

# Nuovo metodo di valutazione istantanea della velocità di corrosione atmosferica dei bronzi dorati

Bruno Mazza, Pietro Pedferri, Giorgio Re, Dany Sinigaglia, Alberto Cigada (\*)

**Riassunto** - Nel quadro dello studio della resistenza alla corrosione atmosferica dei bronzi dorati che si sta svolgendo presso l'Istituto di Elettrochimica del Politecnico di Milano in collaborazione con il Centro del CNR « Gino Bozza », si è messo a punto un modello di sistema di corrosione che simula le condizioni di funzionamento dei bronzi dorati esposti all'atmosfera e che permette di determinare istantaneamente la velocità del fenomeno corrosivo.

Il metodo di misura si basa sul rilievo della corrente circolante in una catena galvanica costituita appunto da bronzo ricoperto da prodotti di corrosione (ottenuti artificialmente), rivestiti a loro volta da una lamina d'oro. La misura è ottenuta cortocircuitando il bronzo e l'oro attraverso un amperometro a resistenza nulla.

Con questo metodo è possibile determinare istantaneamente la velocità con cui si produce il fenomeno corrosivo, anche per valori estremamente bassi di tale velocità: infatti si possono misurare correnti dell'ordine di  $10^{-9}$  A, che corrispondono a velocità di penetrazione, su campioni con area esposta di 10 cm<sup>2</sup>, pari a 1 mm/milione di anni.

Il metodo messo a punto anzitutto consente di studiare fenomeni di interesse generale nel campo della corrosione atmosferica e di determinare in particolare l'influenza sulla velocità di corrosione dei bronzi dorati di vari fattori quali: l'umidità relativa, la temperatura, l'inquinamento atmosferico; permette inoltre di valutare l'efficacia (e quindi di consentirne la realizzazione) di metodi di prevenzione della corrosione quali: applicazione di sovratemperature rispetto all'ambiente, uso di inibitori, ecc.

**Title** - New method to measure the instantaneous rate of the atmospheric corrosion processes on gold plated bronzes.

**Abstract** - This method is based on the measure-

ment of the current flowing in a galvanic cell formed by bronze, corrosion products, and gold film.

By this method it is possible to study: in general basic phenomena in the atmospheric corrosion field, and in particular the influence on the corrosion rate of gold-plated bronzes of various factors (moisture, temperature, pollution, etc.) and the reliability of methods of corrosion prevention (heating, inhibitors, etc.). Some results are presented and briefly discussed.

In questa comunicazione diamo i primi risultati degli studi (effettuati presso l'Istituto di Chimica-Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano nel quadro del programma di collaborazione con il Centro del CNR « G. Bozza » per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte) relativi ad un sistema di corrosione simulante il comportamento dei bronzi dorati esposti all'atmosfera.

Il sistema consiste in un « sandwich » (fig. 1) costituito da bronzo ricoperto da suoi prodotti di corrosione ottenuti artificialmente, sui quali è infine applicata una lamina d'oro di elevata porosità. Esso costituisce una catena galvanica che può essere cortocircuitata per riprodurre il fenomeno corrosivo e la corrente circolante, chiudendo appunto il sistema su di un amperometro a resistenza nulla, dà una misura istantanea e continua della velocità di corrosione del bronzo nelle condizioni in cui si opera (1).

Tali condizioni (in particolare per quanto concerne: presenza o meno di un velo liquido sul rivestimento di oro; umidità relativa dell'ambiente

(\*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano. Centro di studio del CNR sui processi elettrodici.

(1) In effetti la velocità di corrosione del bronzo risulta determinata, oltre che dall'attività di tale catena galvanica (macrocella bronzo/oro), anche dall'attività delle coppie locali sul bronzo. Tuttavia quest'ultima, già piccola rispetto alla prima in assenza di accoppiamento con l'oro, è ulteriormente ridotta dal funzionamento della macrocella (effetto differenziale [1]).

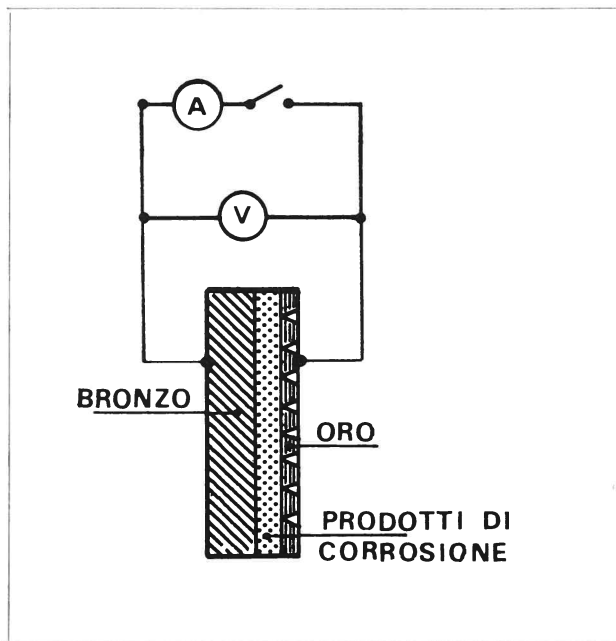


Fig. 1 - Schema del sistema di corrosione: bronzo/prodotti di corrosione/oro, realizzato artificialmente.

