

## 1. Abstract

La conoscenza e gli attuali metodi di analisi riguardo al fenomeno dell'annerimento dell'argento non garantiscono l'ottenimento di valutazioni misurabili del fenomeno stesso. Attualmente, tutti i test ufficiali non sono in grado di dimostrare con certezza cosa accade realmente e, in particolare, non riescono a fornire dei dati oggettivi. Infatti, questi test sono sempre eseguiti utilizzando un campione parallelo di riferimento e quindi forniscono solamente dati visibili ed empirici. Inoltre, si suppone che quando avviene un minimo cambiamento nelle condizioni del test, i risultati dello stesso vengono completamente distorti. Seguendo un metodo più scientifico questo saggio indagherà approfonditamente nella nostra conoscenza delle interazioni chimiche che provocano il fenomeno dell'annerimento dell'argento. Lo scopo è quello di ottenere dati più affidabili e ripetibili.

## 2. Introduzione

La gioielleria fa delle caratteristiche estetiche il suo scopo principale. Nel caso in cui queste vengano a mancare non ha nemmeno più senso parlare di gioielleria. La necessità di superfici lucide, brillanti e luccicanti ha fatto in modo che i metalli diventassero il materiale principalmente utilizzato per la produzione di questi oggetti. Tutti i metalli però sono sottoposti a fenomeni di corrosione che ne alterano il colore e la brillantezza. Se nel caso di leghe d'oro questo problema si manifesta in tempi relativamente lunghi ed è meno sentito, per quanto riguarda l'argento, invece, risulta essere un problema di prim'ordine anche a breve termine. Molto spesso infatti si ha una opacizzazione delle superfici anche prima che l'oggetto arrivi all'utente finale.

Nonostante si tratti di un problema così pressante, allo stato attuale non sembra esserci una conoscenza esaustiva del fenomeno nella sua interezza. Sono ben note le conseguenze, ma lo stesso non si può dire delle cause e dei meccanismi; manca inoltre una metodica adeguata, che permetta di valutare oggettivamente

e dare un'unità di misura agli effetti considerati.

Il presente lavoro ha come obiettivo quello di aggiungere qualche tassello che aiuti a decifrare il quadro complessivo del fenomeno.

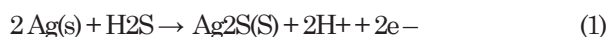
I fenomeni di corrosione subiti dalle superfici degli oggetti sono dovuti principalmente al loro contatto diretto con l'ambiente esterno, nel quale possono essere dispersi agenti chimici in grado di indurre reazioni ossido-riduttive sulla superficie del materiale. Queste reazioni sono quindi responsabili della formazione, sul metallo, di composti che ne modificano le caratteristiche ottiche di riflessione. Si è indagato prestando particolare attenzione ai fattori chimici e metallurgici che maggiormente giocano un ruolo fondamentale.

In bibliografia è possibile trovare svariati studi che descrivono il processo di annerimento dell'argento come risultato di una reazione chimica con agenti aggressivi come Zolfo (o suoi composti), Ossigeno, o Cloro in presenza di valori di umidità relativa abbastanza elevati. Nella realtà quotidiana tutti questi agenti chimici concorrono contemporaneamente all'aggressione dell'argento tramite un complesso insieme di reazioni. Nel nostro caso, sono state condotti separatamente test di solforazione, test di ossidazione ad elevata temperatura e test che esponevano i campioni a radiazione luminosa, previa messa a punto di adeguate metodiche per ciascuna di queste prove. Al contempo è sorta la necessità di effettuare una misura oggettiva dei risultati dei test succitati. Anche in questo caso, dunque è stato sviluppato un metodo che consentisse di perseguire tale scopo.

## 3. Reazioni chimiche tra Argento e Zolfo (e suoi composti)

Storicamente le reazioni di tarnish sono state identificate principalmente come reazioni tra Argento e Solfo. Queste avvengono a temperatura ambiente e sono correlate (anche se non in maniera univoca) a reazioni nelle quali l'agente aggressivo è l'ossigeno. In letteratura molti studi hanno dimostrato che il

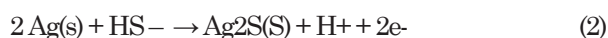
principale responsabile di questo fenomeno è lo zolfo, presente nell'atmosfera sotto forma di acido solfidrico. Molto semplicemente, la reazione dell'argento con lo zolfo, porta alla formazione di solfuro di argento secondo la reazione:



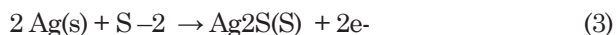
$$E = -0,03 - 0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log P(\text{H}_2\text{S})$$

Il prodotto della reazione si presenta come uno strato superficiale molto compatto di colore tipicamente giallognolo-bruno.

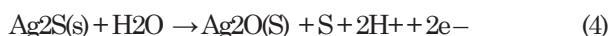
In realtà, essendo l'acido solfidrico un acido debole ( $K_{a1} = 2.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{a2} = 1.6 \cdot 10^{-14}$ ), può essere presente nell'atmosfera sotto forma dissociata e quindi, alla reazione vista precedentemente, devono essere aggiunte le seguenti reazioni:



$$E = -0,27 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a(\text{HS}^-)$$



$$E = -0,68 - 0,0295 \log a(\text{S}^{2-})$$



$$E = 1,38 - 0,059 \text{ pH}$$

Come si può osservare dalle equazioni per il calcolo dei potenziali E, le reazioni possono essere favorite da opportune variazioni del pH oltre che da variazioni di temperatura che agiscono direttamente sui parametri termodinamici e sulla concentrazioni dei reagenti [1, 2]. Inoltre, come riportato nella reazione (4), la presenza di acqua può indurre una ulteriore reazione dell'argento con formazione di  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

La presenza di umidità, e quindi un sottile strato di acqua fisisorbito sulla superficie degli oggetti, può promuovere il verificarsi di fenomeni di tarnish legati alla presenza di zolfo in quanto può indurre la formazione di micro-celle elettrolitiche, nelle quali si possono avere particolari condizioni termodinamiche che determinano un forte aumento delle velocità di reazione. Inoltre, occorre tenere presente anche che l'acido solfidrico possiede una discreta solubilità in acqua e quindi la concentrazione in atmosfera di questo acido può essere sostanzialmente differente da quella che realmente è a contatto, attraverso il film di acqua, con la superficie del metallo. La variazione dell'umidità relativa sembra non avere un'apprezzabile effetto sulla velocità media di formazione del film di solfuro d'argento; comunque, la probabile funzione dell'umidità è quella di fornire un mezzo preferenziale per la trasformazione dell'acido solfidrico in solfuro e di garantire la presenza e la mobilità di questi reagenti sulla superficie degli oggetti [3].

Come detto, lo zolfo (vapore di solfuri) è l'agente di

tarnishing più significativo presente nell'atmosfera terrestre. Lo zolfo è però presente anche in composti quali i tioli, i marcapiani, i solfati, i solfiti e i disolfiti organici, presenti nell'ambiente come risultato dei processi naturali e delle attività antropogeniche, quindi particolarmente presenti in realtà urbane ed industriali.

In conclusione, la sola presenza di inquinanti nell'aria non è sufficiente ad innescare la reazione. Sono infatti necessari altri fattori determinanti quali umidità e temperatura. In particolare, in assenza di umidità e a basse temperature non si presenta annerimento. Il velo di acqua dello spessore di pochi strati atomici che viene adsorbito sulla superficie del metallo ha il ruolo di favorire la cinetica di reazione, agendo come interfaccia di scambio preferenziale per i reagenti che partecipano al processo di corrosione. Infatti, una reazione che avviene in ambiente acquoso presenta una energia di attivazione minore rispetto alla stessa reazione in ambiente gassoso. Anche la presenza dell'ossigeno contribuisce ad accelerare la reazione, così come la temperatura ne favorisce la cinetica.

Il fenomeno di tarnish si presenta quindi come un processo a equilibri multipli, cioè composto da svariate reazioni chimiche concomitanti, che interessa diversi agenti corrosivi, non tutti ben conosciuti. Questo fenomeno è fortemente legato all'ambiente esterno e quindi l'entità della variazione di colore degli oggetti d'argento e la velocità di formazione del film di tarnish dovranno essere analizzate in relazione all'ambiente nel quale viene osservato il fenomeno.

## 4. Valutazione del fenomeno

Come visto nel paragrafo precedente, il fenomeno di tarnish è favorito dalla presenza nell'atmosfera di zolfo o zolfo-composti e dipende da parametri ambientali quali l'umidità relativa e la temperatura. Il fenomeno si presenta come una variazione (viraggio) della colorazione dell'oggetto dovuta alla formazione di composti a base di argento sulla superficie. A livello fisico, la formazione di questi composti porta ad una variazione della costante dielettrica originale della superficie del materiale; questa costante, legata alle caratteristiche chimico-strutturali del materiale, regola la propagazione della radiazione luminosa nel mezzo. In altre parole, la formazione del film di tarnish modifica il rapporto tra la riflettanza e la trasmittanza della radiazione elettromagnetica che incide sul materiale stesso, quindi questa variazione viene percepita dall'occhio umano come una variazione di colore dell'oggetto.

In passato, per quantificare i fenomeni di tarnish sugli oggetti d'argento sono state messe a punto numerose tipologie di test basati sull'utilizzo di composti zolfo-derivati come acido solfidrico, solfuro di sodio e tioacetammide ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ). Gli oggetti messi a contatto con soluzioni, o vapori, contenenti

questi composti mostravano un evidente viraggio di colore nell'arco di un breve periodo di tempo; queste tipologie di test sono state definite quindi come prove accelerate.

Anche il Nostro Laboratorio Ricerca ha adottato questa tipologia di prove per valutare la resistenza al tarnish di una lega d'argento. Queste prove sono nate con scopi diversi dalle necessità della gioielleria. Si tratta di test estremamente aggressivi, che in un lasso di tempo molto breve comportano viraggi di colore totalmente inaccettabili per un monile. Infatti nel nostro caso, già un colore giallognolo è da considerarsi sufficiente per scartare l'oggetto. Da qui è sorta la necessità di mettere a punto un metodo che presentasse una miglior sensibilità durante le fasi iniziali dell'aggressione, ovvero a viraggi minimi di colore delle superfici. Durante questo test di solforazione (da considerarsi in ogni caso accelerato) si rilevava visivamente lo stato delle superfici, per registrare ad intervalli di tempo prestabiliti e regolari, le variazioni di colore in conseguenza dell'effetto tarnishing. Il test quindi non dava informazioni dirette sulla reale resistenza in vita dei campioni ma piuttosto, i risultati erano utilizzati soltanto come comparazione diretta con un materiale di riferimento generalmente costituito da una lega Ag 92,5% - Cu 7,5%. La prova veniva interrotta quando anche il campione più resistente iniziava a variare il proprio colore.

Di seguito si riporta la metodica messa a punto partendo dalla EN ISO4538: metallic coatings – Thioacetamide corrosion test (TAA test).

La camera di reazione consiste in un essiccatore di vetro trasparente munito di coperchio a tenuta stagna con una capacità di 11 litri. Vengono testate medaglie rotonde del diametro di 28 mm. All'interno della camera di reazione è prodotta un'atmosfera altamente reattiva miscelando 20 ml di Solfuro di Ammonio al 20% in 120 ml di acqua demineralizzata. Si utilizza un tensioattivo non ionico (Sodio Lauril). Si depositano sul fondo dell'essiccatore 60 ml della soluzione preparata. Si posiziona, sempre sul fondo dell'essiccatore una piastra di porcellana forata del diametro di 240 mm (attraverso i fori passano i vapori prodotti dalla soluzione). Si deve evitare che essa tocchi direttamente la soluzione. Si posiziona un vetro da orologio del diametro di 200 mm al centro della piastra forata ed infine il cestello porta campioni. Si chiude l'essiccatore con il coperchio, mantenendo costante la temperatura a  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . Si devono osservare i campioni ed annotare i cambiamenti di colore ogni 10 minuti. Il test ha una durata totale di 40 minuti. Deve essere individuato in modo preciso il punto di viraggio di ogni campione e l'evolversi dello stato di aggressione. Durante il test, la camera può essere aperta, ma solo per un tempo minimo che serve ad osservare accuratamente i campioni. Al termine del periodo di prova, i campioni vengono estratti dalla camera, lavati con acqua demineralizzata ed asciugati con un getto d'aria per bloccare l'avanzamento della reazione. Per

evitare di influenzare la prova, inoltre, si dovrebbe aver cura di non toccare mai i campioni con le mani, bensì di toccarli solo con delle pinze pulite. È da sottolineare che questa metodica non consente però di mantenere costante l'umidità relativa ed il livello di solfuri all'interno della camera per tutta la durata dei test. Questi parametri, infatti, tendono alla saturazione dopo circa 40 minuti dalla chiusura della camera. La temperatura alla quale avviene questo test accelerato è quella di laboratorio, la quale, si può ritenere costante per tutta la durata del test e pari a circa  $25^\circ\text{C}$ .

Seguendo quanto descritto sopra si riportava il colore dei vari campioni a diversi tempi dall'inizio della prova (ad esempio colore giallo paglierino oppure giallo intenso oppure marrone ecc...) in modo da paragonare attraverso la variazione di colore la resistenza al tarnish. Dopo svariate prove si è capito che l'utilizzo di questa metodica per caratterizzare il comportamento dei campioni sottoposti a questo test è di carattere soggettivo ed influenzata ampiamente dalla variabile umana.

Vista la complessità del fenomeno una valutazione visiva, e quindi soggettiva, del tarnish potrebbe portare a delle conclusioni errate. L'occhio umano non è inoltre sensibile a piccole variazioni di colore e di luminosità, nonché, riesce a percepire solo una parte limitata dell'intera banda spettrale. Inoltre, la valutazione visiva è influenzata da molteplici fattori esterni che possono andare da variazioni di luminosità ambientale fino ad arrivare alla competenza ed alla sensibilità della percezione visiva dell'operatore.

Pertanto, l'utilizzo di questo metodo senza la possibilità di misurazioni effettive, oggettive e riproducibili del fenomeno, comportava l'ottenimento di risultati aleatori, variabili o quantomeno non completamente affidabili.

È stata dunque una reazione naturale quella di voler trovare un metodo scientifico che permettesse di valutare precisamente il fenomeno di tarnish. Per questo motivo si è reso necessario l'utilizzo di uno strumento scientifico sensibile a piccole variazioni di colore. Lo strumento, utilizzato nelle prove descritte in seguito per la caratterizzazione della variazione di colore, è uno spettrofotometro da laboratorio. Esso, consente di convertire lo spettro di riflettanza (da 360nm a 780nm) nelle coordinate colorimetriche CIELab con una risoluzione pari allo 0,01% della riflettanza. L'analisi della variazione di colore, dovute ai fenomeni di tarnish, avviene quindi quantificando le variazioni delle coordinate colorimetriche  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , calcolate dalla acquisizione diretta dello spettro ottico di riflettanza [2].

Sono state eseguite 3 serie di test per valutare le ripetibilità dei risultati e quindi l'efficacia dell'utilizzo di uno spettrofotometro in un test di questo tipo.

I campioni preparati sono delle medaglie del diametro di 28 mm con la composizione riportata in Tabella 1.

Sample	Ag (‰)	Cu (‰)	Zn (‰)	Si (‰)	Altri (‰)
1	930	70	-	-	-
2	1000	-	-	-	-
3*	930	70	-	-	-
4	930	43	10	2	15

\*Lega Rame - Argento 930‰ con deposito superficiale di argento ottenuto da processi galvanici

Tabella 1 - Composizioni delle leghe analizzate espresse in millesimi (‰).

