

Risultati derivanti da nuovi esami realizzati su manufatti bellici del VII a.C. e III a.C. rinvenuti in Etruria

C. Mapelli, W. Nicodemi, R. Venturini, R. Riva

Il presente studio ha l'obiettivo di chiarire alcuni aspetti relativi alle tecniche metallurgiche utilizzate dagli Etruschi e dai Romani in un periodo interessato da una forte interazione culturale ed economica tra questi popoli. Le analisi prendono in considerazione due lame rinvenute presso i siti etruschi di Chiusi e di Vetulonia. Gli esami in microscopia elettronica accoppiati ai risultati della spettroscopia a dispersione di energia hanno consentito di definire con maggiore precisione la composizione chimica delle inclusioni non metalliche presenti nei manufatti, così come la classica tecnica di spettroscopia con rifusione, operata attraverso fascio plasma, ha permesso di precisare meglio le analisi chimiche della matrice metallica dei manufatti. L'opportuno trattamento termodinamico di tali dati ha consentito di formulare nuove e plausibili ipotesi circa le temperature medie di esercizio degli antichi forni di riduzione.

L'applicazione della tecnica di diffrazione di elettroni retro-diffusi ha reso possibile la misura delle orientazioni cristallografiche, che interessano le diverse regioni delle lame prese in esame. I risultati mostrano la presenza di strutture cristallografiche dovute a processi di deformazione plastica in grado di fornire caratteristiche meccaniche apprezzabili, anche in un manufatto che presentano già di per sé una interessante organizzazione strutturale derivante dal processo di formatura e saldatura per frizione tipico delle cosiddette spade a pacchetto. Ne emerge un quadro che pone in evidenza l'elevata qualità metallurgica dei prodotti realizzati dagli etruschi, che certamente fu assimilata dai Romani, in quanto non poté non essere considerato un fattore strategico per l'esercizio e l'espansione del proprio potere.

Parole chiave:

archeometallurgia, acciaio, lav. plastiche caldo, caratterizzazione materiali, metallografia

INTRODUZIONE

Lo studio delle interazioni fra differenti culture può essere realizzato mediante l'analisi sistematica e precisa dei ritrovamenti archeologici. Essi possono testimoniare la presenza di contatti commerciali tra popoli ma anche la contaminazione tra le loro culture e le loro tecniche di produzione. Uno dei fenomeni di assimilazione più interessanti sono i rapporti tra gli Etruschi e i Romani, i quali conquistarono il dominio politico, ma non misero in atto solo lo sfruttamento delle miniere etrusche, piuttosto acquisirono e migliorarono le tecniche di produzione e lavorazione, importanti per la produzione di armi. L'evoluzione delle tecniche può essere identificata non solamente da aspetti estetici quali la forma, ma anche attraverso l'esame degli aspetti chimico-fisici e cristallografici dei reperti, che sono strettamente legati ai processi di produzione. In particolare, gli aspetti relativi all'operazione di deformazione plastica necessitano di un preciso set di parametri ripetibili (temperatura, riduzione,...) per ottenere orientazioni cristallografiche vantaggiose all'interno del manufatto.

Gli studi realizzati da C.Panseri [1] su due differenti spade etrusche datate VII sec. a.C. ("Lama Falcata di Vetulonia") e III sec. a.C. ("Daga di Chiusi") rappresentano un punto di partenza per capire l'abilità e le tecniche adottate dagli arti-



Figura 1 - Carta delle località dell'Etruria Antica [1] con indicata la zona di ritrovamento.

Figure 1 - Localization of the Etruscan sites in which the analysed sword blades were found.

C. Mapelli, W. Nicodemi, R. Venturini, R. Riva
Politecnico di Milano, Dipartimento di Meccanica,
Sezione Materiali per Applicazioni Meccaniche

Memoria presentata al Convegno AIM
"Metalli in Etruria: dalla produzione antica alla copia moderna",
Roma, 16 giugno 2005

giani dell'Italia centrale in quei secoli.

Il ritrovamento più antico è una spada falcata proveniente da Vetulonia risalente al VII sec. a.C., mentre il reperto trovato presso Chianciano, noto come Daga di Chiusi, è stato probabilmente prodotto nel III sec. a.C., sebbene non siano disponibili informazioni più precise poiché solo nel 1915 è stato acquistato dallo Stato Italiano da una collezione privata insieme a vasi ceramici provenienti da una tomba etrusca datati III sec. a.C..

Nonostante un certo numero di manufatti di ferro portati alla luce nelle metropoli etrusche si hanno poche notizie sulla tecnologia della lavorazione del ferro presso questa popolazione a causa della quasi totale assenza di analisi metallografiche. Lo studio di Panseri fu uno dei primi a proporre una descrizione sistematica mediante precise analisi metalurgiche delle tecniche di produzione delle spade realizzate dagli Etruschi e in seguito dai Romani. Le conclusioni presentate hanno certamente permesso di fornire una prima interessata interpretazione delle caratteristiche delle operazioni seguite nella produzione delle spade e nel loro rafforzamento, incluso il processo di saldatura a pacchetto utilizzato per unire strati di acciaio con diverse percentuali di carbonio. D'altra parte, tecniche di indagine più moderne, SEM-EDS-EBSD permettono di ottenere informazioni quantitative più precise e di aggiungere nuovi aspetti quali, ad esempio, l'identificazione della composizione chimica della matrice, della scoria intrappolata e delle inclusioni non metalliche. Le misure quantitative e l'elaborazione termodinamica dei dati ha permesso di investigare l'equilibrio scoria-inclusioni non metalliche-acciaio ottenendo una stima realistica della temperatura più probabile caratterizzante il processo di riduzione. Inoltre, sulla base di queste indagini è possibile formulare nuove ipotesi circa il ruolo della scoria durante il processo di saldatura. Invece alcuni aspetti relativi al progressivo arricchimento di C rilevato nella sezione della Daga di Chiusi, non prodotta tramite la saldatura di diversi strati, rimangono ancora non chiariti. L'orientazione preferenziale dei cristalli (tessitura) e la loro distribuzione nei differenti strati e nelle differenti posizioni può fornire nuova luce circa i parametri adottati nel processo di deformazione plastica così come circa le proprietà meccaniche caratterizzanti i prodotti finali. In questo studio l'analisi delle tessiture è stato svolto determinando l'ODF (Orientation Distribution Function) e la misorientation. Quest'ultima fornisce la tipologia dei bordi grano, caratteristica strettamente legata ai fenomeni di ricristallizzazione indotti dalla storia termica e di deformazione. Questo studio è stato strutturato con lo scopo di associare i risultati di tecniche considerate oggi tradizionali (microscopia ottica ed elettronica) con nuovi metodi di indagine (microanalisi chimica e EBSD), per migliorare la conoscenza del processo utilizzato per la costruzione di manufatti in acciaio durante il periodo Etrusco e Romano.