in cui il sistema è immerso; presenza in esso di agenti inquinanti e loro tenore; utilizzazione di inibitori di corrosione; temperatura del sistema ed eventuale imposizione di differenze di temperatura fra sistema ed ambiente, ecc.) possono essere variate a piacere, oppure corrispondere alle condizioni reali in cui vengono a trovarsi opere d'arte in bronzo dorato esposte all'atmosfera.

L'idea di realizzare il sistema descritto è maturata dall'analisi degli studi effettuati sulla porta del Paradiso del Battistero di Firenze [2] e sui cavalli di San Marco a Venezia [2, 3], dai quali è risultato che tra il rivestimento d'oro e il sottostante bronzo è spesso interposto uno strato di prodotti di corrosione.

Il sistema messo a punto è pertanto un modello razionalizzato dei sistemi reali, un modello in cui si sono cioè eliminati i corto-circuiti interni costituiti da contatti diretti tra oro e bronzo, sempre presenti nei sistemi reali, ed in cui si sono invece stabilite condizioni di corto-circuito esterno attraverso un amperometro a resistenza nulla.

Essendo possibile misurare correnti dell'ordine dei  $10^{-9}$  A, si giunge ad apprezzare, su campioni con area esposta di  $10 \text{ cm}^2$ , velocità di penetrazione dell'attacco pari a 1 mm/milione di anni.

Il modello è stato messo a punto avendo di mira gli scopi seguenti:

1) di misurare la velocità di attacco in varie condizioni ambientali, precisando in particolare l'influenza sulla stessa dei fattori già indicati: presenza di un velo liquido, umidità relativa, temperatura e inquinamento ambientale, ecc.;

2) di controllare l'efficacia di metodi già proposti per la salvaguardia di opere d'arte in bronzo

dorato o comunque suscettibili di applicazione, quali in particolare: controllo dell'umidità relativa ambientale, impiego di inibitori [4], applicazione di sovratemperature rispetto all'ambiente [5, 6], ecc.;

3) di definire, mediante l'inserimento di opportuni elettrodi di riferimento, il bilancio delle tensioni nelle condizioni di circuito aperto e di corto-circuito, in modo da determinare da un lato il lavoro motore disponibile per il prodursi del processo di attacco e dall'altro il tipo di controllo cinetico (anodico, catodico, ohmico) cui tale processo è soggetto, precisando così fenomeni essenziali per la conoscenza del comportamento corrosivistico dei bronzi dorati, ma anche di interesse più generale nel campo della corrosione atmosferica.

Dato il carattere di questo congresso riteniamo opportuno limitarci ad illustrare il sistema di corrosione e il metodo di misura che abbiamo messo a punto e a riportare, quasi ad esemplificazione delle possibilità di utilizzazione del metodo stesso, alcuni risultati ottenuti relativamente ai punti 1 e 2.

### Parte sperimentale

Per la preparazione dei campioni si è utilizzato un getto di bronzo appositamente fuso, della seguente composizione (che rientra nella specifica B Zn 7 UNI 1701): Cu : 83,90%; Sn : 5,80%; Pb : 4,25%; Zn : 5,30%; Fe : tracce; Ni : 0,58%.

Per la formazione artificiale della patina di prodotti di corrosione si sono seguite le indicazioni di Vernon [7], trattando il bronzo anodicamente per circa 15' ad una d.d.c. di  $4 \text{ A/dm}^2$ , in soluzione acquosa di  $\text{MgSO}_4$  (10% in peso),  $\text{Mg(OH)}_2$  (2%),  $\text{KBrO}_3$  (2%), a  $95^\circ\text{C}$ .

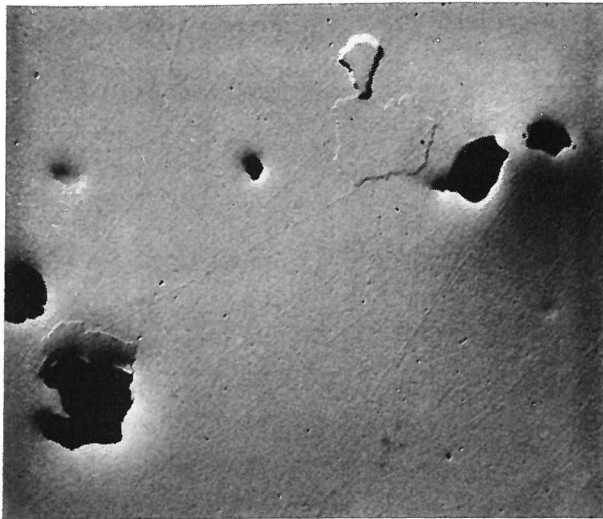
Con questo procedimento si ottiene una patina molto aderente al metallo base, di spessore pari a circa  $70 \mu$ , costituita da un solfato basico di rame di composizione vicina a quella della patina di formazione naturale analizzata da Vernon.