I vari campioni sono stati preparati, da elementi puri, attraverso fusione in staffa ad una temperatura di 1000°C. Per garantire una omogeneità elevata del materiale è stata condotta precedentemente una prefusione alla quale è seguita una laminazione e tranciatura in piccoli pezzi.

Dopo la seconda fusione la lama ha subito una deformazione plastica pari al 68% della sezione di partenza (da 8mm a 2,5 mm) e una tranciatura delle medaglie seguita da una ricottura (700°C per 20 minuti) prima di passare alla lucidatura dei pezzi.

Allo scopo di garantire la massima omogeneità superficiale tra i vari campioni, si è deciso di eseguire una lucidatura meccanica attraverso una lappatrice. Infatti, la lucidatura a mano non garantisce la stessa rifinitura superficiale per tutti i campioni è questo può influire drammaticamente sul risultato del test.

I campioni opportunamente risciacquati con acqua demineralizzata ed asciugati, dopo una prima lettura al colorimetro, sono stati introdotti nella camera di reazione (essiccatore) nella quale è stata posta la soluzione diluita di solfuro di ammonio. Ad intervalli prestabiliti (10, 20, 30 o 40 minuti) i campioni sono stati estratti dalla camera per consentire l'analisi colorimetrica. In questo modo è stato possibile ottenere diversi set di coordinate colorimetriche per diversi istanti del test. Le coordinate colorimetriche misurate durante il test sono state riferite ai valori iniziali misurati per ciascun campione sottoposto alla prova, in modo da calcolarne la variazione.

La scelta di inserire contemporaneamente i 4 campioni di differente composizione (riportati in Tabella 1) nella camera di reazione e di estrarli tutti allo stesso tempo è stata fatta per diminuire il più possibile le perturbazioni all'interno della camera stessa.

In particolare si è inteso:

- mantenere il più costante possibile il sistema superficie-reagente adsorbito;
- eliminare i "tempi morti" legati al fenomeno di chemisorbimento superficiale;
- ottenere un andamento che simula maggiormente la cinetica reale della reazione di tarnish.

Nel grafico di Figura 1, 2 e 4 sono riportati, in valore assoluto, gli andamenti delle variazioni delle coordinate  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  e della luminosità  $\Delta L^*$ .

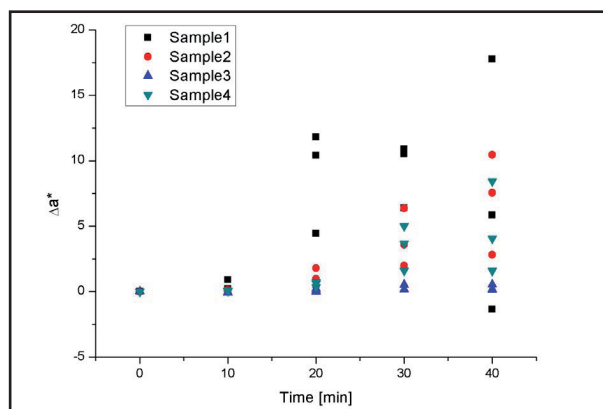


Figura 1 - Valori  $\Delta a^*$  rilevati nel test di solfurazione

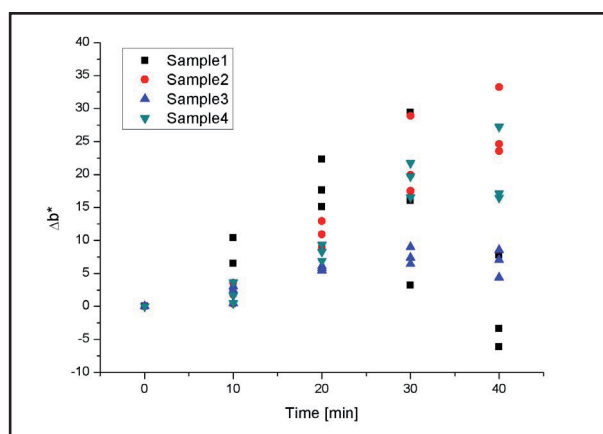


Figura 2 - Valori  $\Delta b^*$  rilevati nel test di solfurazione

I valori di  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  mostrano un andamento crescente fin quasi alla fine del test, ma negli ultimi minuti sembra che essi subiscano una regressione. In realtà si tratta di un effetto derivante dalla teoria su cui è costruito lo spazio colorimetrico. Ciascuna delle due coordinate ( $a^*$  e  $b^*$ ) rappresentano in realtà due colori: rispettivamente verde e rosso per la coordinata  $a^*$ , blu e giallo per la  $b^*$  (vedi Figura 3). Un aumento, ad esempio della coordinata  $b^*$  rappresenta un viraggio del colore verso il giallo, mentre una diminuzione rappresenta un viraggio verso il blu. Ecco dunque che nelle prime fasi del test, quando i campioni iniziano ad ingiallire si nota un marcato aumento della coordinata  $b^*$ , contemporaneamente, però anche  $a^*$  aumenta leggermente dando una colorazione che con l'andar del tempo tenderà al rossastro. L'ultimo stadio consiste, infine, in un viraggio verso il blu. Ecco dunque che analizzando gli andamenti di  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  sia normale vedere una diminuzione di questi parametri, nonostante invece la reazione continui a progredire.



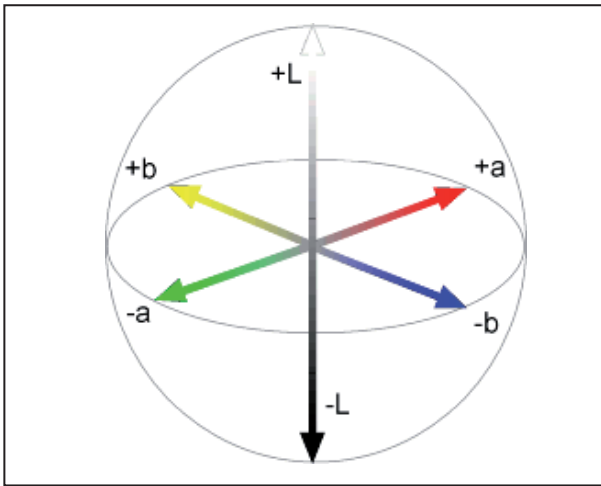


Figura3 – Vista dello spazio colorimetrico definito dalle coordinate L\*, a\* e b\*

Un parametro che mostra un trend monotono durante tutto l'andamento del test è  $\Delta L^*$ . Esso rappresenta la variazione della luminosità, ovvero, della quantità di luce riflessa dai campioni. Ad una variazione di colore è infatti associata una continua opacizzazione delle superfici, come peraltro si può osservare in Figura 4.

Uno degli intenti di questo lavoro era quello di riuscire a correlare l'andamento generale della reazione con un parametro unico che quantificasse la variazione spettrale del campione nel suo complesso. Anche se  $\Delta L^*$  ha un trend che potrebbe essere riconducibile direttamente al fenomeno fisico, esso non tiene conto però del cambiamento del colore sul piano  $a^* b^*$ . È inoltre da sottolineare come la dispersione dei dati aumenti con l'aumentare del tempo di esposizione dei campioni all'ambiente aggressivo. Questo può essere spiegato dal fatto che una volta che la prima patina giallognola ha ricoperto uniformemente i campioni, la reazione procede in maniera più disomogenea. Sulla superficie dei campioni infatti iniziano a formarsi macchie di colore più scuro, che tendono ad accrescere sino a ricoprire nuovamente la superficie. Questo è evidente soprattutto nel caso di Sample1, ovvero il campione con la più spiccata tendenza a formare macchie superficiali. Come si può notare dalle Figure 1, 2, 4,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  sono i parametri maggiormente interessati da questa dispersione, mentre  $\Delta L^*$  ne risente meno, visto che esso è correlato alla quantità di luce riflessa. Questo aspetto, oltre alla comodità di un parametro unico, ci ha indirizzato verso l'utilizzo di  $\Delta E$  come termine di paragone. La sua definizione matematica è la seguente:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^* )^2 + \Delta a^* )^2 + \Delta b^* )^2} \quad (5)$$

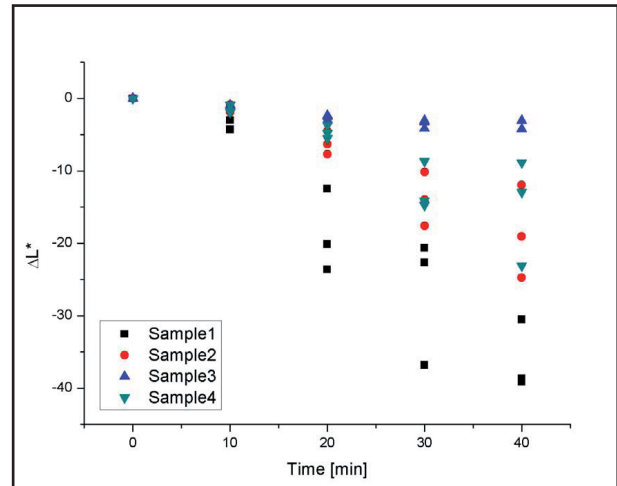


Figura 4 - Valori  $\Delta L^*$  rilevati nel test di solfurazione

In termini pratici  $\Delta E$  rappresenta la lunghezza del vettore spostamento colorimetrico (nello spazio colore). Il suo aumento è direttamente contemporaneamente correlato con la variazione di colore e di luminosità del campione. Di conseguenza, maggiore sarà il suo valore, maggiore sarà anche la reazione del campione con l'ambiente esterno. Inoltre, esso presenta una dispersione dei dati per tempi lunghi sicuramente inferiore rispetto a quella riscontrata per  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  (vedi Figura 5).

In fase di analisi dei dati si era pensato anche di poter utilizzare le curve spettrali ottenute dal colorimetro come ulteriore fonte di informazioni per quantificare il fenomeno di tarnish. La variazione delle curve di riflettanza interessa però tutto lo spettro ottico analizzato e quindi risulta difficile correlare la crescita del film di tarnish con una sola lunghezza d'onda spettrale. Lo studio di queste curve quindi non aggiunge maggiori dettagli a quelli già forniti dall'analisi delle coordinate colorimetriche e pertanto se ne riporta un solo esempio relativo al Sample4 per completezza di informazione (vedi Figura 6).

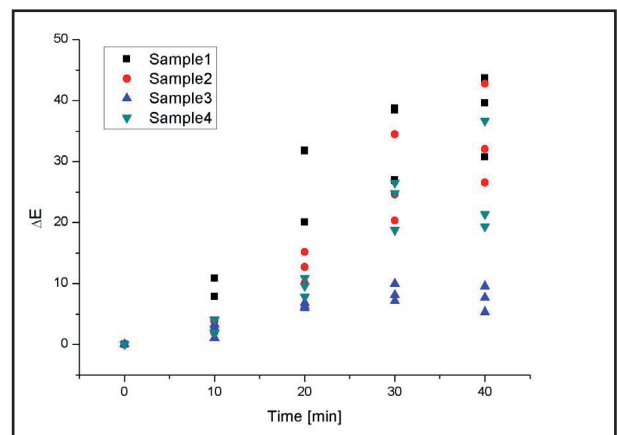


Figura 5 – Valori  $\Delta E$  rilevati nel test di solfurazione

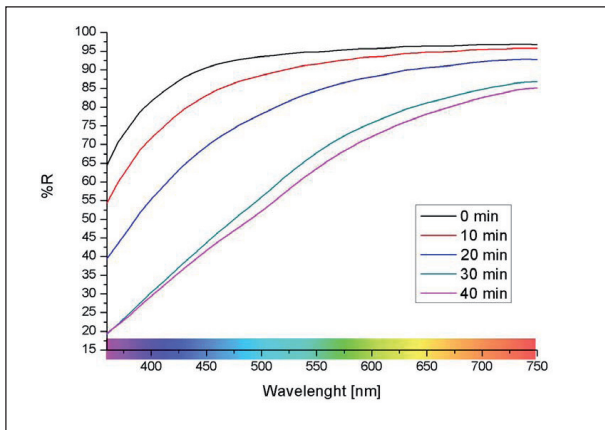


Figura 6 – Curve spettrali relative a Sample4 per il test di solfurazione

## 5. Fenomeni di danneggiamento indotti dalla radiazione luminosa

Lo spunto per questa parte del lavoro è stato fornito da avvenimenti derivanti direttamente dalla pratica odierna. È un fenomeno abbastanza comune che pezzi in lega di argento, che normalmente presentano tempi di viraggio del colore elevati, una volta posti in una vetrina di un negozio, subiscano fenomeni di corrosione decisamente evidenti anche nell'arco di qualche giorno.

La luce può essere una significativa causa di danneggiamento per diverse tipologie di materiali. Questo processo può degradare le proprietà fisiche ed estetiche del substrato portando ad una perdita di lucentezza o ad una variazione del colore degli oggetti stessi.

È possibile suddividere lo spettro elettromagnetico in luce ultravioletta (UV), luce visibile (Vis) e infrarosso (IR). Le radiazioni infrarosse cadono ad una lunghezza d'onda maggiore di 760nm, mentre la luce ultravioletta ad una lunghezza d'onda minore di 400nm. Nell'intervallo definito da queste due tipologie di radiazioni, si trova la luce visibile percepibile dall'occhio umano.

Per capire come la radiazione elettromagnetica, incidente sulle varie tipologie di substrati, possa provocare fenomeni di foto-degradazione occorrerebbe prendere in considerazione la teoria quantistica e concetti approfonditi di chimica. Brevemente, si può spiegare il fenomeno dicendo che la radiazione incidente, se assorbita dal materiale, può indurre (con opportune limitazioni, governate da precise regole di selezione) transizioni tra i diversi livelli elettronici degli atomi o delle molecole costituenti il materiale. Queste transizioni interessano, nel caso delle radiazioni UV-Vis, soprattutto gli orbitali molecolari di sostanze insature o aromatiche, o atomi con doppietti elettronici disponibili. Radiazioni luminose di energia maggiore (UV) possono inoltre provocare la scissioni dei legami chimici all'interno delle molecole stesse in quanto l'energia associata a questo tipo di onde elettromagnetiche è dell'ordine dell'energia

posseduta dal legame chimico stesso. Invece, le radiazioni con lunghezze d'onda che cadono all'interno dello spettro visibile comportano generalmente il passaggio di elettroni da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato, cioè in pratica una ridistribuzione della popolazione elettronica tra i vari livelli energetici degli atomi o delle molecole costituenti il materiale.

L'assorbimento di radiazioni IR, caratterizzate dall'aver un contenuto energetico minore rispetto alle radiazioni Vis, causano invece transizioni tra gli stati vibrazionali delle molecole portando a fenomeni di stretching e di bending dei legami chimici. Si ricorda che lo spettro infrarosso di una molecola dipende da due fattori, che sono la massa degli atomi legati e la rigidità del legame, ed è caratteristico del singolo composto chimico. L'aumento di energia vibrazionale delle molecole indotto dall'assorbimento di radiazioni infrarosse, porta inoltre all'aumento della temperatura del sistema stesso.

Questa breve ma necessaria spiegazione serve per fare intuire al lettore come la radiazione luminosa assorbita da un materiale possa indurre variazioni energetiche degli atomi o molecole che costituiscono il materiale stesso in forme e modi che sono funzione della energia associata alla radiazione elettromagnetica. L'assorbimento di una determinata radiazione luminosa è strettamente correlato alla struttura chimica del materiale e può quindi favorire, attraverso l'assorbimento di energia, il verificarsi di determinate reazioni chimiche e portare quindi delle modificazioni chimico-fisiche della struttura del materiale, visibili a livello macroscopico. Più l'energia del fotone assorbito è grande (radiazioni UV) maggiore è la probabilità di avere transizioni elettroniche associate alla rottura del legame chimico. Questo avviene anche con radiazioni che cadono nello spettro infrarosso, ma con un meccanismo diverso, in quanto l'aumento di temperatura associato all'assorbimento delle radiazioni IR comporta una diminuzione dell'energia di attivazione delle reazioni chimiche (degradazione termica). Detto questo è possibile pensare anche che l'assorbimento di radiazioni IR funga da "catalizzatore" per processi chimici foto-assistiti da radiazioni con energia maggiore, come ad esempio le radiazioni UV.