PROCEDURA SPERIMENTALE

La lama falcata di Vetulonia risulta lunga 58 cm, mentre la daga di Chiusi misura 40 cm (Fig.2).

Sono state analizzate, per quanto riguarda la lama di Vetulonia, due sezioni, poste rispettivamente a 160 mm (chiamata

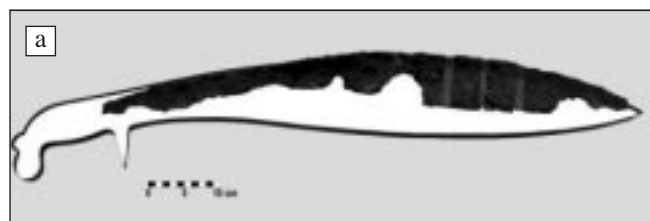


Fig. 2 – Lama falcata di Vetulonia (a) a Daga di Chiusi (b):

SPV1) e 190 mm (SPV2) dalla punta; la daga di Chiusi è stata invece esaminata a 125 mm (SPC) dalla punta.

Per l'analisi al microscopio ottico e al SEM (Scanning Electron Microscope), le superfici sono state preparate in modo convenzionale, mentre l'esame mediante sonda EBSD (Electron BackScatternig Diffraction) ha richiesto un'ulteriore finitura mediante silice colloidale, in modo da ottenere rugosità medie dell'ordine di 0,05 µm. L'osservazione al microscopio elettronico delle superfici di esame non attaccate ha permesso l'individuazione delle inclusioni non metalliche e la determinazione quantitativa della loro composizione chimica attraverso la tecnica EDS (Energy Dispersion Spettroscopy). La misura precisa degli elementi chimici presenti nella matrice metallica è stata ottenuta mediante analisi spettroscopica.

Per evidenziare i costituenti strutturali, i campioni della lama falcata di Vetulonia sono stati attaccati metallograficamente per immersione in Nital 1% (1% HNO₃, 100 ml etanolo) per 5s, mentre quelli provenienti dalla daga di Chiusi sono stati preparati mediante immersione per 7s in una soluzione di Picral (2g C₆H₃N₃O₇ in 100 ml di etanolo) seguiti da immersione per 7s in Nital 1%. I campioni così preparati sono stati osservati prima al microscopio ottico, quindi al SEM.

L'individuazione della struttura a masselli adiacenti a differente composizione chimica è stata ottenuta con l'osservazione delle superfici attaccate allo stereomicroscopio ottico. Questa tecnica ha permesso di focalizzare simultaneamente un'ampia area del campione in esame. Le tessiture cristallografiche e l'analisi dei bordi grano sono state identificate mediante analisi alla sonda EBSD.

Infine sono state realizzate microdurezze Vickers utilizzando carichi di 50 g per tempi di 15 s per valutare la durezza dei diversi costituenti identificati.

RISULTATI

I due reperti appaiono molto danneggiati (Fig. 3) per la presenza di rilevanti fenomeni di corrosione che ha interessato gran parte della sezione delle lame con profondi danni alla compagine metallica. E' noto infatti il comportamento del ferro, che non solo tende a ossidarsi secondo strati paralleli alla superficie libera, ma anche e secondo direzioni di vena favorite dalla presenza di scorie incluse, da eterogeneità strutturali dipendenti dal diverso grado di carburazione o da imperfetta saldatura dei masselli di partenza (Fig. 4).

La lama della spada di Vetulonia

Le osservazioni realizzate mediante lo stereo-microscopio hanno permesso l'individuazione di strati a differente tenore di carbonio, che risultano ben distinti dalla netta differenza cromatica prodotta dal macroattacco.

Le analisi chimiche realizzate con uno spettrometro hanno rilevato che all'interno delle regioni caratterizzate dalla presenza di perlite c'è una presenza media di carbonio di 0.15-0.25% in SPV1 e in SPV2, mentre le strisce caratterizzate dalla quasi completa presenza di ferrite sono caratterizzate da un contenuto medio di carbonio di 0.05-0.07%. Inoltre il contenuto medio di silicio, di alluminio e di manganese è ri-



Fig. 2 – "Lama falcata" of Vetulonia (a) and "Daga" of Chiusi (b):