Le lamine d'oro sono state preparate depositandole su supporto inerte (dal quale venivano poi facilmente distaccate) mediante la tecnica della evaporazione sotto vuoto. Lo spessore delle lamine usate era di circa  $20 \mu$ . Il controllo della loro porosità è stato effettuato con osservazioni microscopiche (fig. 2) e con tecniche di tipo elettrochimico. Risultano presenti numerosissimi pori di diametro inferiore al micron, nonché piccoli fori di diametro dell'ordine di  $10 \mu$ , indicativamente con una densità di 100 per  $\text{mm}^2$ .

In fig. 3 è riportata una sezione del sistema: bronzo/prodotti di corrosione/oro, realizzato artificialmente.

L'ambiente in cui il sistema è stato posto ad operare era costituito da aria per uso cromatografico e vapor d'acqua (con umidità relativa variata a piacere tra il 60% e la saturazione).

Prima della loro utilizzazione nelle diverse prove i campioni erano posti a funzionare in cortocir-



10  $\mu$

Fig. 2 - Micrografia elettronica a scansione della superficie della lamina d'oro del sistema di fig. 1.

cuito per alcuni giorni in ambiente saturo, allo scopo di realizzare un «invecchiamento» degli stessi che consentisse di ridurre le irriproducibilità di comportamento che si riscontrano in particolare nel periodo iniziale.

### Risultati sperimentali

#### Umidità relativa

Per i campioni posti in un ambiente saturo di vapor d'acqua in presenza di condensa visibile sulla superficie della lamina d'oro, la corrente di corrosione è lentamente decrescente nel tempo, con un valore, dopo 24 h, di circa 400 nano A/cm<sup>2</sup> (2).

In ambiente ad umidità relativa del 100%, ma senza apparente condensazione superficiale, la corrente di corrosione risulta all'incirca di un ordine di grandezza inferiore (fig. 4). Essa diminuisce poi rapidamente (fig. 4) man mano che l'umidità relativa diminuisce (a temperatura costante), passando da qualche decina di nano A/cm<sup>2</sup> in ambiente saturo, a frazioni di nano A/cm<sup>2</sup> quando l'umidità relativa è del 60% (i valori si riferiscono sempre ad un tempo di esposizione di 24 h).

(2) Per confronto la corrente di corrosione del sistema completamente immerso in acqua distillata è 4000 nanoA/cm<sup>2</sup> (tempo di esposizione 24 h). Questo valore notevolmente più elevato, nonostante le peggiori condizioni per quanto concerne l'apporto di ossigeno alla superficie catodica, è presumibilmente da mettere in relazione alle migliori condizioni di bagnamento che si hanno quando il campione è completamente immerso rispetto al caso di presenza di condensa. Anche nel caso di completa immersione del campione la corrente di corrosione è lentamente decrescente nel tempo: indicativamente si riduce di 5 volte in 10 giorni.

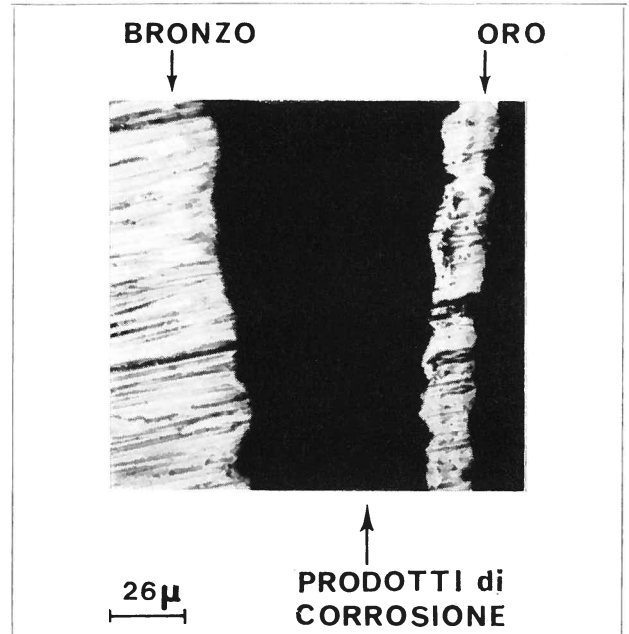


Fig. 3 - Sezione del sistema: bronzo/prodotti di corrosione/oro, realizzato artificialmente.