La radiazione luminosa emessa dal sole è costituita essenzialmente da lunghezze d'onda maggiori di 300nm circa, cioè comprende la regione del vicino ultravioletto e del visibile nonché parte dell'infrarosso. Lo spettro ultravioletto può essere suddiviso in UV vicino (380-200 nm) e UV lontano (200-10 nm). La gamma delle lunghezze d'onda UV viene ulteriormente suddivisa in UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-10 nm). Il sole emette radiazioni molto intense anche nello spettro UV-A e UV-B ma queste sono assorbite dall'ossigeno e dall'ozono presenti nella stratosfera terrestre. Queste molecole costituiscono uno schermo naturale contro l'azione nociva di questi raggi ultravioletti.

Lo studio dei fenomeni di foto-degradazione, indotti dalla radiazione luminosa, può essere interessante, se si considera che la maggior parte degli oggetti preziosi trattati in questo lavoro sono spesso sottoposti ad elevate quantità di radiazioni luminose, in quanto esposti per lungo tempo nelle vetrine dei negozi, a stretto contatto con diversi sistemi di illuminazione (luce solare diretta, lampade ad incandescenza, lampade a fluorescenza, ecc.). Allo stesso modo, anche gli agenti inquinanti presenti nell'atmosfera a contatto con questi oggetti sono sottoposti alla stessa quantità di radiazione luminosa e subiscono, per assorbimento, fenomeni di foto-eccitazione.

Per quantificare i fenomeni di foto-degradazione indotti da radiazioni luminose sugli oggetti preziosi esposti nelle vetrine, occorre innanzitutto scegliere una sorgente luminosa di riferimento. Visto la diversa tipologia di sorgenti luminose disponibili sul mercato (lampade a fluorescenza, ad incandescenza, a vapori di mercurio, ecc.) una scelta oculata potrebbe essere quella di utilizzare una lampada allo Xeno. Lo spettro di emissione di questa lampada contiene gli spettri di tutte le altre lampade comunemente utilizzate e simula molto bene (con l'utilizzo di opportuni filtri) lo spettro della luce solare.

Lo spettro di questa lampada contiene radiazioni con lunghezza d'onda maggiori di 290nm. L'ampiezza spettrale copre quindi una banda che va dalle radiazioni ultraviolette UV alle radiazioni che cadono nel vicino IR.

## 6. Test di invecchiamento alla radiazione luminosa

Per simulare il comportamento di oggetti d'argento nelle vetrine dei negozi, e per valutare l'eventuale legame tra la radiazione luminosa ed i fenomeni di tarnish superficiali, si è deciso di procedere con una serie di test nei quali oggetti di argento opportunamente preparati sono sottoposti a radiazioni luminose di elevata intensità. Questa tipologia di test viene utilizzata soprattutto nelle industrie di materiali polimerici e della concia per valutare la resistenza alla luce dei propri prodotti e sono conosciuti con il nome di test di invecchiamento o Xenotest.

Lo strumento utilizzato per condurre questo tipo di prove è costituito principalmente da una lampada alla xeno che simula, attraverso l'utilizzo di opportuni filtri, lo spettro della radiazione solare, e da una camera di test, nella quale vengono inseriti i campioni, attrezzata per il controllo della intensità della radiazione luminosa incidente e della temperatura. I test condotti con l'utilizzo di questo strumento consentono di simulare, in modo accelerato, i danni provocati sugli oggetti da una lunga esposizione ai raggi solari diretti. Inoltre, questi test condotti su particolari tipologie di campioni, come film di materiali polimerici, vernici, tessuti o pelli, sono normati da precise metodiche di analisi (tra cui ASTM e ISO).

Sono state sottoposte allo Xenotest le stesse 4 leghe analizzate nel test di solforazione, ovviamente i campioni sono stati preparati con un processo analogo. Si pensa infatti, che la presenza di una radiazione luminosa possa, se non in modo diretto, influenzare comunque la cinetica di queste reazioni favorendo quindi la formazione di depositi superficiali responsabili della variazione dei colori negli oggetti stessi. La lucidatura della medaglie è avvenuta per lappatura meccanica fino ad ottenere una superficie speculare ed omogenea. I campioni sono stati risciacquati con acqua demineralizzata e successivamente puliti con acetone per eliminare eventuali residui di grasso derivati dall'inevitabile contatto con l'ambiente esterno. I campioni così ottenuti sono stati quindi sottoposti ad analisi colorimetrica.



Figura 7 - Lo strumento Q-Sun Xe1B utilizzato durante le prove di invecchiamento

Dopo una serie di prove a differenti energie, atte a comprendere il funzionamento dello strumento, e la ricerca dei parametri di funzionamento più indicati per i nostri test, si è deciso di effettuare le prove impostando l'intensità della radiazione incidente sui campioni, generata da una lampada allo Xeno, a 1,4 kW/m<sup>2</sup> di irradianza. L'intensità dell'irraggiamento viene misurata con un radiometro certificato alla lunghezza d'onda di 420nm. La lampada è provvista di un filtro di vetro, posto tra i campioni e la lampada stessa, e denominato "daylight filter", che permette di simulare lo spettro della luce solare diretta.

La costante solare è la quantità di radiazione che arriva sulla Terra dal Sole per unità di superficie, misurata sulla superficie superiore dell'atmosfera terrestre, su di un piano perpendicolare ai raggi. Le misure più recenti compiute dai satelliti forniscono un valore di 1366 W/m<sup>2</sup>. Questa enorme quantità di energia non arriva tutta sulla superficie terrestre. Infatti circa il 40% della radiazione viene assorbita o riflessa dalle nubi ed il 15% viene assorbita dall'aria; quindi arriva al suolo solo il 45% circa della radiazione luminosa. Di conseguenza la scelta di utilizzare un'irradianza pari a 1,4 kW/m<sup>2</sup> è stata dettata dal fatto di voler in ogni caso porsi nella condizione più



gravante possibile.

Lo strumento permette inoltre il controllo della temperatura all'interno della camera, attraverso un sensore denominato "Black Panel". La temperatura impostata per il test, e letta dal sensore Black Panel, è di 60°C ed è mantenuta costante per tutta la durata della prova. Questa temperatura non è la reale temperatura alla quale si trovano i campioni testati in quanto i campioni ed il sensore possiedono delle caratteristiche termiche differenti. Questo sensore permette comunque di avere un controllo accurato e sufficientemente preciso della temperatura nella camera ed in vicinanza dei campioni. Per assicurare la costanza della temperatura, lo strumento è fornito di una ventilazione forzata che, attraverso il prelievo di aria dall'ambiente esterno (aria condizionata del laboratorio), regola, nella camera, lo smaltimento del calore in eccesso generato dalla lampada allo Xenon mantenendo così costante la temperatura del Black Panel. È comunque da considerare il fatto che il sensore è un corpo nero ed in quanto tale assorbe tutta la radiazione che lo colpisce; di conseguenza il black panel sarà il corpo che assorbirà un'energia maggiore rispetto a tutti gli altri corpi immessi nella camera di prova. Si può pertanto ipotizzare che la sua temperatura sia maggiore od uguale della temperatura raggiunta da qualunque altro oggetto posto nelle stesse condizioni.

La prova condotta nel nostro laboratorio ha avuto una durata di 96 ore. Durante questo periodo di tempo i campioni sono stati sottoposti ad una analisi colorimetrica con frequenza giornaliera (per quanto possibile) per valutarne la variazione di colore subita.

Visto i risultati ottenuti con le prove di solfurazione si è deciso in questo caso di valutare solo le variazioni della coordinata L\*, eseguendo un'analisi sullo spostamento vettoriale complessivo di questa coordinata (vedi Figura 8). Come parametro significativo si è preso in considerazione anche in questo caso il valore di  $\Delta E$  (vedi Figura 9).

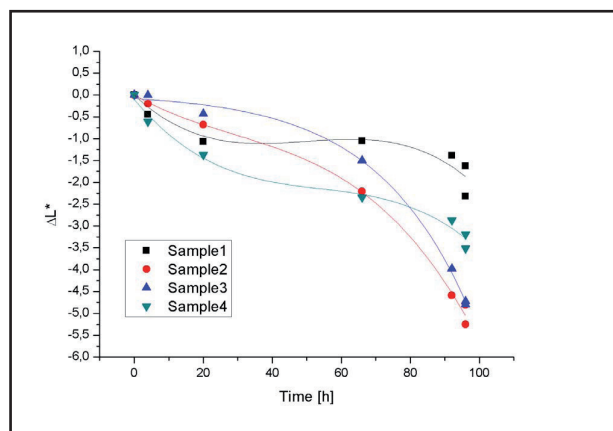


Figura 8 - Valori  $\Delta L^*$  rilevati durante lo Xenotest

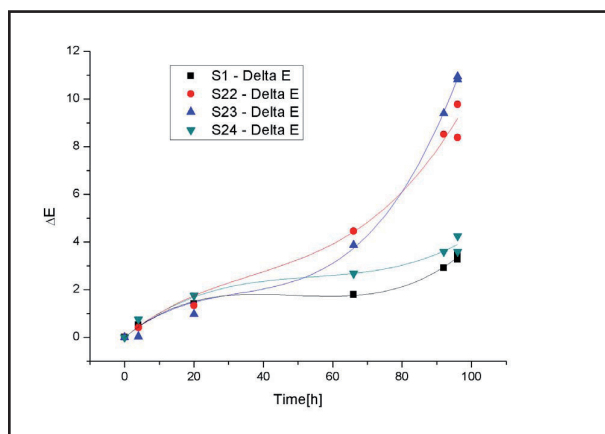


Figura 9 - Valori  $\Delta E$  rilevati durante lo Xenotest

Come si può notare nelle Figure 8 e 9, i campioni sottoposti a Xenotest possono essere nettamente divisi in due famiglie. Campioni che presentano in superficie metallo puro (Sample2 e Sample3) e campioni costituiti da lega (Sample1 e Sample4). Questi ultimi, infatti, denotano una resistenza decisamente superiore a questa prova di invecchiamento probabilmente dovuta al minor contenuto di argento sulla superficie. Questa tendenza risulta essere evidente per tempi superiori a 60 ore. Per rendere meglio l'idea della differenza, occorre sottolineare che un  $\Delta E$  inferiore a 4-5 unità è difficilmente apprezzabile dall'occhio umano. Pertanto questa può considerarsi la soglia, al di sotto della quale un oggetto è ritenuto avere ancora un colore esteticamente accettabile. Le curve di interpolazioni, ottenute elaborando i dati raccolti, non mostrano degli andamenti semplici ma piuttosto degli andamenti relativamente complessi che ben si prestano a descrivere la cinetica di più reazioni concomitanti.

## 7. Ossidazione ad alta temperatura

Sebbene i fenomeni di ossidazione ad elevata temperatura non interessano direttamente gli oggetti di gioielleria durante il loro utilizzo quotidiano, essi possono entrare in causa durante le fasi di produzione. Si è deciso di approfondire questo aspetto anche per completare e migliorare le conoscenze di un altro tipo di fenomeno corrosivo e per caratterizzare il completo comportamento degli oggetti in lega d'argento.

Tipicamente, gli oggetti in lega di argento non sono particolarmente soggetti a fenomeni ossidativi a temperatura ambiente. L'argento infatti, componente principale delle leghe Sterling Silver, mostra scarsa affinità con l'ossigeno (nelle condizioni normali di impiego), tanto da venir definito metallo nobile. Anche a temperature elevate ( $T > 200^\circ\text{C}$ ), l'argento mantiene la sua elevata resistenza nei confronti dell'ossigeno, ma vista la presenza di elementi alliganti nelle leghe Sterling Silver, il calore porta ad un aumento della cinetica di ossidazione degli altri elementi presenti. Il risultato è, dunque,

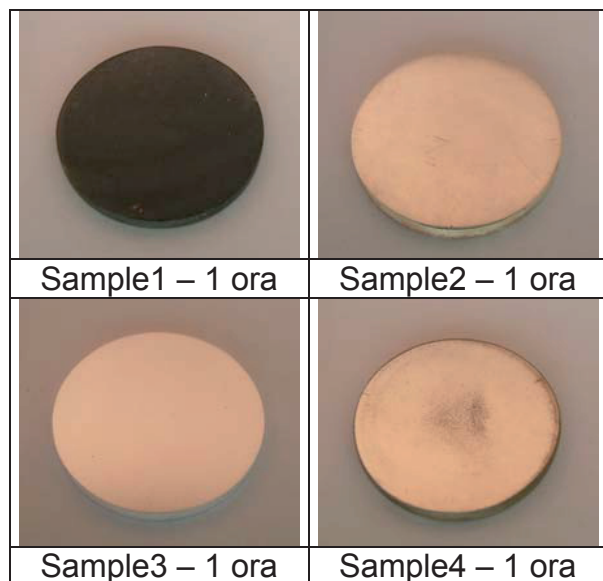


la formazione di uno strato di ossido sulla superficie degli oggetti. Un esempio pratico infatti è quello della tradizionale lega Ag/Cu 93/7. Nel caso in cui oggetti costituiti di tal materiale, durante le fasi di produzione, debbano essere sottoposti a trattamenti termici a temperatura elevata (circa 700°C) essi si ricopriranno di uno strato spesso e scuro di ossido di rame. Prendendo spunto da questo si è deciso di simulare esattamente il processo in questione.

Si sono analizzati i soliti 4 campioni la cui composizione è riportata in Tabella 1, preparati allo stesso modo. I campioni sono stati posti in un forno a muffola ed estratti ad intervalli di tempo prestabili per poter essere osservati al microscopio SEM.

In particolare si sono osservati i campioni prima di essere posti in forno e dopo 5, 30, 60, 120, 240, 360 minuti di permanenza ad elevata temperatura.

Nel caso del test di ossidazione ad alta temperatura non si sono effettuate misurazioni con il colorimetro dato che, a differenza dei test di solforazione e Xenotest il viraggio del colore avveniva in maniera pressoché istantanea o non avveniva del tutto. La differenza tra il comportamento dei vari campioni si può apprezzare bene anche confrontando le foto dei campioni stessi come mostrato in Figura 10.



**Figura 10 – Campioni dopo prova di ossidazione ad elevata temperatura (700°C per 1 ora)**

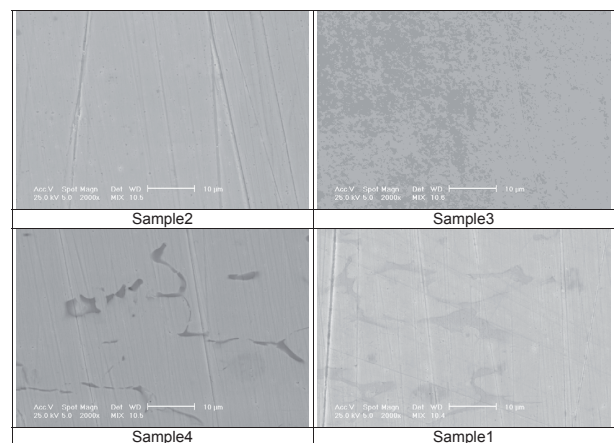
I campioni 2 e 3 che presentavano una superficie composta di argento puro, come previsto, non hanno subito variazioni di colore, se non una leggera perdita di brillantezza. Anche il campione 1, lega Ag/Cu tradizionale, si è comportato come previsto, ovvero ossidandosi immediatamente una volta posto ad alta temperatura. Si può invece considerare positivamente anomalo il comportamento del campione Sample4. Trattandosi infatti di una lega a base Ag/Cu, poteva essere preventivamente una marcata ossidazione del rame con conseguente annerimento della superficie. Anche dopo 6 ore di test, invece, la superficie ha subito solo una leggera opacizza-

one, mostrando dunque un comportamento simile ai campioni 2 e 3.

