}$ ; B)  $0.1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Ciò è confermato dalla curva anodica del rame elettrolitico che ha un andamento simile a quello delle leghe CuAs. Tra le tre leghe, la curva del CuAs-5 è quella che presenta correnti di passività più basse seguita da CuAs-1 e CuAs-3. Si ipotizza che queste zone di passivazione siano associate all'ossidazione dell'As nei suoi composti. Come per le misure in NaCl, in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig.1B) le leghe Cu-As presentano una zona di passività (CuAs-1, CuAs-3 e CuAs-5). Si osservano, inoltre, le due semireazioni anodiche di ossidazione del rame e dell'arsenico. Al contrario della condizione precedente, in questa soluzione è la lega CuAs-3 a presentare correnti di passivazione più basse, seguita in successione da CuAs-5 e CuAs-1.

Per valutare eventuali modifiche morfologiche e compo-

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

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



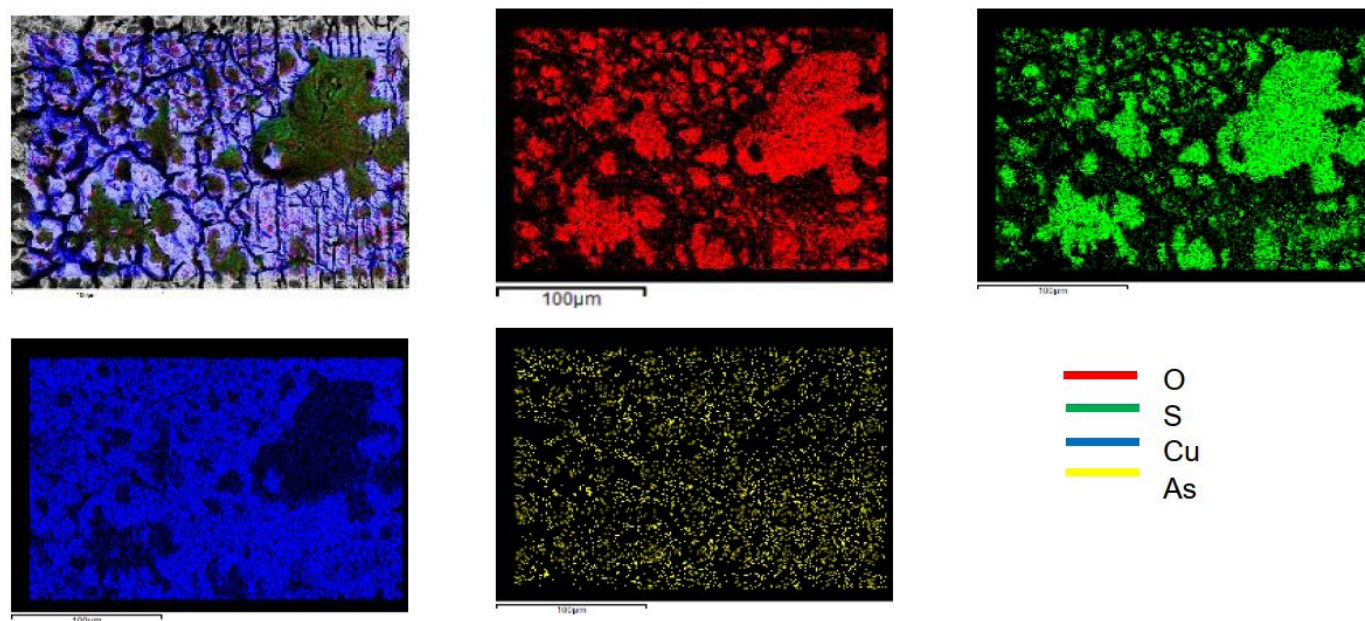
**Fig.2** - Micrografie SEM-SE dei campioni dopo polarizzazione: A) CuAs-1 0.1 M NaCl; B) CuAs-3 0.1 M NaCl; C) CuAs-5 0.1 M NaCl; D) CuAs-1 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; E) CuAs-3 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; F) CuAs-5 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - SEM / SE micrographs of samples after polarisation: : A) CuAs-1 0.1 M NaCl; B) CuAs-3 0.1 M NaCl; C) CuAs-5 0.1 M NaCl; D) CuAs-1 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; E) CuAs-3 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; F) CuAs-5 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nei campioni immersi in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  la morfologia evidenzia le caratteristiche microstrutturali della lega con una penetrazione che appare intergranulare (Fig. 2D, 2E, 2F). Inoltre, si notano cricche da cui emergono, in rare aree, prodotti di corrosione globulare. I prodotti di corrosione ricchi in S (probabilmente solfati di Cu), si distribuiscono maggiormente sulla superficie del campione. Si evidenziano, in corrispondenza di queste aree, percentuali significative di Na che possono essere legate ad un adsorbimento superficiale