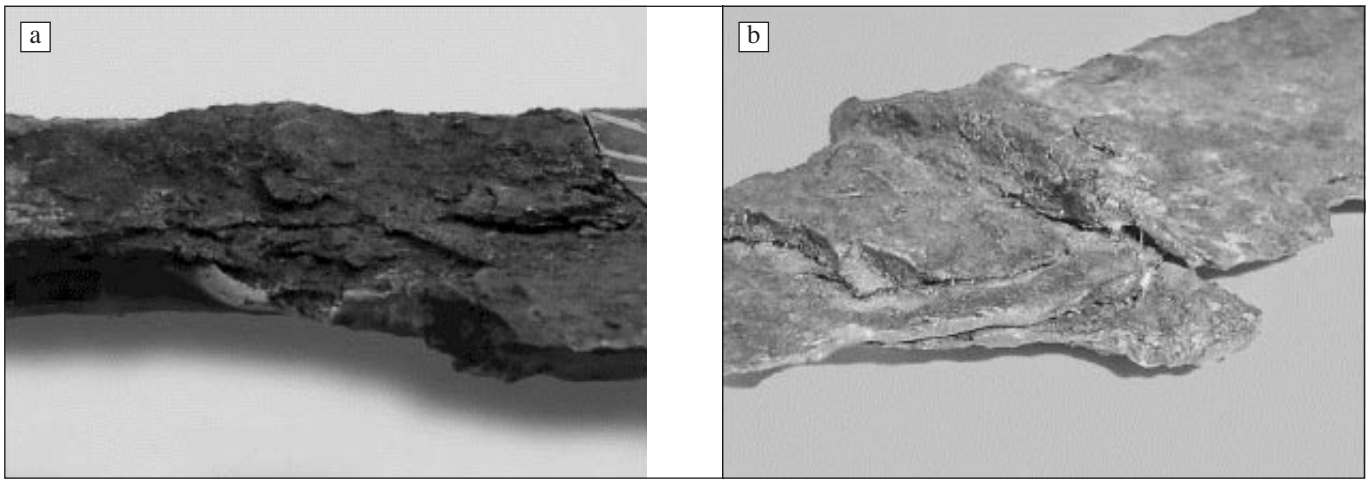


Fig. 3 – Dettagli sullo stato di conservazione dei reperti: (a) Vetulonia, (b) Chiusi.

Fig. 3 – Oxide coatings present on the two analysed findings: (a) Vetulonia, (b) Chiusi.

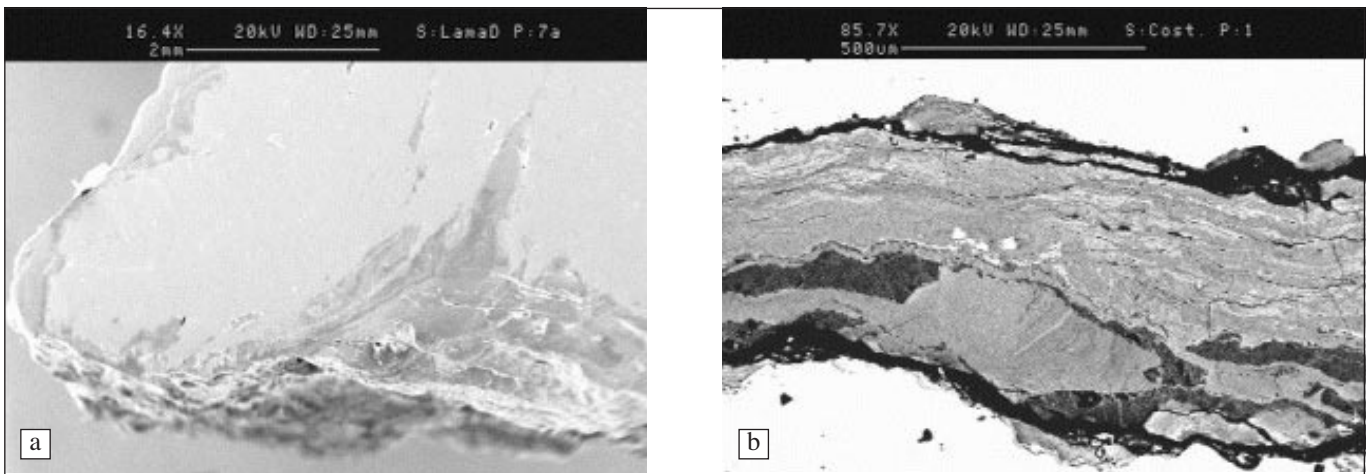


Fig. 4 – Strati di ossido: (a) Vetulonia, (b) Chiusi.

Fig. 4 – Details of the oxide layers: (a) Vetulonia, (b) Chiusi.

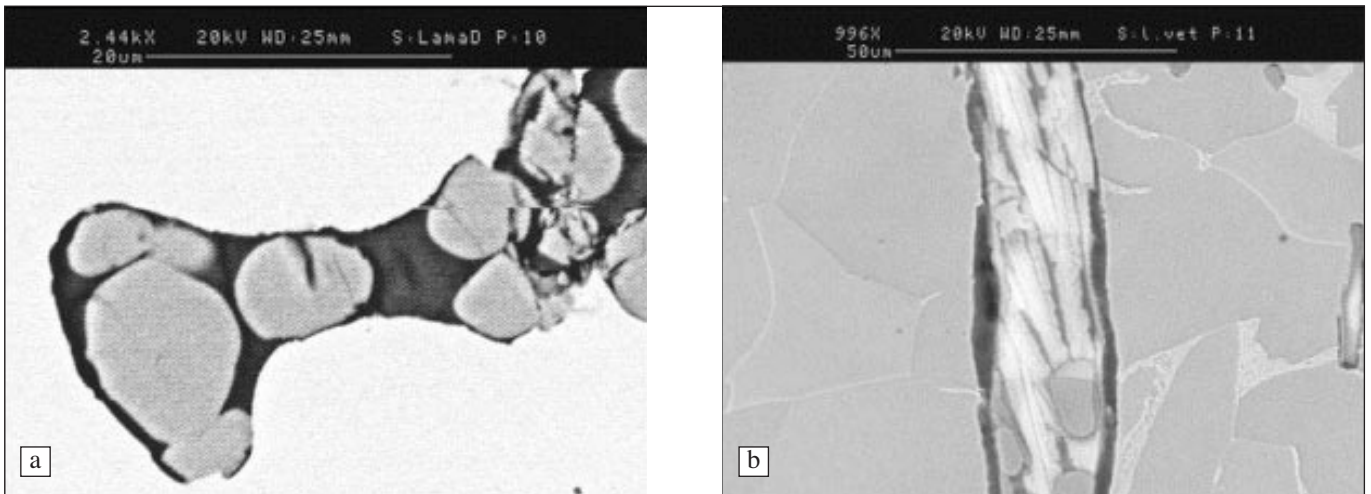


Fig. 5 – Inclusioni non metalliche nella lama di Vetulonia all'interno della matrice metallica (a) e all'interfaccia fra due strati (b).