La mancanza di una misurazione colorimetrica diretta ed il comportamento del campione 4 ci hanno spinto ad osservazioni approfondite di questo fenomeno tramite l'utilizzo di un SEM in modo da acquisire maggiori informazioni riguardanti la morfologia e la composizione superficiale dei campioni.

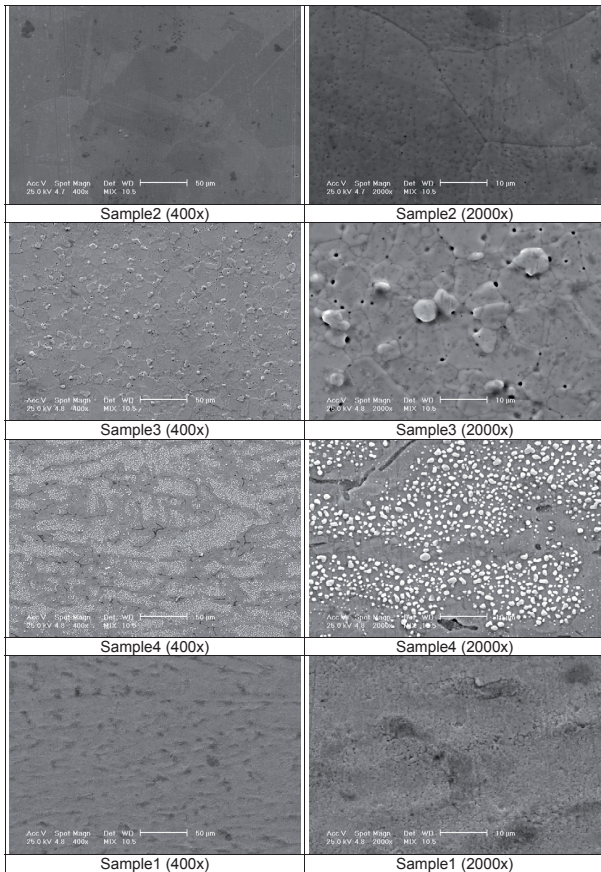
## 8. Osservazioni al SEM

Si riportano di seguito le immagini (Figure 11-17) ottenute al microscopio SEM dei vari campioni:

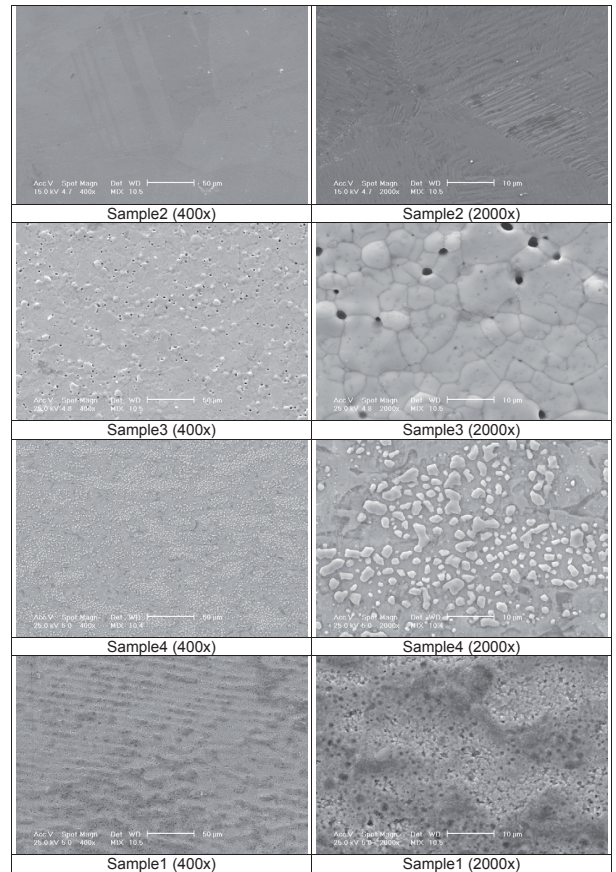


**Figura 11 – Immagini SEM dei quattro campioni prima della prova di ossidazione**

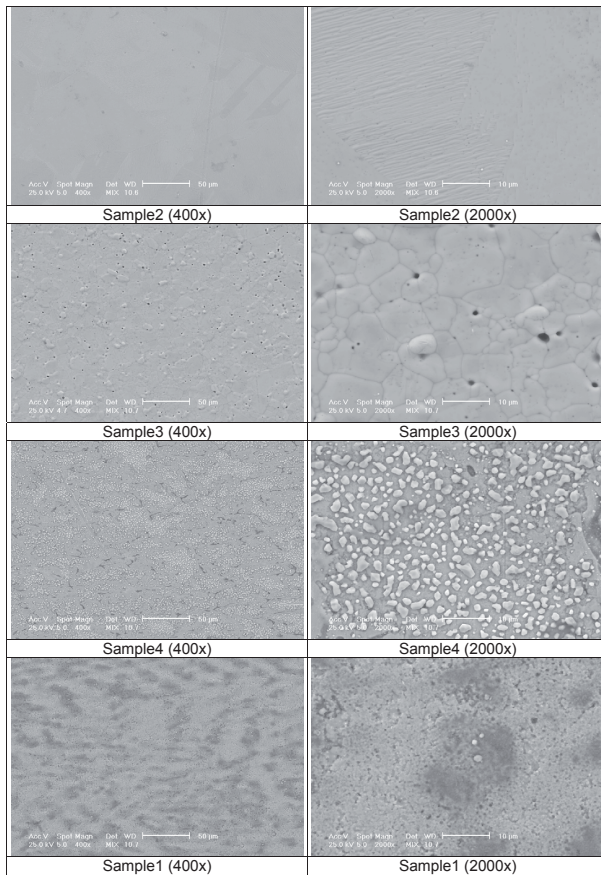




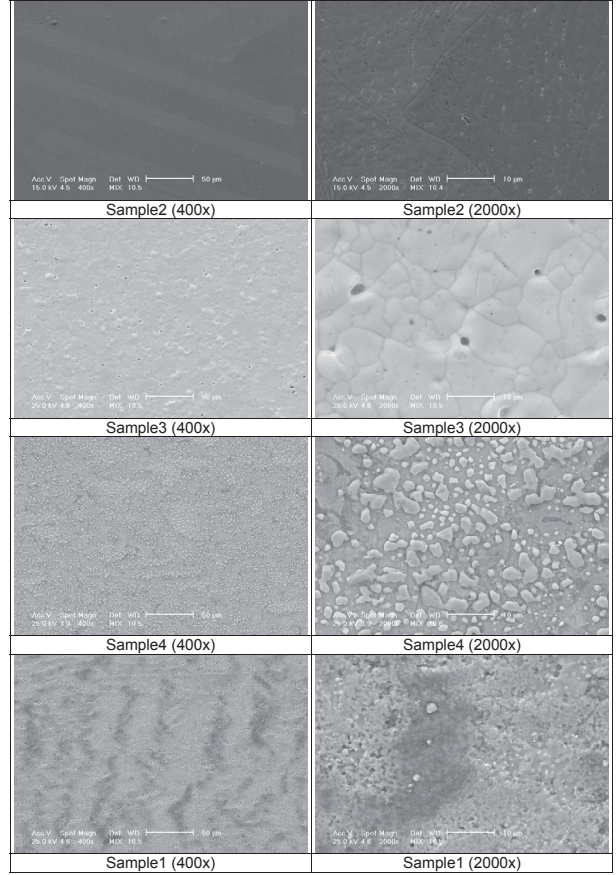
**Figura 12 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 5 minuti a 700°C**



**Figura 14 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 60 minuti a 700°C**

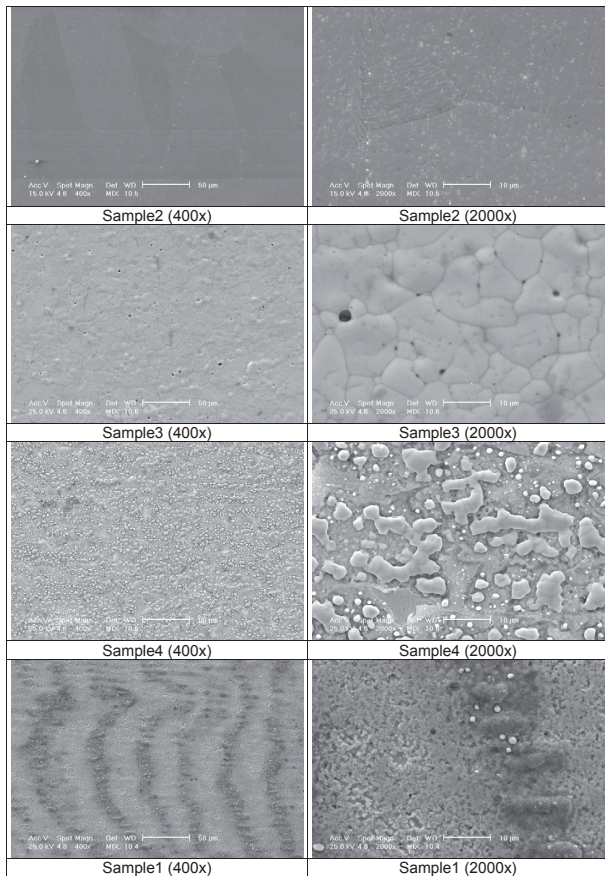


**Figura 13 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 30 minuti a 700°C**

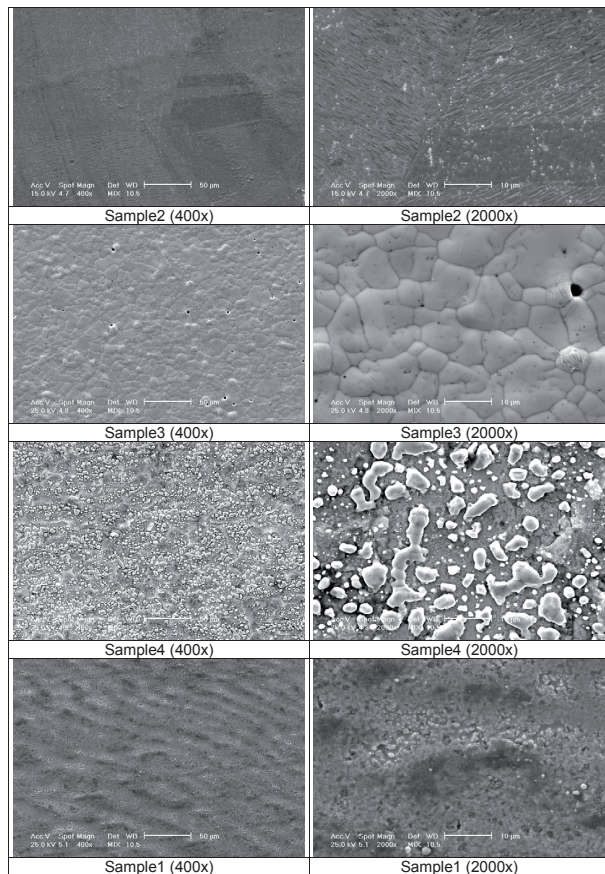


**Figura 15 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 120 minuti a 700°C**





**Figura 16 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 240 minuti a 700°**



**Figura 17 – Immagini SEM dei quattro campioni dopo 360 minuti a 700°**

Dalle immagini si può notare come il campione 2 nel suo stato lucidato presenti una superficie uniforme e liscia. Le immagini ottenute dopo i vari periodi di permanenza ad alta temperatura evidenziano invece la presenza di quelli che sembrano domini cristallini ben distinti, che hanno la tendenza ad accrescersi con l'andar del tempo. In ogni caso, anche dopo 6 ore, nonostante un certo aumento dell'irregolarità (probabilmente responsabile di una leggera opacizzazione), la qualità superficiale resta elevata.

Le immagini del campione 3 invece evidenziano come durante il primo periodo di permanenza ad alta temperatura la superficie abbia un degrado maggiore, con la comparsa di cavità, prima assenti, e l'accrescimento delle dimensioni dei grani cristallini che porta a fenomeni elevati di micro-rugosità superficiale. Questo fenomeno è dovuto alla presenza di difetti nello strato superficiale (circa 2 µm) depositato tramite trattamento galvanico, verosimilmente micro-bolle di gas, che espandendosi creano le suddette porosità. Il fenomeno può essere attribuito alla presenza di residui degli additivi utilizzati nella preparazione dei bagni galvanici che restano intrappolati durante la deposizione del metallo. Anche in questo caso si possono evidenziare domini ben distinti. Cosa interessante è che lasciando i campioni ad alta temperatura è possibile notare come questi domini siano interessati da una decisa coalescenza, che ha, come risultato finale, quello di richiudere le cavità formatesi in precedenza favorendo l'espulsione delle molecole gassose. Anche in questo caso, a parte un certo aumento di irregolarità, che genera fenomeni di diffrazione, la qualità superficiale del campione non viene pesantemente compromessa.

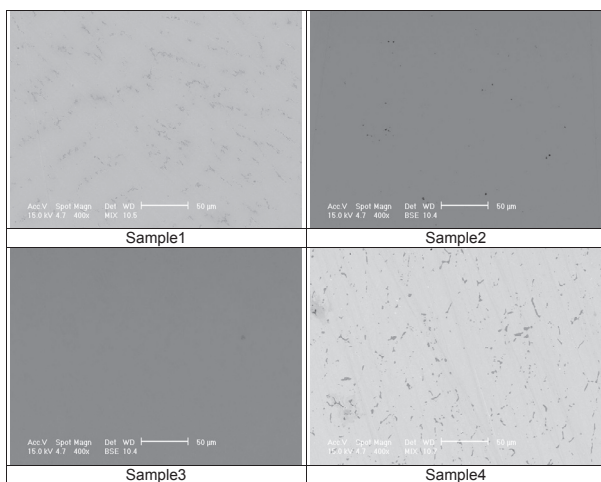
Il campione 1, sottoposto ad analisi SEM mostra un comportamento del tutto prevedibile. La superficie prima del trattamento termico ha zone a differente composizione (zone più scure) nelle quali è stata riscontrata la maggiore presenza di rame. Questa microstruttura superficiale è il risultato di fenomeni di micro-segregazione tipici di una lega che genera una struttura bi-fasica.

Anche dopo soli 5 minuti di permanenza ad alta temperatura, sul campione si nota la presenza di un film di ossidazione irregolare e caratterizzato da una elevata porosità, che con l'aumentare del tempo sembra accrescersi di spessore. La morfologia di questo film è del tutto compatibile con quella di un ossido. In questo caso si è osservata la presenza di un film di ossido di rame (II), del caratteristico colore scuro, mentre in alcuni casi è stato possibile anche distinguere la presenza di cuprite (ossido di rame (I)) di colore rosso.