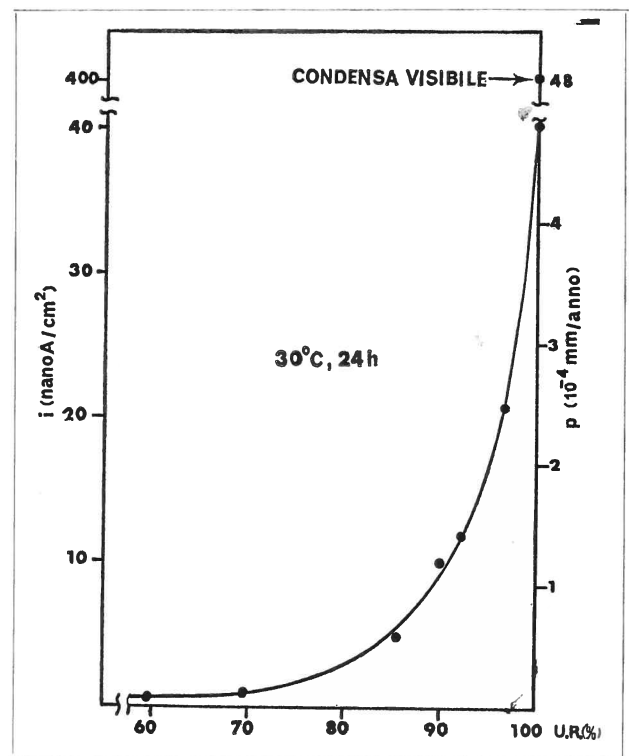


Fig. 4 - Andamento della corrente di cortocircuito ( $i$ ) del sistema di fig. 1 al variare dell'umidità ambientale relativa (U.R.) a temperatura costante ( $T = 30^\circ\text{C}$ ); tempo di esposizione 24 h. Sulla scala delle ordinate a destra i valori di corrente sono tradotti in velocità di penetrazione dell'attacco ( $p$ ).

L'andamento nel tempo della corrente di corrosione del sistema posto asciutto in ambienti a diversi valori di umidità relativa è riportato in fig. 5:

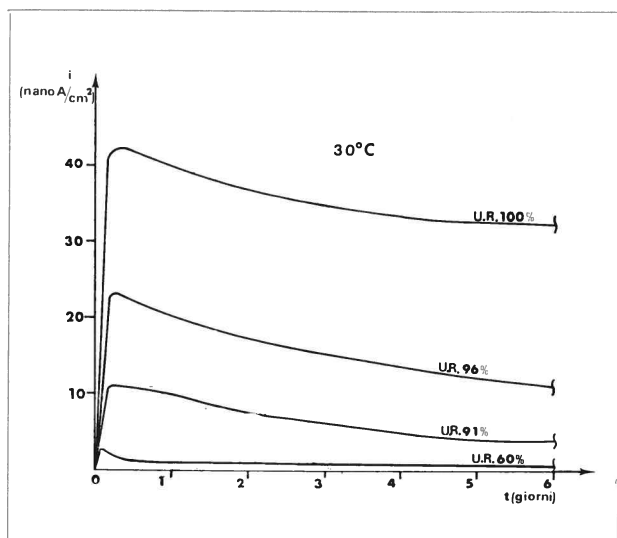


Fig. 5 - Andamento nel tempo della corrente di cortocircuito del sistema di fig. 1 posto, previo essiccamento, in ambienti a diversa umidità relativa.

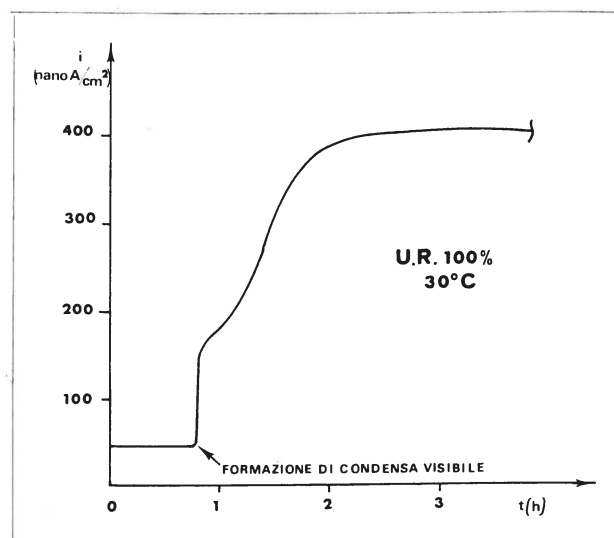


Fig. 6 - Effetto della formazione di condensa alla superficie della lamina d'oro, sull'andamento nel tempo della corrente di cortocircuito del sistema di fig. 1.

tale corrente aumenta man mano che il campione assorbe umidità, raggiunge un massimo dopo qualche ora per poi diminuire lentamente ma continuamente nel tempo. A titolo indicativo, dopo un mese di funzionamento si raggiungono valori di un ordine di grandezza inferiori (e la corrente continua a decrescere).