Fig. 5 – Examples of the non metallic inclusions found in the sword blade from Vetulonia (a) within the metallic matrix and (b) on the interface between two different layers.

spettivamente 0.01, $6 \cdot 10^{-4}$, 0.05 %.

In SPV1 e SPV2 le inclusioni non metalliche sono principalmente rappresentate da aggregati di due diverse fasi: una che appare scura nell'analisi al SEM (BSE) composta da di $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ e una chiara ricca di FeO_x (Fig. 5 (a)).

L' Al_2O_3 è presente nelle inclusioni in una percentuale media del 4.8%.

La separazione dei diversi strati è ben evidenziata dalla presenza di inclusioni, differenti da quelle presenti all'interno della matrice metallica, caratterizzate da un maggiore contenuto di FeO_x , che qui raggiunge il 91% (Fig. 5 (b)).

Benché il processo di corrosione abbia compromesso l'integrità delle zone laterali della spada attraverso evidenti processi di ossidazione, l'organizzazione delle strisce di acciaio

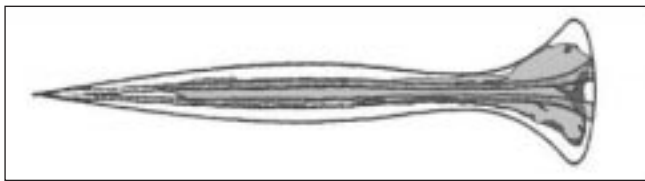


Fig. 6 – Ricostruzione secondo le ipotesi di Panseri [1] della forma e della successione di masselli presente nella lama falcata di Vetulonia.

Fig. 6 – Organization of the different layers container and welded in the sword from Vetulonia according to the hypothesis proposed by Panseri [1].

vicino alla lama nei due campioni analizzati ha evidenziato la presenza di cinque strati saldati (Fig. 6): un cuore centrale di ferro quasi puro, due strati laterali con una significativa presenza di perlite e ulteriori strati ferritici esterni.

I costituenti strutturali rilevati mediante attacco chimico mostrano, come anticipato, la presenza di perlite e ferrite (Fig. 7).

Le misure di durezza sono state eseguite sul campione SPV1 e hanno confermato i dati ottenuti da Panseri [1] : alla distanza di 19mm dalla costola le zone ferritiche delle strisce hanno rilevato un valore medio di 131 HV mentre le zone interessate dalla presenza di perlite e ferrite aciculare assu-

mono valori di 217HV. Invece, a 42mm (vicino al tagliente) il valore medio misurato è 209 HV.

Le misure effettuate mediante EBSD sono discusse sulla base della sezione a $\varphi_2=45^\circ$ dell'ODF che è la sezione più rappresentativa nello spazio delle orientazioni per i metalli con cella elementare cubica a corpo centrato (BCC). Le indagini cristallografiche rilevano la presenza di orientazioni preferenziali differenti nelle regioni della sezione della spada (Fig. 8). Le indicazioni delle componenti di tessitura è realizzata mediante una coppia di tre indici, la prima indica il piano parallelo al piano della sezione e il secondo indica la direzione del reticolo perpendicolare a quella che collega il retro con la lama.

La tessitura cristallografica rilevata nella lama di Vetulonia è caratterizzata dalla presenza delle componenti $\{113\}<332>$ e $\{111\}<231>$ nel centro del retro della lama; la seconda è molto intensa anche nelle regioni laterali del retro. Molto intensa al centro della sezione vicino alla lama è la componente $\{111\}<110>$. La misorientation della stessa lama rivela una struttura ben ricotta nella zona centrale e in quella laterale del retro, mentre all'interno della lama c'è un incremento significativo di bordi ad alto angolo, che indica una struttura nella quale il processo di crescita dei grani, dopo l'inizio della ricristallizzazione, non è avanzato a sufficienza per minimizzare gli angoli tra i bordi come è successo nelle regioni del retro della lama.