Il campione 4 prima del passaggio in forno mostra una superficie del tutto simile a quella del campione 1 con fasi ricche in rame. Completamente diverso invece è l'aspetto delle superfici dopo trattamento termico. Già dopo 5 minuti è possibile osservare sulla superficie del campione (nelle zone circostanti alle aree ricche in rame) la nascita di micro-domini di colore chiaro. Le microanalisi condotte su questi

punti hanno evidenziato la presenza di cristalli costituiti da argento puro. Con l'aumentare del tempo di permanenza in forno questi micro-domini hanno iniziato ad accrescersi a discapito delle zone ricche in rame, denotando infine anche fenomeni di coalescenza. Dopo 6 ore a 700°C sulla superficie non si nota più la presenza di zone scure, mentre evidente è dunque l'affioramento di zone costituite da argento puro. È nostra opinione che l'elevata resistenza ad ossidazione a caldo sia in parte dovuta a questo arricchimento di argento sulla superficiale del campione.

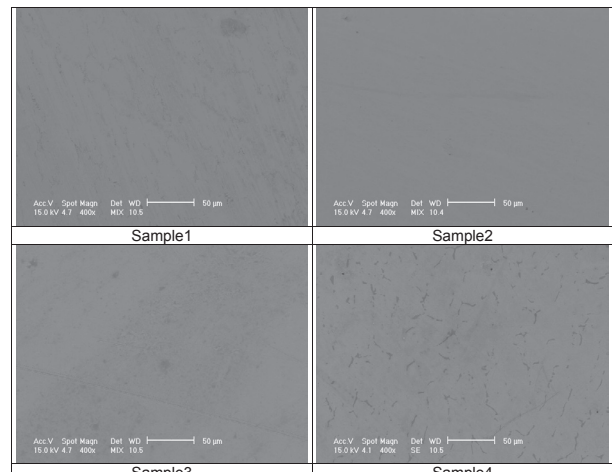
Date le informazioni ricavate dalle osservazioni al SEM per i campioni ossidati, si è ritenuto opportuno estendere l'osservazione anche ai campioni sottoposti a test di solfurazione e Xenotest, di cui di seguito si riportano le immagini (vedi Figure 18 e 19).



**Figura 18 - Immagini SEM dei quattro campioni dopo prova di solfurazione della durata di 40 minuti**

A differenza dei fenomeni ossidativi visti precedentemente, nel caso della solfurazione sulla superficie dei campioni si deposita uno strato di prodotti di reazione molto sottile. Ne consegue dunque che anche dal punto di vista morfologico, oltre che da quello composizionale, non si riescano a trarre delle informazioni particolarmente significative. Si è deciso di riportare comunque le immagini acquisite.

Anche nel caso delle osservazioni effettuate sui campioni sottoposti a Xenotest valgono le considerazioni fatte per i campioni sottoposti a test di solfurazione.



**Figura 19 - Immagini SEM dei quattro campioni dopo Xenotest della durata di 96 ore**

## 9. Analisi composizionale superficiale

Per valutare correttamente i dati forniti dalle diverse prove effettuate presso i Nostri Laboratori occorrerebbe comprendere appieno il meccanismo di formazione del film corrosivo (film di tarnish) e quindi conoscere la composizione superficiale dei diversi campioni per poterla correlare con i dati colorimetrici precedentemente calcolati. Questa correlazione potrebbe permettere innanzitutto di delineare in modo approfondito il meccanismo ed i reagenti che effettivamente partecipano alla reazione, ed in un secondo tempo, consentire una stima della cinetica di crescita del film di tarnish.

La tecnica utilizzata per l'analisi composizionale superficiale è la GDOES (glow discharge optical emission spectroscopy) [4, 5]. Questa tecnica, relativamente recente e ancora in fase di ottimizzazione, fa parte della famiglia delle tecniche di analisi elementari spettroscopiche e permette di ottenere dei profili di concentrazione degli elementi costituenti il campione in funzione della profondità di tali elementi dalla superficie. La tecnica non consente però di ottenere dati riguardanti i legami chimici o le interazioni tra gli atomi che compongono il film superficiale. Questa tecnica, di carattere distruttivo, è stata sviluppata per lo studio di film sottili e coating nanotecnologici in quanto permette di analizzare la concentrazione di diversi elementi chimici in film con spessori che vanno da qualche nanometro fino ad arrivare a decine di micrometri.

La tecnica GDOES si basa sulla formazione di un plasma di Argon che consente una relativamente rapida ed uniforme erosione della superficie del campione per sputtering, dovuta cioè alla collisione degli atomi e ioni altamente energetici costituenti il plasma con la superficie del campione stesso (vedi Figura 20 e 21).



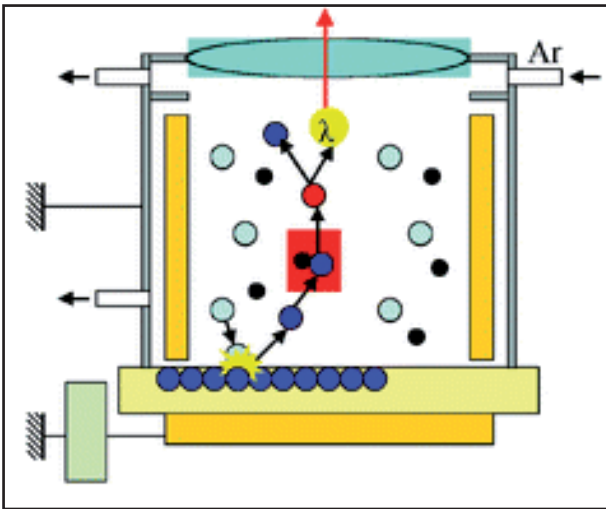


Figura 20 - Schema semplificato della tecnica spettroscopica GDOES

Il plasma è confinato all'interno di una camera nella quale il campione, sottoposto alla analisi, funge da catodo e sul quale viene applicata una differenza di potenziale costante. La scarica di plasma che si va a formare tra il campione e l'anodo viene stabilizzata ottimizzando alcuni parametri come il potenziale applicato (compreso tra i 600 ed i 900V) e la corrente generata (dell'ordine delle decina di nA). Questi parametri permettono di mantenere una velocità di sputtering costante nel tempo che può variare tra i 500 e i 700 nm/s.

Il plasma ha inoltre lo scopo di eccitare gli atomi, o in alcuni casi piccoli cluster di atomi, provenienti dalla erosione superficiale del campione attraverso le diverse collisioni che questi hanno con le particelle che formano il plasma. Il rilassamento degli atomi al loro stato fondamentale è caratterizzato da fenomeni di emissione ottica caratteristici dell'atomo stesso e di intensità proporzionale alla loro concentrazione.

La radiazione elettromagnetica emessa viene quindi rilevata da dei foto-moltiplicatori o, in alternativa da dei sensori CCD, ed elaborata successivamente da un computer. Le performance di questi dispositivi di rilevazione permettono di ottenere dei profili di concentrazione dei film sottili con una buona risoluzione spaziale.

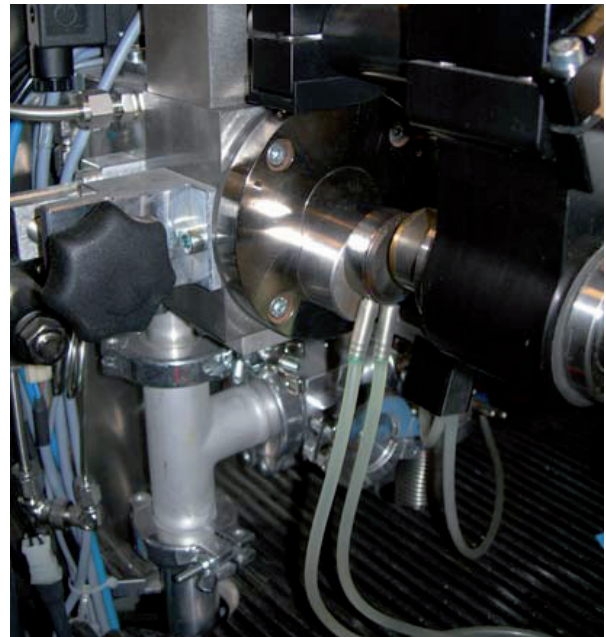


Figura 21 - Dettaglio dello strumento GDOES

Vista la natura dei campioni sottoposti ad analisi non è stato possibile però ottenere una analisi quantitativa degli elementi costituenti i campioni analizzati, ma solo semi-quantitativa per comparazione. Questo perché, essendo la tecnica GDOES ancora in fase di sviluppo, non è stato possibile ottimizzare lo strumento attraverso l'implementazione di curve di calibrazione appositamente preparate per i campioni utilizzando standard a base argento.

I campioni sottoposti ad indagine sono delle medaglie di argento e lega d'argento ottenute attraverso il procedimento descritto nei paragrafi precedenti e sottoposte ai differenti test di corrosione.

Ognuna di queste serie di medaglie, costituita dai quattro campioni con le composizioni riportate in Tabella 1, è stata sottoposta alle diverse forme di corrosione sotto riportate:

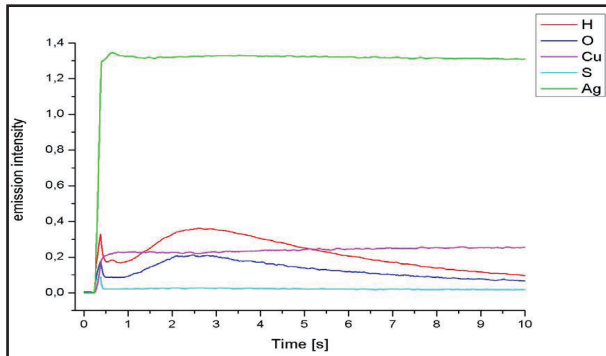
- test di solforazione della durata di 40 minuti;
- test di corrosione a caldo alla temperatura di 700°C per la durata di 6 ore;
- test di invecchiamento (Xenotest) a 1,4kW/m<sup>2</sup> a 60°C per 96 ore.

A queste tre serie di campioni ne è stata quindi aggiunta una quarta utilizzata come "bianco". Questa ultima serie non ha infatti subito alcuno dei trattamenti corrosivi visti in precedenza.

Le analisi dei campioni sono state condotte dal Dott. Simone Vezzù del CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie) di Marghera Venezia.

L'analisi dei risultati ottenuti attraverso la tecnica GDOES ha inizio con la valutazione della intensità di emissione di elementi come idrogeno, ossigeno, rame, argento e zolfo nel campione 1 utilizzato come "bianco" per le analisi successive. Come si può osservare dal Grafico 1 nei primissimi strati atomici

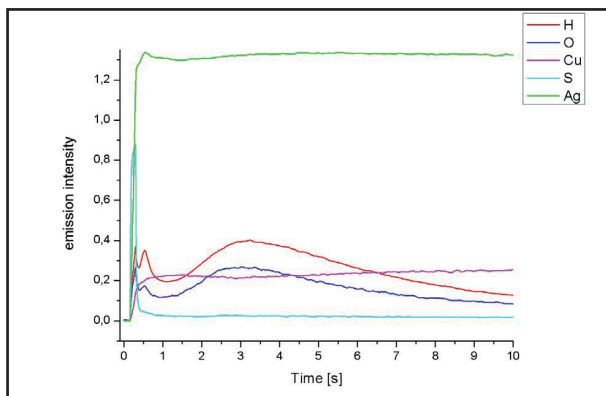
superficiale sono presenti quantità apprezzabili di ossigeno, idrogeno e zolfo. Questo campione è stato analizzato qualche giorno dopo la lucidatura ed è possibile che sulla superficie del campione si sia già formato un sottile strato dovuto alla reazione del metallo con lo zolfo, o zolfo-derivati, e l'umidità presente nell'ambiente circostante.



**Grafico 1 - Analisi GDOES condotta sul campione 1 utilizzato come "bianco"**

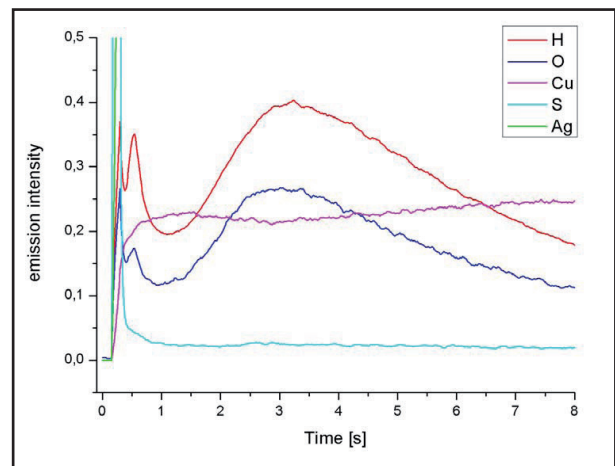
E' possibile inoltre osservare uno strato sub-superficiale costituito da ossigeno ed idrogeno, cioè gas che potrebbero essere diffusi all'interno del campione durante il trattamento termico di ricottura oppure durante la fase di fusione e preparazione del campione stesso.

Il campione 1 sottoposto allo Xenotest (1,4kW, 60°C per 96 ore) mostra la presenza di uno strato sub-superficiale del tutto analogo a quello visto precedentemente (Grafico 2).



**Grafico 2 - Analisi GDOES del campione 1 sottoposto allo Xenotest**

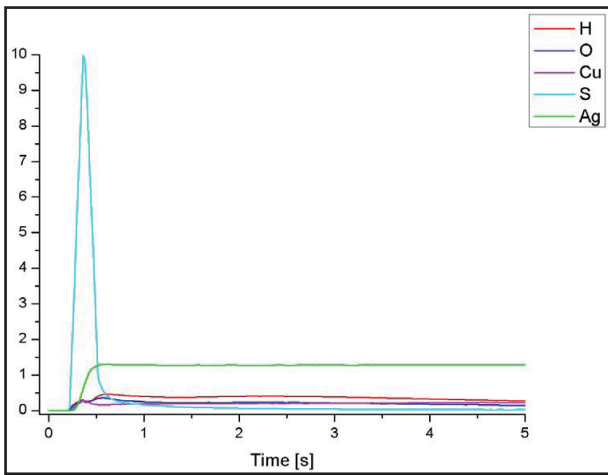
Nel Grafico 3 sono riportati in dettaglio i primi strati superficiali di questo campione. Si può osservare il deposito superficiale di elementi come ossigeno, idrogeno e zolfo che interagiscono con l'argento e il rame del substrato e come questo strato si sia sviluppato presumibilmente su uno strato di umidità come evidenziato dalla presenza di picchi di ossigeno ed idrogeno a circa 0,6 secondi di analisi (a destra del picco relativo allo zolfo).



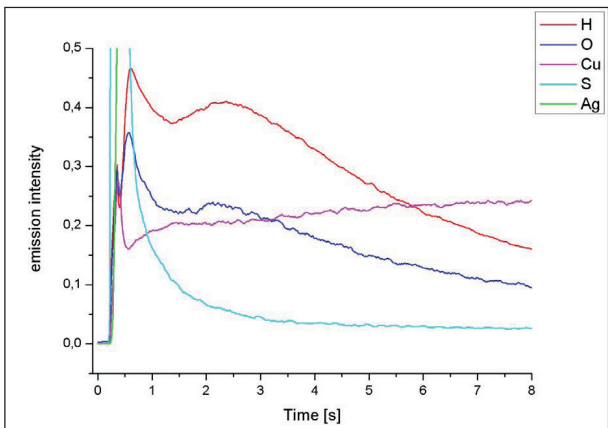
**Grafico 3 - Zoom dell'analisi GDOES del campione 1 sottoposto a Xenotest**

Lo stesso campione sottoposto al test di solforazione accelerata evidenzia invece un elevato contenuto di zolfo nei primi strati superficiali in concomitanza con la presenza di atomi di ossigeno ed idrogeno (vedi Grafico 4). Come mostrato dal Grafico 5, questi elementi sono presenti sia all'interno del film superficiale di solfuro che all'interfaccia tra film e substrato. L'analisi GDOES mette inoltre in luce che, nei primi strati superficiali, il contenuto di rame è maggiore rispetto alla composizione nominale del campione (picco a 0,35 secondi concomitante con quello di zolfo). Questo fatto potrebbe influenzare pesantemente la cinetica di crescita del film di tarnish e quindi il relativo viraggio di colore.