del sale utilizzato per le misure elettrochimiche. Si rileva anche As, che potrebbe essere precipitato sotto forma di ossido globulare in corrispondenza di cavità e zone di erosione. La mappa elementare del campione CuAs-3 ha confermato la natura dei prodotti di corrosione meno cristallini. Lo S si distribuisce in corrispondenza dei precipitati microcristallini che si dispongono sopra lo strato di ossidazione compatto (Fig. 3). Le analisi EDS hanno rilevato una presenza marcata di Cu che porta a pensare alla formazione di ossidi e solfati.

In corrispondenza delle aree di agglomerati globulari si evidenzia la presenza di As e Cu, associabile a ossidi misti. Dai dati raccolti si può ipotizzare che in ambiente ricco di solfati il rame forma ossidi e solfati di rame. Essi sono probabil-

mente presenti anche nelle tre leghe. Inoltre, contrariamente ai campioni polarizzati in NaCl, la presenza di arsenico, e di conseguenza di suoi ossidi, è maggiore.



**Fig.3** - Micrografia SEM-BSE del campione CuAs-3 in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 1000X e distribuzione degli elementi considerati: ossigeno; zolfo; rame; arsenico / SEM-BSE micrograph of sample CuAs-3 in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 1000X and elements distribution: oxygen; sulphur; copper; arsenic.

## CONCLUSIONI

Le misure, condotte su repliche di bronzi arsenicali con diversa concentrazione in peso di arsenico (1%, 3% e 5%), hanno evidenziato come la presenza dell'elemento influenzi il comportamento della lega. Infatti, questo modifica sia la semireazione catodica, limitando l'apporto di ossigeno all'interfaccia metallo soluzione, sia quella anodica, evidenziando regioni di passività anche se limitate. Ciò in generale rende le leghe più resistenti alla corrosione rispetto al rame elettrolitico. Tuttavia, il grado di protezione non dipende unicamente dalla concentrazione dell'arsenico in lega. Si è infatti osservato come nei diversi ambienti di immersione il grado di protezione delle leghe vari non linearmente. Al fine di comprendere più in dettaglio questi risultati si procederà a effettuare nuove prove in entrambe le condizioni con campioni a concentrazione nota di As per confermare il trend ottenuto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Robbiola, L., Portier, R., A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system, *Journal of Cultural Heritage* 7(1) (2006) 1-12
- [2] Northover, P., *Properties and use of copper-arsenic alloys*, (1989), University of Oxford
- [3] Mödlinger, M., Kuijpers, M., Braekmans D., Berger, D., Quantitative comparisons of the color of CuAs, CuSn, CuNi, and CuSb alloys. *Journal of Archaeological Science* 88 (2017) 14-23
- [4] Mödlinger, M., Sabatini, B., A Re-evaluation of inverse segregation in prehistoric Cu-As objects, *Journal of Archaeological Science* 74 (2016) 60-74

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

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

**Abstract:** In this study, we aim to understand how arsenic concentration affects corrosion phenomena in archaeological copper alloys. Electrochemical analyses were performed in triplicate on three alloys, namely CuAs-1, CuAs-3, CuAs-5, based on the different weight percentages of arsenic in the alloy. The electrochemical results, compared with those of pure copper samples, indicate that the presence of arsenic leads to a substantial improvement of the corrosion behavior and the best alloy is the one with the highest arsenic concentration. These results are confirmed by spectroscopic analyses showing that a layer of mixed protective oxides of copper and arsenic is formed. The lower corrosion resistance of copper, on the other hand, was related to the presence of soluble salts on the surface.

**KEYWORDS:** ARCHAEOLOGICAL BRONZES, ARSENIC, PASSIVATION, PROTECTIVE OXIDES