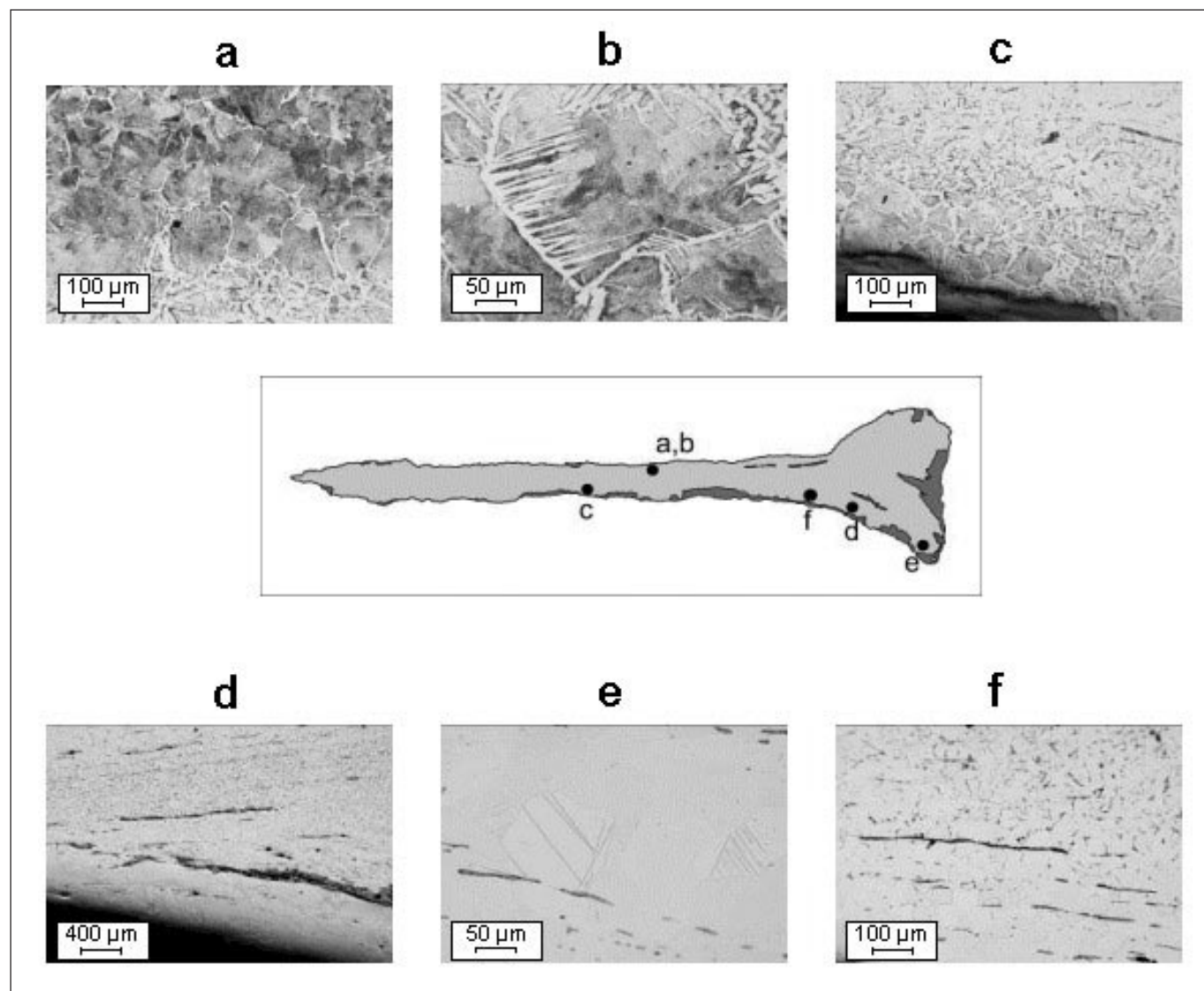


Fig. 7 – Rilievi microstrutturali della lama falcata di Vetulonia.

Fig. 7 – Microstructural features of the different zones belonging to the section of the sword blade from Vetulonia.

Fig. 8 – ODF misurate in diversi punti della sezione della lama di Vetulonia.

Fig. 8 – ODF measured in different zones belonging to the section of the sword blade from Vetulonia.

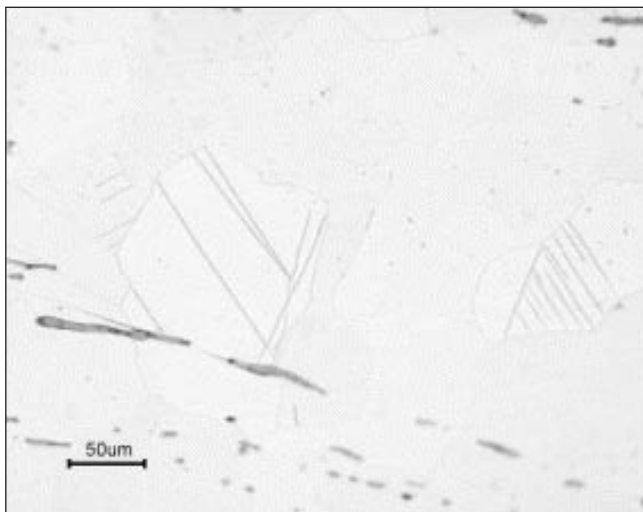
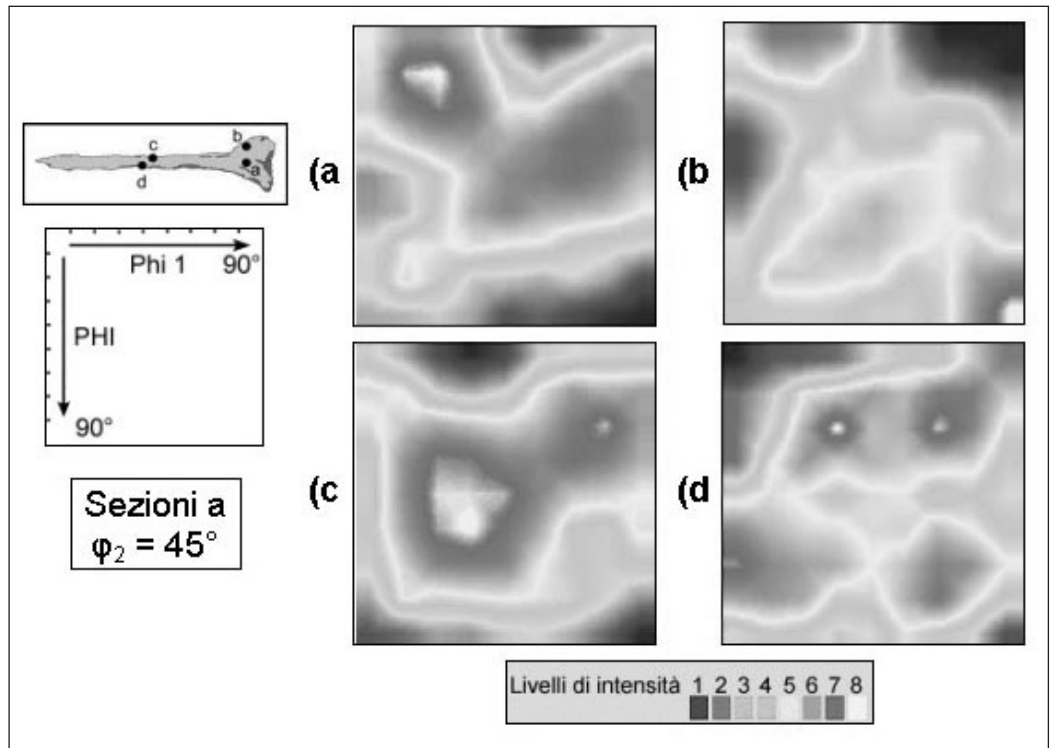