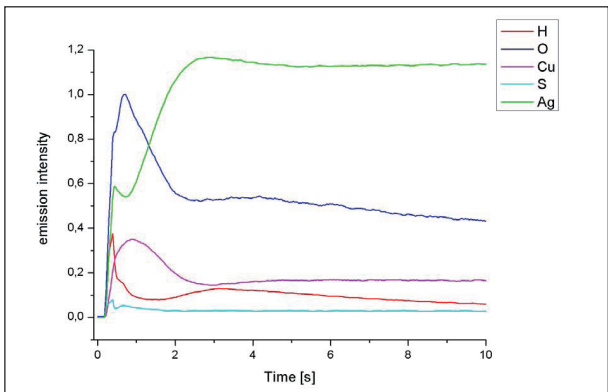
Dal Grafico 6, relativo al campione 1 sottoposto ad ossidazione a caldo, è possibile notare innanzitutto la presenza di una elevata quantità di rame (maggiore rispetto alla composizione nominale) nei primi strati superficiali. L'aumento della concentrazione di rame è concomitante con la diminuzione della concentrazione di argento. E' quindi plausibile che il trattamento termico porti alla generazione di strutture bi-fasiche all'interno del campione legate all'aumento della mobilità atomica dovuta alla temperatura. Su questo substrato si è andato a formare uno spesso strato di ossido di rame. Inoltre si è rilevata la presenza, sopra questo strato di ossido, di elementi quali argento, zolfo ed idrogeno cioè di un sottile film di tarnish. L'analisi mette in evidenza inoltre come durante il trattamento termico si sia verificata la diffusione di ossigeno e idrogeno all'interno del campione.



**Grafico 4 - Analisi GDOES del campione 1 sottoposto a test di solfurazione**



**Grafico 5 - Zoom dell'analisi GDOES del campione 1 sottoposto a test di solfurazione**

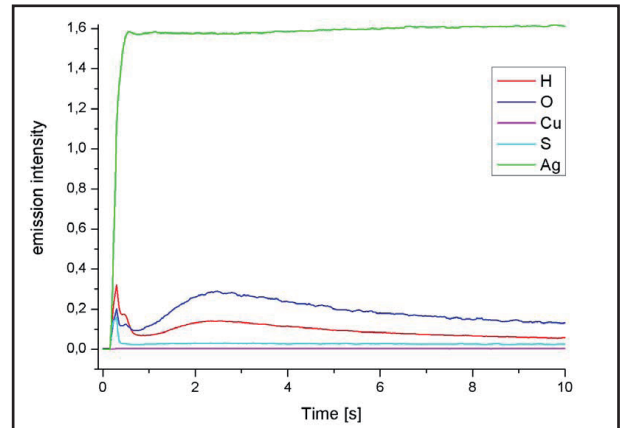


**Grafico 6 - Analisi GDOES del campione 1 sottoposto ad ossidazione**

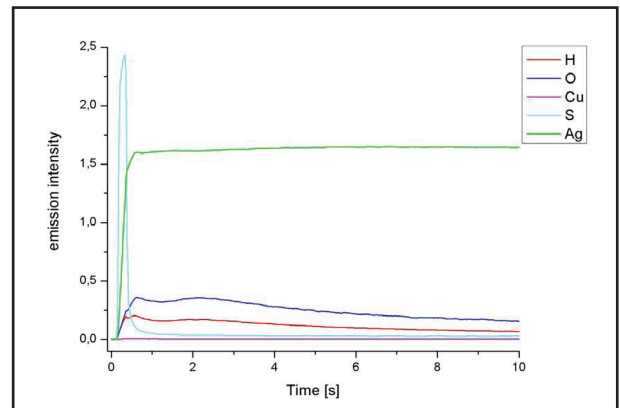
Come nel caso del campione 1, anche il campione 2 mostra un assorbimento superficiale di atomi quali ossigeno, idrogeno e zolfo (vedi Grafico 7). Nello xenotest questo campione evidenzia uno strato superficiale di zolfo o zolfo-derivati evidente (vedi Grafici 8 e 9). E' possibile inoltre osservare come, al di sotto di questo strato di tarnish, sia rilevante la presenza di ossigeno ed idrogeno. Il campione di argento puro relativo al test di solfurazione mostra invece una elevata concentrazione di zolfo nei primi strati super-

ficiali come riportato nel Grafico 10. La presenza di zolfo è concomitante comunque con la presenza di piccole tracce di ossigeno ed idrogeno.

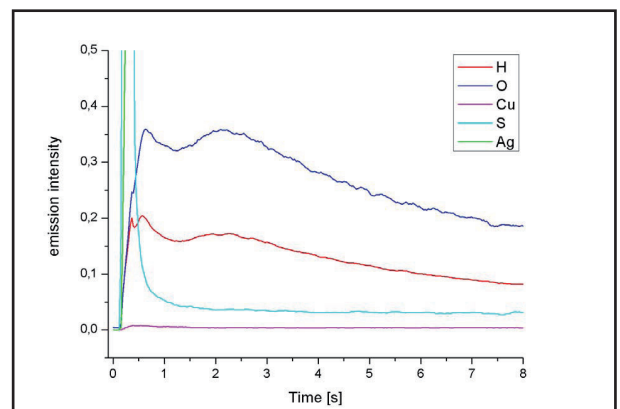
Nel campione di argento puro dopo ossidazione si può rilevare uno strato di ossido molto spesso all'interno del quale si possono osservare impurità come atomi di idrogeno e zolfo, normalmente presenti nell'atmosfera. E' inoltre da considerare come la presenza di ossigeno all'interno del materiale (strati sub-superficiali) sia maggiore rispetto agli stessi campioni dopo test differenti (vedi Grafici 11 e 12).



**Grafico 7 - Analisi GDOES del campione 2 (bianco)**



**Grafico 8 - Analisi GDOES del campione di 2 sottoposto allo Xenotest**



**Grafico 9 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 2 sottoposto allo Xenotest**

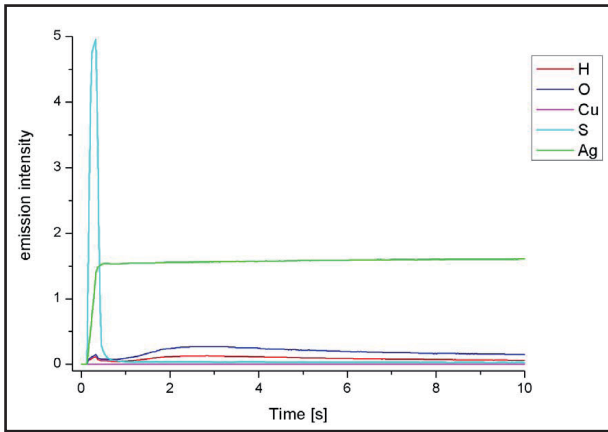


Grafico 10 - Analisi GDOES del campione 2 sottoposto a test di solfurazione

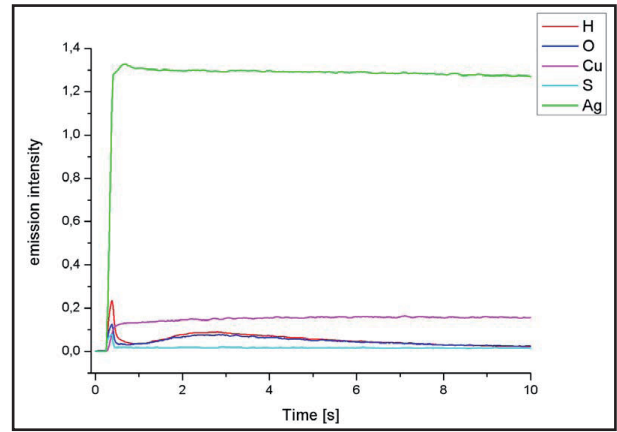


Grafico 13 - Analisi GDOES del campione 4 utilizzato come bianco

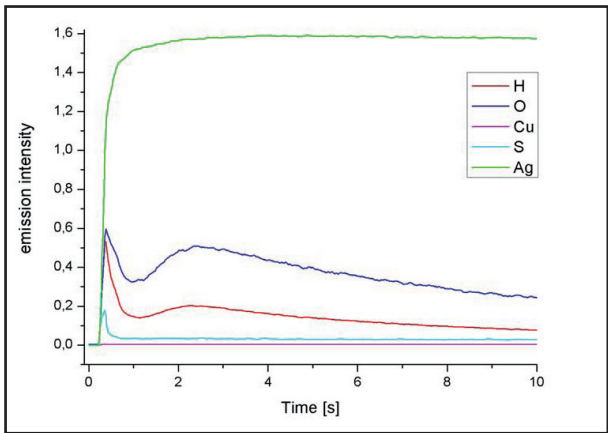


Grafico 11 - Analisi GDOES del campione 2 sottoposto ad ossidazione

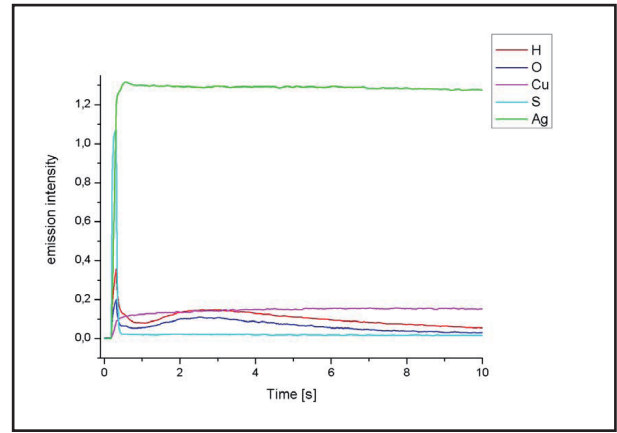


Grafico 14 - Analisi GDOES del campione 4 sottoposto allo Xenotest

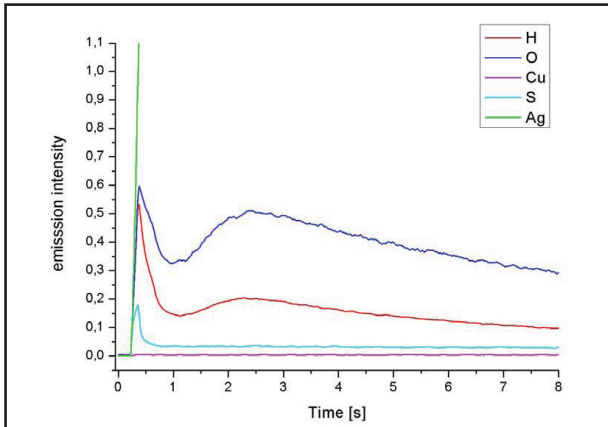


Grafico 12 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 2 sottoposto a ossidazione

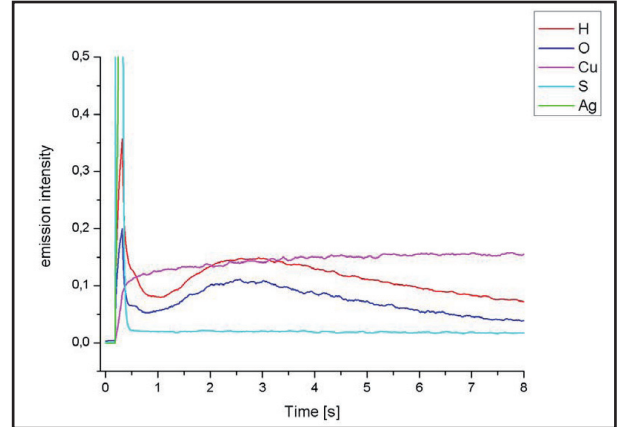
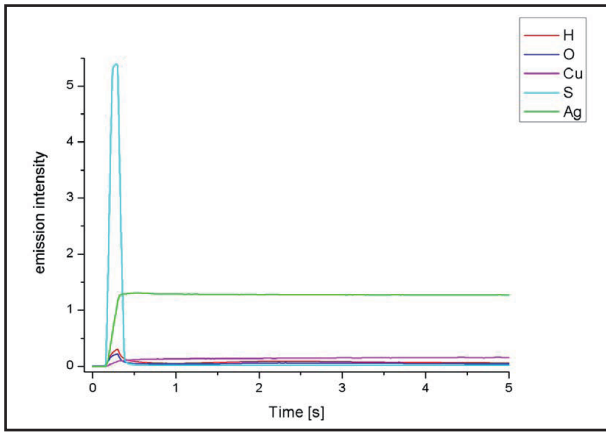


Grafico 15 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 4 sottoposto allo Xenotest

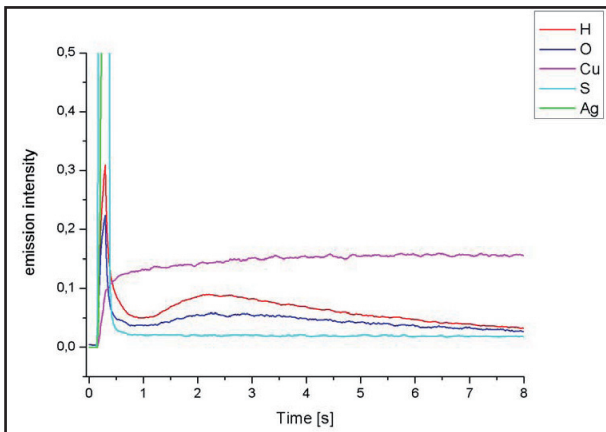
Dall'analisi del campione 4 (Grafico 13) risulta oramai evidente come, già dopo qualche ora dalla lucidatura dei campioni, le superfici siano contaminate dalla presenza di zolfo nonché dalla presenza di un sottile strato di umidità chemisorbito o fisisorbito sulla superficie stessa dei campioni.

Nelle analisi eseguite sui campioni 4 dopo le diverse prove eseguite è possibile notare l'assenza del film di umidità tra il substrato ed il film di tarnish che caratterizzava i campioni precedente (vedi Grafici 14 - 18).