Provini esposti più volte in tempi successivi presentano, a parità di condizioni, correnti di corrosione ogni volta più basse.

Tali effetti di inibizione vengono in larga misura eliminati non appena la superficie della lamina d'oro venga bagnata (ad es. a causa della pioggia se il campione è esposto all'atmosfera; o in seguito a formazione di condensa dovuta ad un sottoraffreddamento della lamina d'oro rispetto all'ambiente; oppure semplicemente strofinando la lamina d'oro con un batuffolo di cotone umido); si ha allora un rapido aumento della corrente di corrosione fino ai valori che si riscontrano normalmente in presenza di velo liquido (fig. 6).

Senza volere in questa sede entrare nel merito di un maggior approfondimento degli aspetti elettrochimici del fenomeno, diciamo solo che riteniamo che l'inibizione della corrosione che sopravviene nel tempo, per quanto concerne quella parte di essa che viene eliminata bagnando il campione, sia essenzialmente legata ad un aumento della polarizzazione di concentrazione catodica, cioè sia dovuta a variazioni di composizione chimica della fase elettrolitica alla superficie della lamina d'oro, in relazione alla reazione catodica di riduzione di ossigeno che ivi si produce e che dà luogo ad una locale alcalinizzazione ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ ).

L'andamento nel tempo della tensione del sistema dopo l'apertura del circuito (fig. 7, curva I) mostra infatti come il lavoro motore disponibile per la circolazione di corrente nel sistema stesso chiuso in cortocircuito, venga dissipato per la

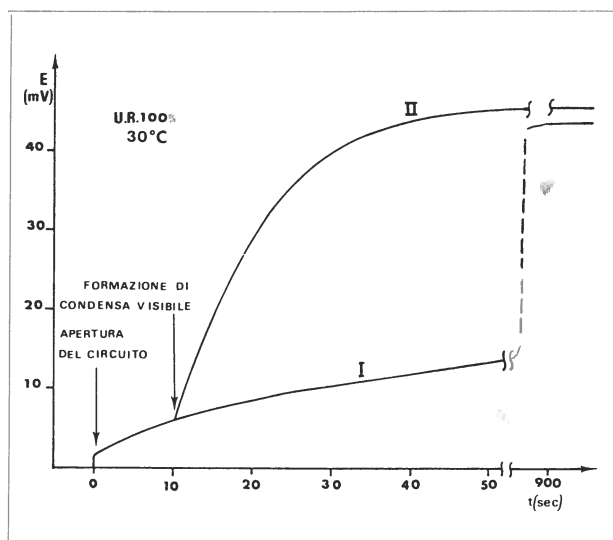


Fig. 7 - Andamento nel tempo della tensione del sistema di fig. 1 dopo apertura del circuito (curva I) ed effetto su tale andamento della formazione di condensa sulla superficie della lamina d'oro (curva II).

maggior parte in forma di polarizzazione di concentrazione, a lenta scomparsa nel tempo<sup>(3)</sup>, risultando invece trascurabili i contributi che scompaiono istantaneamente, vale a dire la caduta ohmica e le polarizzazioni elettroliche di barriera. D'altra parte, gli effetti osservati di polarizzazione di concentrazione sono rapidamente eliminati (fig. 7, curva II), non appena la superficie catodica della lamina d'oro venga bagnata.

<sup>(3)</sup> La notevole durata dei tempi di decadimento del contributo a lenta scomparsa testimonia inoltre della estrema lentezza dei fenomeni diffusivi che riequilibrano, dopo l'interruzione della corrente, la composizione chimica della fase elettrolitica.

Per quanto concerne invece quella parte di inibizione che interviene in tempi più lunghi e che non è eliminata bagnando il campione, riteniamo che essa sia essenzialmente legata a separazione di nuovi prodotti di corrosione e/o modificazione di quelli preesistenti. Ciò è stato evidenziato ad es. nel caso di completa immersione in acqua distillata del campione, nei cui pori si è riscontrata la presenza di ossidulo rameoso.

#### Inibitori di corrosione

Si sono utilizzati due inibitori di corrosione: il 2-mercaptobenzotiazolo e il benzotriazolo.