Fig. 9 – Bande di Neumann presenti nella costola della lama falcata di Vetulonia.

Fig. 9 – Neumann bands found in the back-side region of the sword blade from Vetulonia.

Le linee di Neumann, che sono un'evidenza macroscopica della presenza di geminati in grani ferritici che hanno subito un'operazione di deformazione a freddo, sono state evidenziate nella zona del retro della lama (Fig. 9).

Daga di Chiusi

La microstruttura rivelata dall'attacco metallografico mostra una sequenza ben definita di costituenti strutturali. Le inclusioni non metalliche contenute nel reperto proveniente da Chiusi sono costituite prevalentemente da $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, come nel caso della lama falcata di Vetulonia, anche se sono vicine alla condizione di saturazione per un sistema inclusionale a base di silice; è inoltre da sottolineare la presenza, in modo non abbondante, di SiO_2 pura.

La frequenza delle inclusioni caratterizzate da un alto tenore di FeO (>75%) è del 21% sull'intera popolazione, ovvero meno della metà di quanto rilevato nella lama da Vetulonia, e inoltre non sono localizzate in presenza di particolari ca-

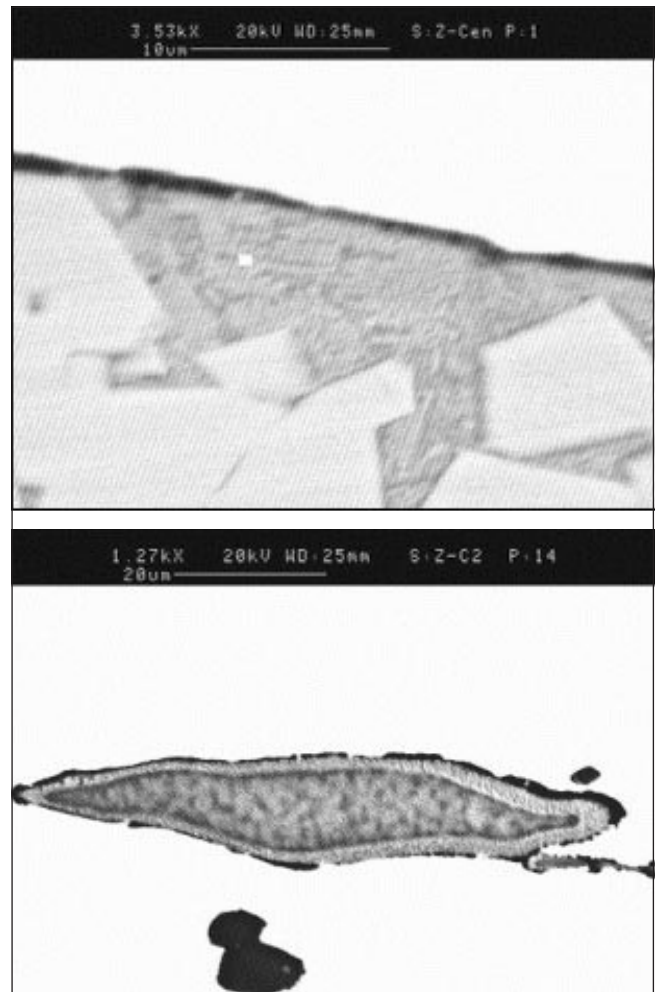


Fig. 10 – Inclusioni analizzate nella daga di Chiusi.

Fig. 10 – Analysed inclusions found in the sword blade from Chiusi.

ratteristiche morfologiche come di transizioni da un costituente strutturale ad un altro.

La proprietà più interessante dei costituenti strutturali osservati è il progressivo aumento del tenore di carbonio dalla costola al tagliente della lama. La sequenza di microstrutture lungo questo percorso permette di identificare una serie dettagliata: si parte da una struttura completamente ferritica in corrispondenza della costola della spada, con i grani di ferrite circondati da cluster di cementite sferoidale, seguita da una combinazione di grani ferritici e perlitici, la cui frazione in volume aumenta progressivamente, fino a diventare prevalente in corrispondenza del tagliente, a testimonianza dell'aumento del tenore di carbonio. È poi da notare la presenza di bande allungate e ben definite, costituite da grani grossolani di ferrite, vicino al tagliente (Fig. 11f).

Il tenore di carbonio nella ferrite varia in un intervallo di $0,05 \div 0,08\%$, mentre il suo valore medio nell'intorno del tagliente si approssima a $0,35 \div 0,4\%$. Il contenuto medio di Si è di $0,01\%$, quello dell'Al è del $8 \cdot 10^{-4}\%$, mentre quello del Mn è $3 \cdot 10^{-3}$.

Le misure di microdurezza sono in accordo con le variazioni dei costituenti strutturali: i grani ferritici si attestano ad un valore compreso tra i 140 HV e i 165 HV, la zona caratterizzata da grani ferritici circondati da cementite sferoidale presenta valori che oscillano tra i 156 HV e i 197 HV; la zona contenente circa il 50% di ferrite e perlite arriva a valori compresi tra 211 HV e 228 HV. Infine la struttura quasi completamente perlitica giunge ai valori massimi, tra i 230 HV e i 307 HV.