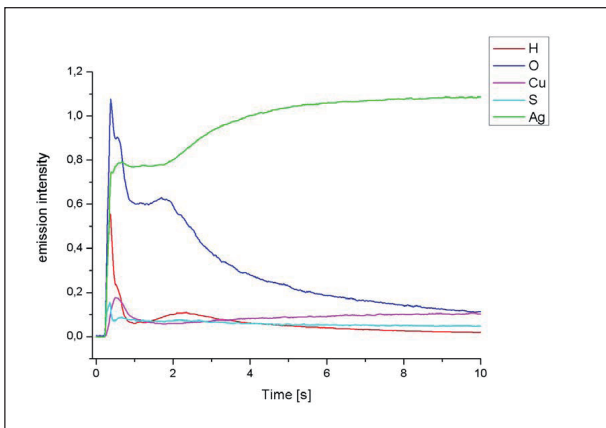




**Grafico 16 - Analisi GDOES del campione 4 sottoposto al test di solforazione**

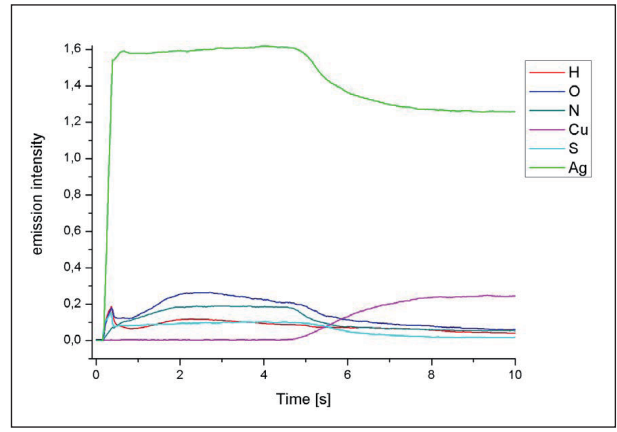


**Grafico 17 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 4 sottoposto al test di solforazione**



**Grafico 18 - Analisi GDOES del campione 4 dopo ossidazione**

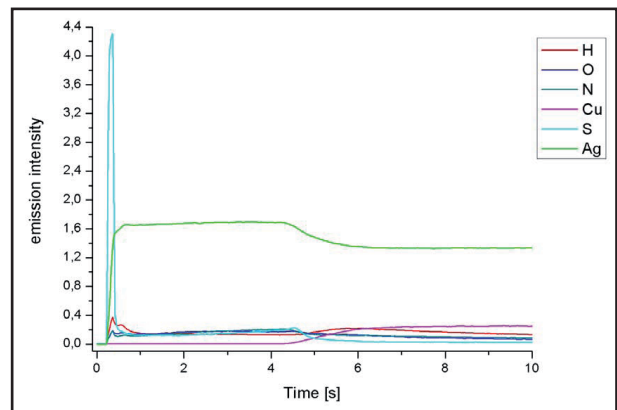
L'analisi dei campioni 3 mostra perfettamente il profilo dello strato di argento depositato sulla superficie attraverso il processo galvanico. Il film è caratterizzato dal fatto che al suo interno siano presenti quantità non trascurabili di ossigeno, idrogeno ed zolfo. Questo ultimo elemento ha quindi subito una diffusione attraverso tutto lo spessore del film di argento già dopo qualche giorno dalla lappatura superficiale (Grafico 19).



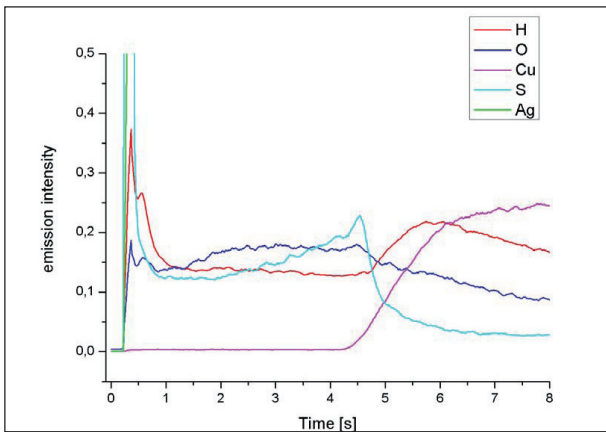
**Grafico 19 - Analisi GDOES del campione di silver plated utilizzato come "bianco"**

La presenza di ossigeno ed idrogeno all'interno del film depositato è compatibile con le osservazioni SEM descritte precedentemente.

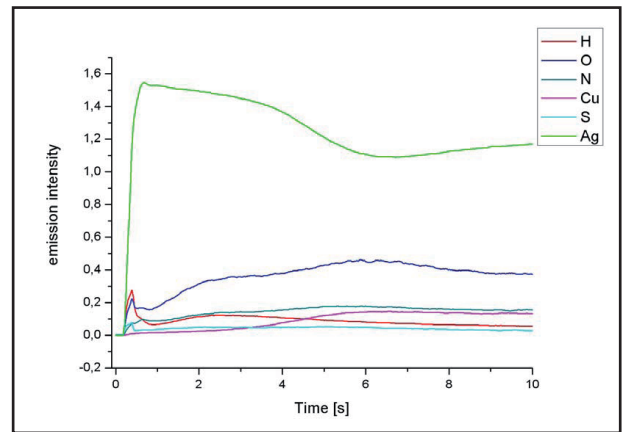
Allo stesso modo, il campione 3 sottoposto a xenotest mostra un profilo simile al campione utilizzato come riferimento ("bianco") cioè la presenza di zolfo ed ossigeno anche all'interno del film di argento (Grafici 20 e 21). I Grafici 22 e 23 riportano l'analisi eseguita sui campioni 3 dopo trattamento di solforazione. Anche dopo questo test è possibile notare, oltre ad una elevata presenza di zolfo sul primo strato superficiale, anche la sua diffusione all'interno del campione. Non ci sono invece considerazioni significative da effettuare sul Grafico 24, relativo al campione 3 dopo ossidazione.



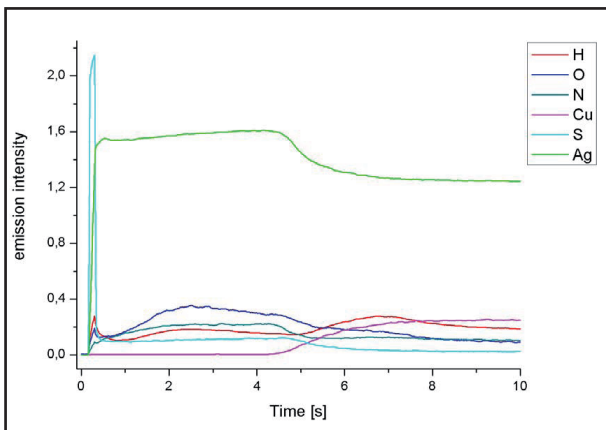
**Grafico 20 - Analisi GDOES del campione 3 dopo Xenotest**



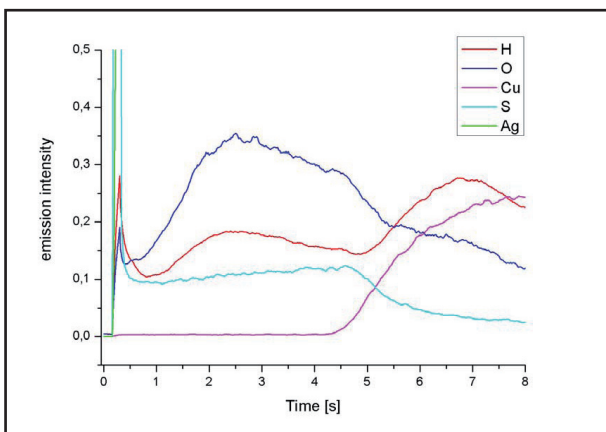
**Grafico 21 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 3 sottoposto a Xenotest**



**Grafico 24 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 3 dopo ossidazione**



**Grafico 22 - Analisi GDOES del campione 3 dopo solfurazione**



**Grafico 23 - Dettaglio relativo all'analisi GDOES del campione 3 dopo solfurazione**

Il Grafico 25 riporta la concentrazione di zolfo rilevata sulla superficie dopo il test di solfurazione per i quattro campioni testati. E' possibile notare che il campione 4 possiede, sulla sua superficie, una concentrazione di zolfo paragonabile a quella del campione 2 (argento puro). Nei Grafici 26-28 è possibile osservare i profili di concentrazione per l'ossigeno, l'idrogeno e il rame.

Per tutti i campioni si riscontra la presenza di ossidi, idrossidi o solfati sul primo layer superficiale. E' inoltre evidente la presenza di ossigeno ed idrogeno in strati sub-superficiali per il campione 1, mentre il campione 4 presenta una bassa concentrazione di questi elementi al suo interno.

Dal Grafico 28 è possibile notare la presenza di una elevata concentrazione superficiale di rame nel campione 1. L'elevata presenza di questo metallo sulla superficie può indurre forti variazioni di colore del pezzo in quanto questo elemento può subire più facilmente fenomeni di corrosione. La concomitante presenza di rame e di atomi di ossigeno ed idrogeno fa pensare che sulla superficie si possano sviluppare, oltre a solfuri di argento e di rame, anche ossidi, idrossidi e solfati di rame. La vistosa variazione di colore del campione 1 dopo solfurazione può quindi essere dovuta anche alla presenza sulla superficie di questi composti. Il film di tarnish dopo solfurazione può assumere riflessi bluastri o violacei che potrebbero essere correlati al fatto che gli atomi di rame superficiali vengano complessati e formino idrossidi o solfati, così come può assumere colorazioni rossastre (per lunghi tempi di esposizione) legate alla ulteriore trasformazione di questi composti in ossido di rame (I) dal tipico colore rossastro.

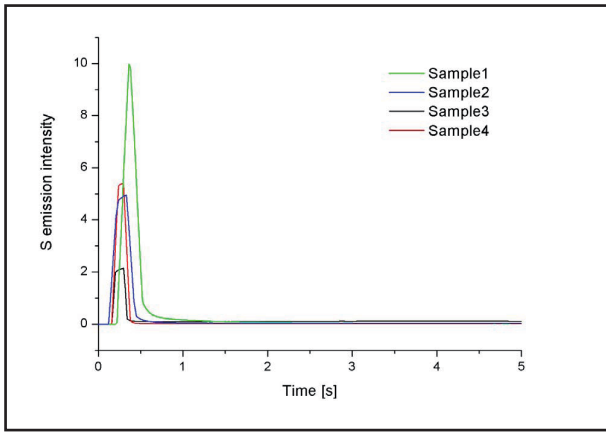


Grafico 25 - Profilo dello zolfo dopo il test di solforazione

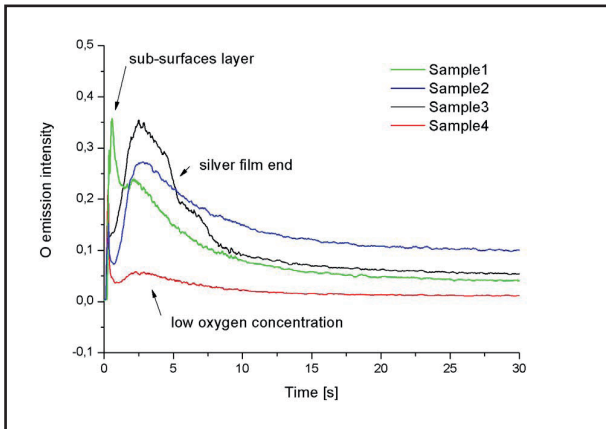


Grafico 26 - Profilo di concentrazione per l'ossigeno dopo il test di solforazione

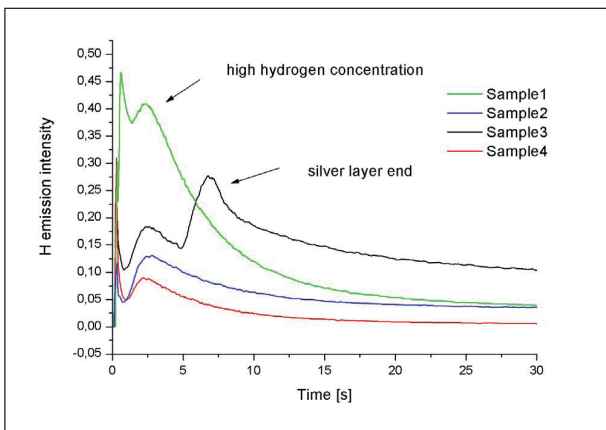


Grafico 27 - Profilo di concentrazione per l'idrogeno dopo il test di solforazione

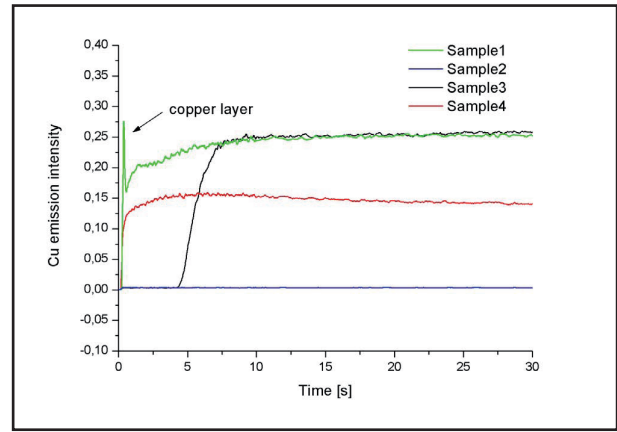


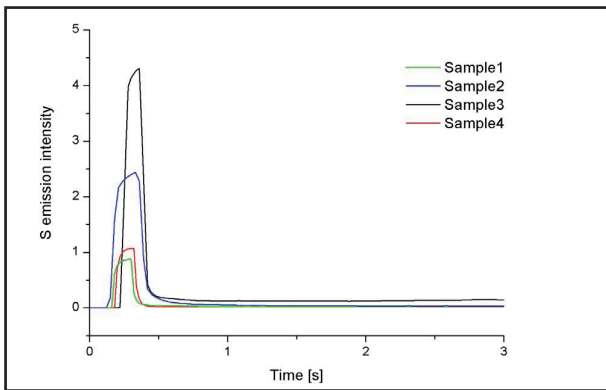
Grafico 28 - Profilo di concentrazione del rame dopo il test di solforazione

L'analisi dei dati relativi allo Xenotest mette in luce (Grafici 29 - 32) che il contenuto di zolfo è maggiore per i campioni dove il contenuto di argento superficiale è maggiore (argento e Silver plated). Infatti, visivamente la variazione di colore è maggiore per questi due campioni rispetto ai campioni 1 e 4. E' inoltre evidente la presenza di umidità o di idrossidi sulla superficie dei campioni.

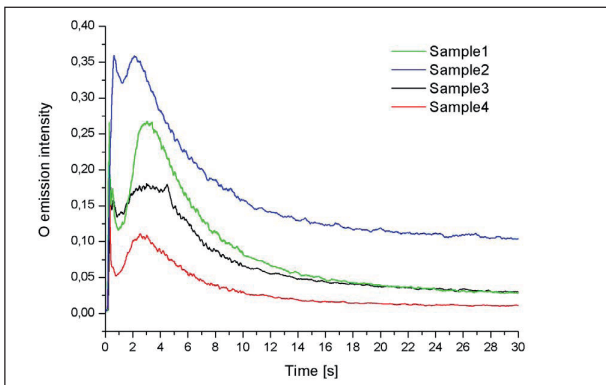
In questa tipologia di test è possibile che l'umidità relativa all'interno della camera sia minore rispetto a quella che si genera durante il test di solforazione. La concentrazione di acqua sulla superficie dei campioni risulta quindi minore e concorre a favorire la reazione di solforazione dell'argento rispetto a quella di ossidazione del rame.

Lo spessore dello strato di umidità superficiale è comunque da considerarsi come un catalizzatore per entrambe le reazioni in quanto consente di portare in intimo contatto le specie reagenti. Inoltre, il verificarsi di reazioni chimiche nello stato liquido e non nello stato gassoso significa avere una diminuzione dell'energia di attivazione per il processo. Questo spiegherebbe la maggiore concentrazione superficiale di solfuri nei campioni con una maggiore concentrazione di argento (Sample2 e Sample3) e quindi i dati relativi alla variazione di colore ed i dati ottenuti dalla prova di solforazione per il campione di Sterling Silver (Sample1).

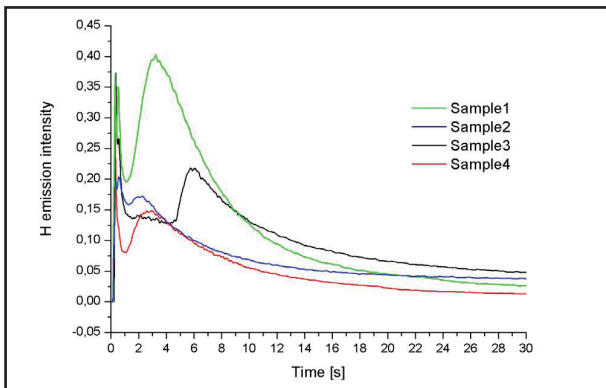
In conclusione, si potrebbero identificare due tipo di reazioni, la prima tra lo zolfo e l'argento e la seconda tra l'ossigeno e il rame (non escludendo comunque la possibilità di formazione di solfuri e solfati di rame all'interno del film di tarnish). Entrambe le reazioni portano a variazioni di colore del campione ma queste sono più marcate quando viene attivata, attraverso la presenza di umidità, quella relativa all'ossidazione del rame.