L'inibizione sia con il 2-mercaptobenzotiazolo che con il benzotriazolo si è effettuata immergendo

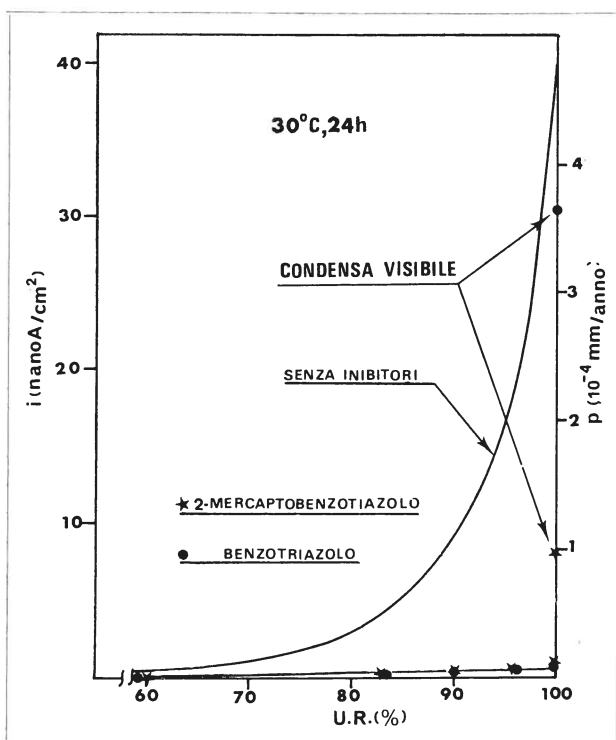


Fig. 8 - Effetto degli inibitori di corrosione: 2-mercaptobenzotiazolo e benzotriazolo sulla corrente di cortocircuito del sistema di fig. 1, al variare della umidità relativa.

il campione per 15' in soluzione al 3% di alcool etilico assoluto, a 60°C.

I risultati sono riportati in fig.8. Come si vede, l'effetto dei due inibitori è relevantissimo, soprattutto ai più elevati valori di umidità relativa ed anche in presenza di condensa visibile, caso in cui la corrente di corrosione decresce da  $\approx 400$  nano A/cm<sup>2</sup> a  $\approx 30$  nano A/cm<sup>2</sup> per il benzotriazolo ed a meno di 10 per il 2-mercaptobenzotiazolo (tempo di esposizione 24 h). L'effetto è analogo sui campioni completamente immersi in acqua distillata, diminuendo la corrente di corrosione da 4000 ad alcune decine di nano A/cm<sup>2</sup> (tempo di esposizione 24 h).

#### Sovrariscaldamento (e sottoraffreddamento) del sistema rispetto all'ambiente

L'applicazione al sistema, secondo le modalità indicate in fig. 9, di un sovrariscaldamento rispetto all'ambiente causa una diminuzione della corrente di corrosione, come è indicato in fig. 10

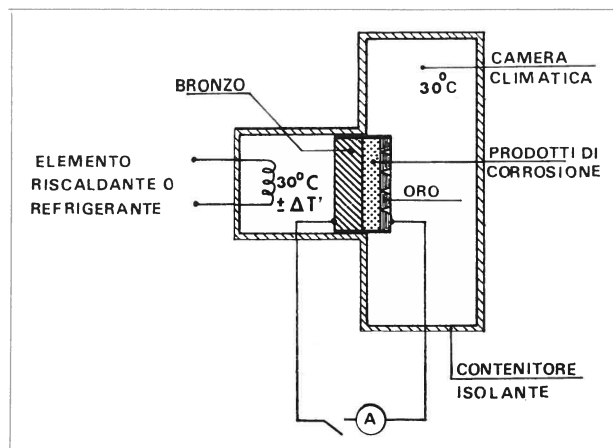


Fig. 9 - Rappresentazione schematica del metodo di applicazione al sistema di fig. 1 di sovrariscaldamenti (o sottoraffreddamenti) rispetto all'ambiente.

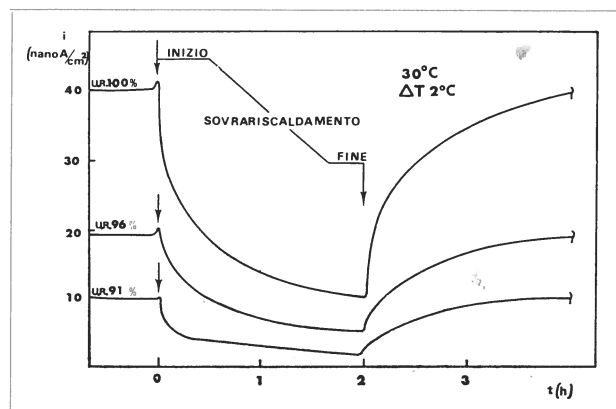


Fig. 10 - Effetto del sovrariscaldamento sull'andamento nel tempo della corrente di cortocircuito del sistema di fig. 1 per diversi valori dell'umidità relativa ambientale.

per diversi valori dell'umidità ambientale e per un valore di sovratemperatura effettiva ( $\Delta T$ ) della lamina d'oro di 2°C<sup>(4)</sup>.