Anche in questo reperto sono state osservate linee di Neumann nei grani ferritici nella regione della costola.

Come nella lama falcata di Vetulonia, l'analisi EBSD ha mostrato il fatto che le linee di Neumann non sono altro che l'evidenza macroscopica del fenomeno di geminazione all'interno di grani ferritici che hanno subito un'operazione di formatura a freddo.

L'analisi delle tessiture (Fig. 12) ha rivelato la presenza di una fibra di tipo γ molto forte nella regione del tagliente, centrata soprattutto sulla componente $\{111\} \langle 1\ 2\ 1 \rangle$, della componente Goss $\{110\} \langle 001 \rangle$, e di componenti meno intense quali la $\{110\} \langle 1\ 2\ 0 \rangle$ e quelle relative ai piani di tipo $\{115\}$.

La misura delle orientazioni relative (misorientations), sottolineano la presenza di una struttura completamente ricotta e ricristallizzata nella zona centrale della costola della spada, anche se i processi di ricrescita dei grani non sembrano essere avvenuti nelle zone a grani più fini. Le misorientations della zona centrale della sezione sembrano caratterizzate da una struttura meno ricotta, infatti presentano una maggior presenza di bordi grano ad alto angolo.

DISCUSSIONE

L'elaborazione dei dati relativi all'equilibrio del sistema che considera il metallo, le inclusioni non metalliche e la scoria può fornire interessanti informazioni circa alcune caratteristiche fondamentali del processo di riduzione implementato dagli antichi artigiani. Le principali reazioni di ossidazione considerate per la stima della temperatura media del processo di riduzione sono:

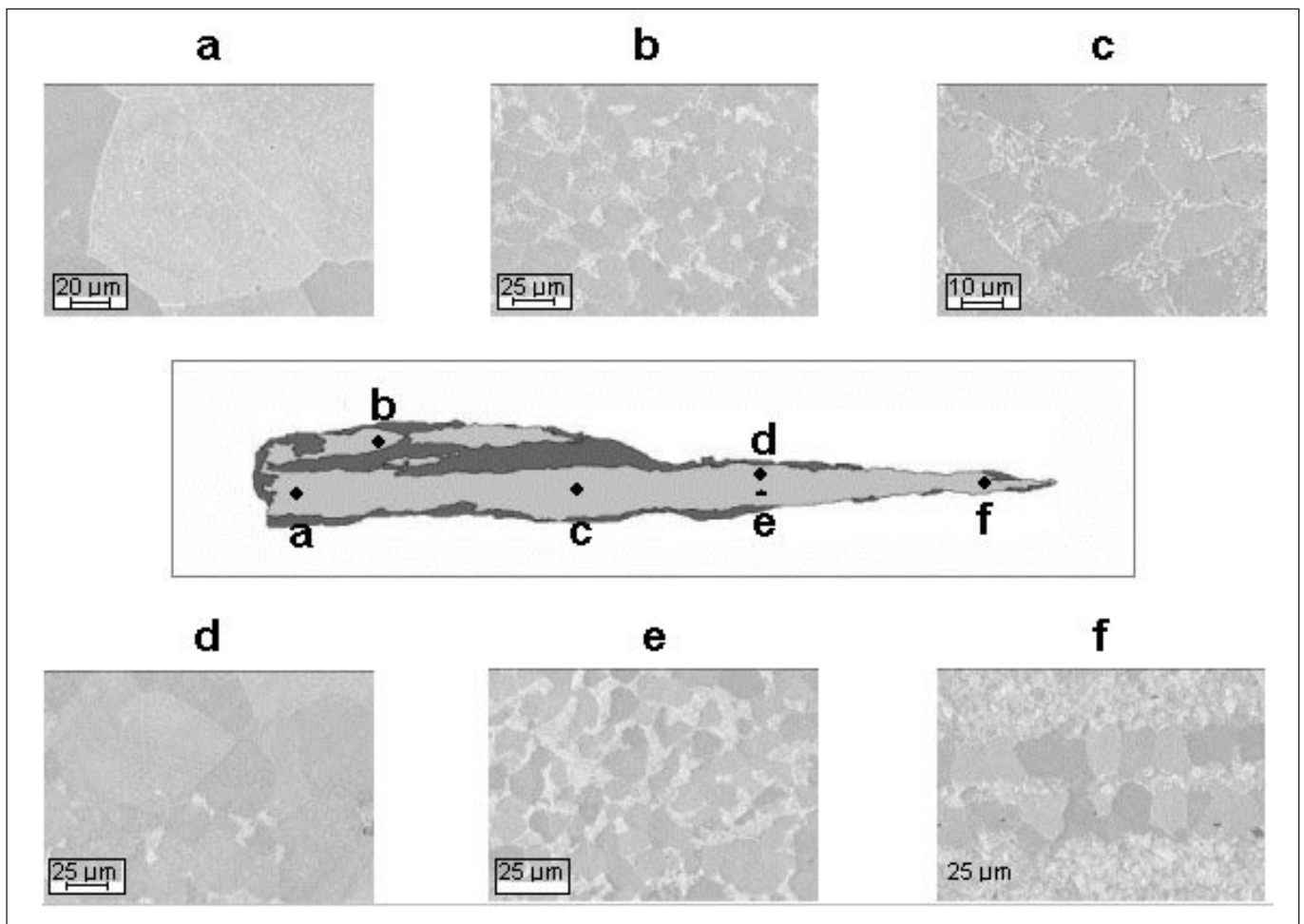
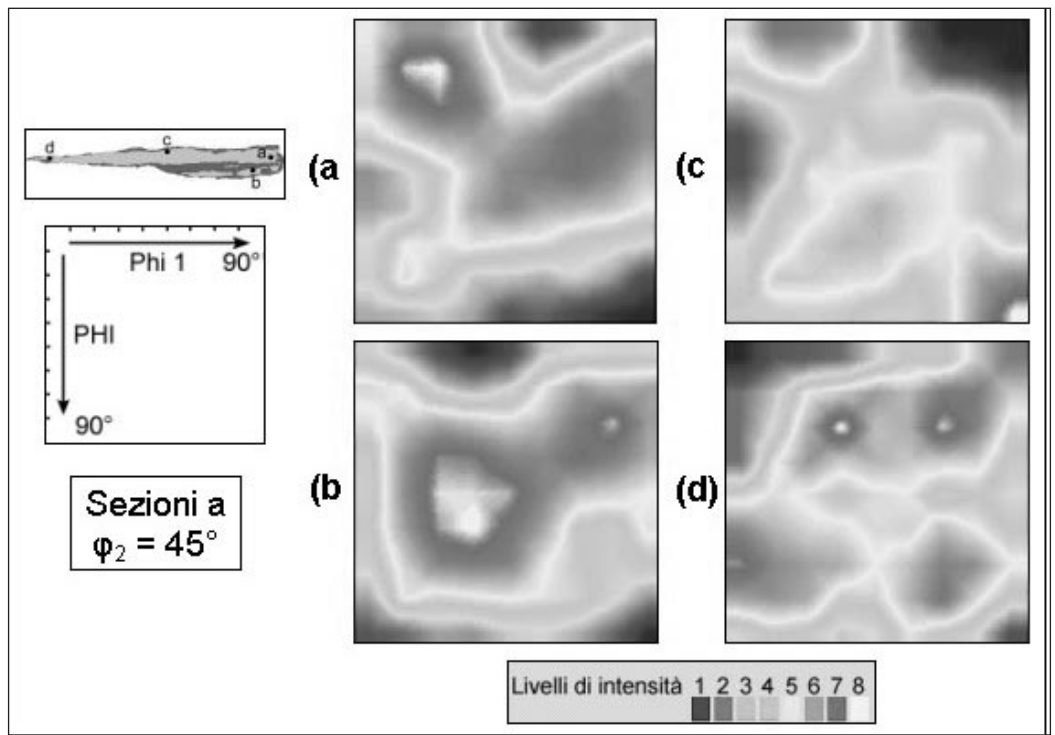