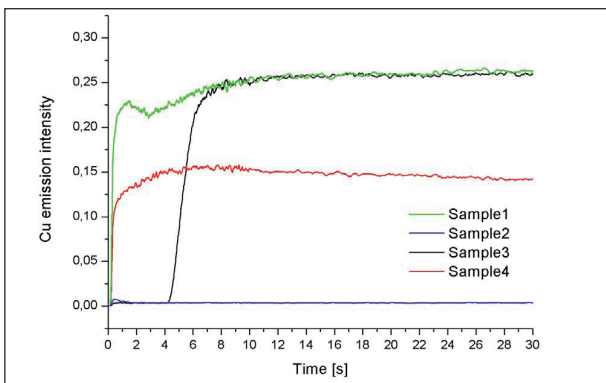
**Grafico 29 - Profilo di concentrazione dello zolfo dopo lo Xenotest**



**Grafico 30 - Profilo di concentrazione dell'ossigeno dopo Xenotest**



**Grafico 31 - Profilo di concentrazione dell'idrogeno dopo Xenotest**



**Grafico 32 - Profilo di concentrazione del rame dopo Xenotest**

Durante le analisi GDOES sono stati determinati anche i profili di concentrazione per elementi quali azoto, carbonio, silicio e zinco. I primi due elementi, azoto e carbonio, sono delle impurezze presenti all'interno della camera nella quale viene generato il plasma e derivano dall'ambiente esterno oppure da contaminazioni del gas argon. I profili di concentrazione per il silicio e lo zinco, relativi per il campione 4, non hanno evidenziato particolari andamenti in quanto hanno mostrato una concentrazione costante lungo tutto lo strato analizzato. Per questi motivi, e per chiarezza di esposizione, si è deciso quindi di omettere questi dati dai grafici precedentemente riportati.

## Considerazioni conclusive

Come abbiamo visto dai test svolti, la resistenza al tarnish di una lega d'argento dipende in parte dal tipo di test al quale l'oggetto viene sottoposto. Infatti, dal confronto dei dati relativi alle prove di solforazione e quelli forniti dallo Xenotest, è possibile notare comportamenti diversi per campioni costituiti dalla stessa lega. Se si prendono in considerazione, ad esempio, i Grafici 25 e 29, che riportano il profilo di concentrazione dello zolfo sugli oggetti testati, è possibile vedere come il campione 1 (Sterling Silver) subisca una aggressione elevata durante la prova di solforazione, mentre, lo stesso campione sottoposto a Xenotest, mostra invece un comportamento che risulta migliore rispetto a quello riscontrato, per esempio, per il campione 2 (argento puro). Allo stesso modo, i campioni contenenti una percentuale maggiore di argento sulla loro superficie (campione 2 e 3), hanno dimostrato un buon comportamento durante il test di solforazione ma, durante lo Xenotest, sono stati quelli a subire una variazione di colore più marcata (vedi Figura 5 e 9).

La reazione di tarnish risulta quindi avere un meccanismo complicato, composto da svariate reazioni chimiche (come ipotizzato all'inizio di questo lavoro), e come dimostrato attraverso l'evoluzione temporale dei dati colorimetrici raccolti durante lo Xenotest (vedi Figura 8 e 9). Si ha quindi che la formazione del film di tarnish, e di conseguenza la variazione di colore ad esso associato, non è univocamente correlata alla sola reazione tra lo zolfo e l'argento. Il tarnish potrebbe quindi dipendere anche da fattori quali:

- l'effettivo contenuto di argento sulla superficie;
- la presenza di elementi meno nobili (ad esempio il rame) che reagiscono preferenzialmente con gli inquinanti atmosferici;
- la presenza di elementi quali il silicio e lo zinco che possono formare ossidi inerti sulla superficie dell'oggetto limitando così la concentrazione e la reattività di altre specie chimiche presenti nella lega;
- la presenza di una struttura bi-fasica che può generare delle micro-celle sulla superficie dell'oggetto oppure può fungere da punto di innesco per la reazione;
- nonché la presenza di un film di umidità sulla superficie del campione.



Da queste considerazioni, e dal fatto che, nelle analisi GDOES è stata rilevata la presenza di ossigeno ed idrogeno sulla superficie dei campioni (in concomitanza con la presenza di zolfo) è possibile che il fenomeno di tarnish interessi, oltre alla solfurazione dell'argento, anche reazioni di solfurazione ed ossidazione degli altri elementi costituenti la lega come ad esempio il rame. E' possibile quindi che la variazione superficiale di colore, riscontrata negli oggetti d'argento, non sia dovuta esclusivamente alla sola reazione di solfurazione dell'argento ma che coinvolga anche la formazione superficiale di altre specie chimiche.

La corrosione del rame legata al contatto diretto con l'atmosfera è ben conosciuta in quanto studiata approfonditamente durante gli anni e i secoli scorsi. Il contatto del rame, o sue leghe, con l'atmosfera porta alla formazione oltre ad ossidi di una grande quantità di composti in funzione dei tipi di inquinanti presenti. Inizialmente, ossigeno ed acqua reagiscono con il rame per formare una struttura superficiale del tipo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/[\text{Cu}(\text{OH})_2$  oppure  $\text{CuO} \times \text{H}_2\text{O}]$ , dove il principale componente è  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprite). Successivamente seguono le reazioni con gli inquinanti presenti come gas (cioè  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ , e  $\text{H}_2\text{S}$ ). I principali composti che si possono trovare sulla superficie sono quindi  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , e nelle aree urbane anche  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_x$ , e  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  [6, 7, 8].

Nelle prove di solfurazione relative al campione 1 è possibile che lo strato superficiale, in un primo momento correlato esclusivamente con la sola formazione superficiale di solfuri, sia in realtà costituito principalmente da cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), idrossido di rame ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e solfati di rame. Si ipotizza infatti che la variazione di colore che interessa la superficie dei campioni sia dovuta principalmente alla formazione di questi composti ed in parte alla reazione di solfurazione dell'argento. L'analisi visiva di questo film è compatibile con una struttura del tipo  $\text{Cu}_2\text{O}/[\text{Cu}(\text{OH})_2$  oppure  $\text{CuO} \times \text{H}_2\text{O}]$ .

Durante il test di solfurazione è presumibile la formazione in un primo momento di cuprite; questa reazione è favorita dalla umidità che si va a depositare nei primi minuti di test sulla superficie del campione e dalla elevata concentrazione di ossigeno a contatto con il campione. La variazione del colore è quindi funzione dello spessore di cuprite che si va a formare e può variare da giallo a rossastro. Essendo la camera di prova chiusa, l'umidità relativa all'interno di essa va ad aumentare, passando da circa 30% a circa 80%, così come la quantità di umidità adsorbita sulla superficie del campione. In questo modo, gli atomi di rame possono venire complessati dalle molecole di acqua o reagire con esse per portare alla formazione di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dal caratteristico colore azzurro. Questo strato di idrossido si formerà sopra quello di cuprite in quanto è maggiore la concentrazione di molecole di acqua. Questo meccanismo può quindi spiegare l'analisi visiva eseguita sul campione 1 dopo la prova di solfurazione, riportata nella Figura 22.

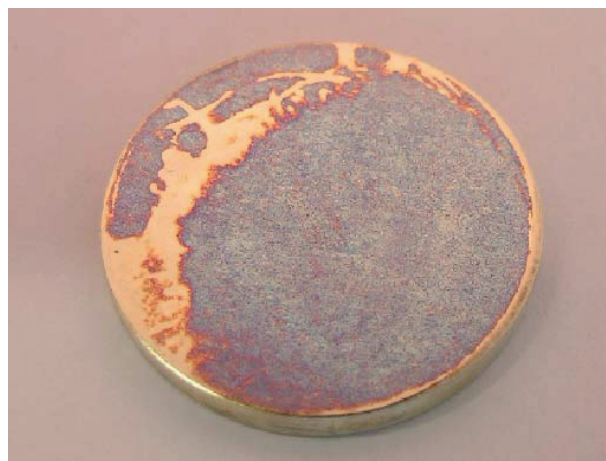


Foto 22 - Campione Sample1 dopo prova di solfurazione della durata di 40 minuti.

Questa lega è formata da argento e rame e, come visto dalle osservazioni SEM, si ha una struttura superficiale nella quale, fasi ad alta concentrazione di rame si alternano con fasi a bassa concentrazione. Il fenomeno evidenziato dalle micrografie SEM può quindi velocizzare ulteriormente la cinetica di formazione di queste specie. La reazione infatti avviene preferibilmente nelle zone meno "nobili" dell'oggetto. Inoltre, la presenza di acido solfidrico all'interno della camera fornisce comunque un ambiente acido che va ad attivare la reazione di ossidazione e complessazione del rame.

Il meccanismo proposto può in questo modo rendere atto della non elevata ripetibilità delle misurazioni colorimetriche eseguite sui campioni 1 dopo il test di solfurazione. L'elevata dispersione dei dati numerici può quindi essere correlata con la variazione composizionale superficiale di ogni singolo campione analizzato, in quanto, come visto, è determinante il contenuto di rame a stretto contatto con l'ambiente esterno e, inoltre, può dipendere da leggere variazioni di umidità relativa all'interno della camera di reazione che inducono pesanti variazioni nella velocità di reazione. Essendo preponderante la velocità di formazione dell'ossido di rame è possibile considerare che la formazione di solfuro di rame sia trascurabile rispetto a quella degli ossidi. Non si esclude comunque la formazione di solfati di rame a discapito dei solfuri.

La solfurazione dell'argento avviene in parallelo all'ossidazione del rame ma questa non sembra essere dipendente in modo così evidente dalla umidità relativa così come la reazione che interessa il rame. Infatti, la variazione di colore presente sui campioni a maggiore contenuto di argento (Campione 2 e 3) risulta nettamente minore rispetto a quella del campione 1, e presenta una buona omogeneità superficiale del film formatosi. Tra i campioni 2 e 3 si possono notare delle variazioni di colorazione correlabili con la rifinitura superficiale dei campioni. Infatti, dall'analisi GDOES (Grafico 20 e 21) è possibile notare come lo zolfo abbia subito fenomeni di diffusione all'interno del film di argento durante lo Xenotest, probabilmente legati

alla maggiore temperatura provocata dalle radiazioni luminose incidenti che possono aver degradato il film di coating permettendo una diffusione maggiore degli inquinanti atmosferici.

Il comportante del campione 4 allora è quindi compatibile con questa teoria in quanto sembra che l'argento contenuto in esso tenda ad aumentare la propria concentrazione in prossimità della superficie a discapito del rame. Dalle analisi SEM è possibile vedere la presenza anche in questo campione di una struttura bi-fasica che può accelerare il processo di tarnish così come visto per il campione 1 (Sterling Silver). Comunque, la presenza nel campione 4 di elementi come zinco e silicio può indurre una inibizione del processo di ossidazione del rame nelle fase dove questo elemento è presente in concentrazione maggiore e fungere quindi da elemento sacrificale.

Si è visto che il contenuto di rame nei campioni gioca un ruolo fondamentale nei fenomeni di tarnish. Al momento, con i dati in nostro possesso, risulta difficile correlare in modo univoco la concentrazione di argento nella superficie con il contenuto di zolfo presente nel film di tarnish per i diversi test. Occorrerebbe, innanzitutto, ripetere i test di solforazione e Xenotest cercando di analizzare, a parità di concentrazione di inquinanti nella camera, la dipendenza della concentrazione di rame nei campioni dall'umidità relativa e dalla temperatura e radiazione incidente. Questo significa studiare un nuovo setup sperimentale per il test di solforazione e quindi anche per lo Xenotest.

Occorrerebbe inoltre implementare un metodo di calibrazione per lo spettrometro GDOES con il quale sia possibile avere una corrispondenza certa tra l'intensità di emissione degli elementi e la loro concentrazione superficiale nonché una stima della velocità di sputtering in modo tale da poter calcolare lo spessore e quindi la velocità di crescita del film.

Con questi dati in nostro possesso si potrebbe pensare di caratterizzare completamente il meccanismo di reazione e crescita del film di tarnish in modo tale da essere in grado, in una fase successiva, di analizzare il ruolo di ogni singolo elemento chimico introdotto nel campione nonché, attraverso l'utilizzo di un colorimetro, avere una metodica semplice per stimare il tempo di vita di un campione da analisi eseguite in laboratorio.

Secondo il nostro punto di vista l'utilizzo di questo tipo di test di solforazione non risulta essere adeguato per valutare l'effettiva resistenza al tarnish dei campioni in lega d'argento in quanto non è possibile avere un controllo accurato su alcuni parametri che sembrano essere determinanti per la cinetica di questo fenomeno.

Ipotizzando di dover studiare una nuova metodica per i test di tarnish, questa dovrebbe poter permettere il controllo della temperatura e della umidità relativa all'interno della camera di reazione. Il test di tarnish dovrebbe inoltre permettere l'introduzione di miscele gassose contenenti elementi inquinanti a concentrazione nota (solfuri, cloruri, ecc.). Il controllo di questi parametri serve per comprendere appieno il mecca-

nismo di questo fenomeno e quindi per valutare la cinetica di reazione.

L'utilizzo dello spettrofotometro per valutare la variazione di colore subita dai campioni sembra essere una scelta adeguata. Lo strumento infatti consente, attraverso l'utilizzo delle coordinate colorimetriche  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , ma soprattutto del vettore  $\Delta E$ , di determinare in modo accurato e sensibile le più minime variazioni che interessano lo spettro di riflettanza dei campioni. Come detto in precedenza, l'utilizzo dello Xenotest in questo lavoro, è stato dettato dalla necessità di simulare quello che accade agli oggetti di argento nelle vetrine dei negozi. Purtroppo lo strumento, sebbene possieda un controllo della temperatura e la possibilità di regolare e controllare l'umidità relativa, non permette di introdurre al suo interno nessun elemento inquinante.

## 10. Ringraziamenti

Il Laboratorio Ricerca e Sviluppo di ProGold S.r.l. ringrazia per la collaborazione e la tempestività delle analisi condotte il Dr. Simone Vezzù del Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie CIVEN di Marghera (VE).

## 11. Bibliografia

- [1] Lee J.I., Howard J.J., Kellar W., Cross W., Han K.N., "Electrochemical Interaction between Silver and Sulfur in Sodium Sulfide Solutions", Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 32B, 895 (2001)
- [2] Ramous E., "Il problema dell'annarimento dell'argento: perché accade e quali le modalità di valutazione del fenomeno", Jewellery Technology Forum, 259-270 (2005)
- [3] Gal-Or L., "Tarnish and Corrosion of Silver and Gold Alloys", The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, Ed. D. Schneller
- [4] Ingo G.M., Calliari I., "Combinated use of GDOES, SEM+EDS, XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archaeological bronzes", Applied Physics A, 79, 199-203 (2004)
- [5] Calliari I., Ingo G.M., "Microchemical study of the corrosion products on ancient bronzes by means of glow discharge optical emission spectrometry", Surface and Interface Analysis, 30, 264-268 (2000)
- [6] Syed S., "Atmospheric Corrosion of Materials", Emirates Journal Engineering Research, 11(1), 1-24 (2006)
- [7] ASM Handbook, Vol.13, Corrosion
- [8] Corrosion Resistant Materials Handbook, De Renzo D.J., Fourth Edition (1985)