Si può osservare come il valore a cui si porta

(4) Data la presenza nel sistema artificiale dello strato intermedio termicamente isolante di prodotti di corrosione, con la completa eliminazione dei contatti diretti bronzo/oro (essendosi realizzato, mediante la inserzione dell'amperometro a resistenza nulla, un cortocircuito elettrico ma non termico), è da rilevare, in queste misure, relative all'effetto del sovrariscaldamento (o del sottoraffreddamento), l'esistenza nel sistema stesso di un gradiente di temperatura, che dipende in particolare dalla conduttività termica dello strato di prodotti di corrosione. Tale circostanza non si verifica ovviamente nei sistemi reali.

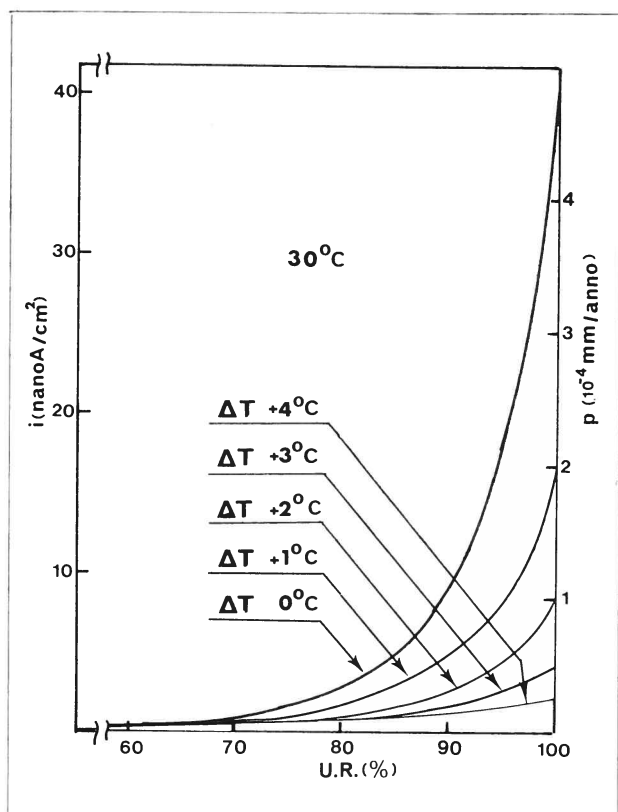


Fig. 11 - Diminuzioni previste (sulla base del diagramma dell'aria umida e del grafico di fig. 4) della corrente di cortocircuito del sistema di fig. 1, in diverse condizioni di sovrariscaldamento ( $\Delta T = 1, 2, 3, 4^\circ\text{C}$ ).

(dopo un certo transitorio) la corrente di corrosione per una data sovratemperatura effettiva imposta, sia quello prevedibile supponendo che il film d'aria a contatto o nei pori della lamina d'oro subisca un corrispondente riscaldamento a contenuto di acqua costante, e quindi una diminuzione di umidità relativa di entità ricavabile in base al diagramma dell'aria umida.

Pertanto, utilizzando semplicemente i grafici del tipo riportato in fig. 4 ed il diagramma dell'aria umida, si possono calcolare le diminuzioni di velocità di corrosione che si hanno, per ogni condizione di umidità relativa, in corrispondenza ai diversi valori di sovratemperatura effettiva applicata. A scopo di esemplificazione, alcuni risultati di tale calcolo (per  $\Delta T = 1, 2, 3, 4^\circ\text{C}$ ) sono diagrammati in figura 11.

Si sottolinea che gli effetti descritti del sovrariscaldamento del sistema rispetto all'ambiente si riferiscono al caso in cui quest'ultimo è costituito solamente di ossigeno, azoto e vapor d'acqua, in assenza cioè di agenti inquinanti.

Infatti, in presenza in particolare di anidride solforosa, è presumibile che all'azione puramente fisica se ne possano sovrapporre altre di tipo chimico, come ad es. l'alterazione della natura dei prodotti di corrosione, l'intervento di condensazione chimica o un'azione «depolarizzante» rispetto al processo catodico [8].

Si sono altresì effettuate prove di sottoraffreddamento, ma con risultati diversi da quelli prevedibili in base al diagramma dell'aria umida in quanto non solo non si ritrovano sperimentalmente gli aumenti calcolati di velocità di corrosione, ma addirittura spesso si hanno sensibili diminuzioni della velocità stessa, il che dimostra che il fenomeno in questo caso è più complesso e merita un ulteriore approfondimento.

## Discussione

Nel sistema di corrosione realizzato artificialmente, essenzialmente due sono le caratteristiche che possono fare scostare il suo comportamento da quello di un sistema reale:

1) le caratteristiche di porosità del rivestimento d'oro (vale a dire: numero, forma e dimensioni dei pori), che sono strettamente legate al metodo di ottenimento del rivestimento stesso;

2) le caratteristiche di composizione chimica, struttura, ripartizione e spessore dei prodotti di corrosione che, diversamente da quanto accade nei sistemi reali, nel modello artificiale sono uniformi sulla sua superficie e soprattutto non sono state influenzate dalle vicende, a volte sviluppatasi nel corso di millenni, subite dai prodotti di corrosione formati naturalmente.

Queste caratteristiche sono peraltro essenziali a determinare la velocità di corrosione, in quanto ad esse sono legate: da un lato l'entità della condensazione capillare o chimica che porta alla formazione della fase elettrolitica ed al conseguente funzionamento galvanico del sistema, con circolazione di corrente nello stesso; e dall'altro, l'entità della resistenza equivalente del sistema che definisce, per un dato lavoro motore, il valore della corrente circolante <sup>(5)</sup>.

Pertanto la validità del modello messo a punto e la conseguente utilizzabilità dei risultati con esso ottenuti sono da riferirsi anzitutto in senso qualitativo all'influenza delle variabili operative sulla velocità di corrosione.

Peraltro riteniamo che il modello stesso possa rappresentare anche condizioni particolari, oppure medie, di funzionamento dei sistemi reali, nel senso che andiamo ora a precisare. Ad es. in un sistema reale la lamina d'oro risulta porosa, lacerata, difettosa o danneggiata in condizioni estremamente variabili da punto a punto e da caso a caso, per cui il raggio capillare dei pori o il raggio equivalente in corrispondenza ai bordi delle fessure copre uno spettro amplissimo di valori. Ebbene, utilizzando il modello con la lamina d'oro a porosità controllata sarà possibile ricoprire una determinata porzione di tale spettro, porzione che peraltro

<sup>(5)</sup> Come già si è detto, una continua e lenta diminuzione nel tempo della corrente di corrosione, indicativa di un «invecchiamento» del sistema, è stata osservata anche nelle nostre prove, della durata massima di qualche mese.

potrà anche essere variata variando le condizioni di preparazione della lamina stessa.

Fatte queste premesse, e rilevato ancora che il quadro fenomenologico prospettato in questa comunicazione potrebbe essere modificato dai risultati delle prove tuttora in corso di svolgimento, in presenza di agenti inquinanti come l'anidride solforosa che aumentano drasticamente l'aggressività ambientale, ci sembra già ora possibile trarre alcune conclusioni di significato pratico.

1) La velocità di corrosione aumenta in misura sensibile con l'umidità ambientale relativa solo quando questa superi una soglia che si può collocare intorno all'85-90%. L'aumento è ancor più rilevante in presenza di condensa e quindi, in pratica, in corrispondenza ad eventi quali pioggia, spruzzi, lavaggi, ecc. Ciò, ovviamente, in assenza di inibitori di corrosione o di sostanze idrorepellenti.

2) L'impiego di inibitori fa diminuire la velocità di corrosione proprio nelle condizioni di attacco più gravose, ovvero in presenza di velo liquido. A prescindere da eventuali effetti collaterali sulle caratteristiche estetiche superficiali delle opere d'arte, rimane tuttavia ancora da stabilire il grado di efficacia degli inibitori stessi nei tempi lunghi.

3) Il sovrariscaldamento del sistema rispetto all'ambiente determina una diminuzione della velocità di corrosione, rilevante soprattutto se l'umidità ambientale relativa è elevata.

4) Il sistema messo a punto può essere efficacemente utilizzato per definire (tramite il valore della sua corrente di cortocircuito) un indice della aggressività ambientale e delle sue variazioni nel tempo.

#### Bibliografia

- [1] Mazza B., Pedferri P., Sinigaglia D. - *Corrosione e protezione dei materiali metallici* - CLUP, Milano (1974).
- [2] Leoni M. - *La Metallurgia Italiana*, Atti notizie, XXVII, pag. 157-159 (1972).
- [3] Bearzi B. - *La Metallurgia Italiana*, Atti notizie, XX, pag. 203-210 (1965).
- [4] Borea P.A., Gilli G., Trabaneli G., Zucchi F. - *Università degli Studi di Ferrara, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. 54th Manifestation of the European Federation of Corrosion, Ferrara, 14-17th Sept. 1970 - Proceedings* - Ed. Università degli Studi di Ferrara (1971), pag. 893-917.
- [5] Dassù G., Piazzesi G., Alessandrini G. - *Centro « Gino Bozza » per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte - CNR (Politecnico di Milano) RP. 72.07/03 (1972); Alessandrini G., Dassù G., Piazzesi G.: ibidem, Rapporto compilato in data 6 ottobre 1972.*
- [6] *Centro « Gino Bozza » per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte - CNR (Politecnico di Milano), Corrispondenza privata con autori stranieri (1972).*
- [7] Vernon W.H.J. - *J. Inst. Metals*, XLIX, pag. 153 (1932); ibidem, XLII, pag. 181 (1929); ibidem, XLIV, pag. 389 (1930).
- [8] Tomashov N.D. - *Theory of Corrosion and Protection of Metals* - Mac Millan Company, New York-London (1966).