Fig. 11 – Rilievi microstrutturali sulla daga di Chiusi.

Fig. 11 – Microstructures featuring the different regions of a section belonging to the sword blade from Chiusi.

Fig. 12 – ODF calcolate in diversi punti della sezione della lama di Chiusi.

Fig. 12 – ODF measured in different zones belonging to the section of the sword blade from Chiusi.



La cui costante di equilibrio può essere calcolata a partire dalle differenze tra le energie libere delle specie chimiche coinvolte nella reazione:

$$K_{Me-MeO_x} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (3)$$

ΔG rappresenta la differenza di energia libera associata alla reazione, R è la costante di gas perfetto, T è la temperatura assoluta. La variazione di energia libera associata alle diverse reazioni può essere calcolata in base a [12]:

$$G_{Al} = -84.5T + 42591 \text{ J/molFe} \quad (4)$$

$$G_{Si} = -58.92T + 30004 \text{ J/molSi} \quad (5)$$

$$G_O = -145.28T - 76028 \text{ J/molO} \quad (6)$$

$$G_{Al_2O_3} = -235T - 1539859 \text{ J/molAl}_2O_3 \quad (7)$$

$$G_{SiO_2} = -134.47T - 848440 \text{ J/molSiO}_2 \quad (8)$$

In base alla misurazione della composizione chimica degli acciai e delle inclusioni non metalliche, per la spada di Vetulonia è possibile imporre $a_{SiO_2}=1$, $a_{Al_2O_3}=0.025$, $a_{Si}=9.95 \cdot 10^{-6}$, $a_{Al}=1.85 \cdot 10^{-9}$ mentre per quella di Chiusi si ricava $a_{SiO_2}=1$, $a_{Al_2O_3}=0.01$, $a_{Si}=9.88 \cdot 10^{-6}$, $a_{Al}=2.46 \cdot 10^{-9}$. L'attività del silicio può essere calcolata attraverso l'applicazione di un coefficiente di attività pari a $3 \cdot 10^{-3}$ e laddove per l'alluminio si è applicato un coefficiente di attività pari a $1.5 \cdot 10^{-5}$ [13]. L'attività di ossigeno imposta dalle due reazioni prese in considerazione può essere stimata a partire da:

$$a_O = \sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{K_{Al-Al_2O_3} a_{Al}^2}} \quad (9)$$

$$a_O = \sqrt{\frac{a_{SiO_2}}{K_{Si-SiO_2} a_{Si}}} \quad (10)$$

Sotto l'ipotesi di condizioni di equilibrio l'attività di ossigeno imposta dalle due reazioni deve risultare identica. Una volta imposte le attività delle specie chimiche coinvolte nella reazione, l'unica variabile risulta essere la temperatura, che influenza la costante di equilibrio della reazione.

Quindi, la temperatura viene modificata simultaneamente in entrambe le relazioni di equilibrio sino a che la corrispondente attività di ossigeno assume il medesimo valore, che può essere plausibilmente assunto quale valore medio di sviluppo del processo di riduzione. Per la lama di Vetulonia si è determinata una temperatura di 1163°C, mentre per quella di Chiusi si è stimata una temperatura media di 1237°C. Queste temperature non rappresentano nè il punto di fusione di $FeO \cdot SiO_2$ (1470°C) nè quello di FeO_x , compreso tra 1371°C e 1424°C. D'altra parte, lo stato termico mediamente più elevato calcolato per la spada di Chiusi può aver migliorato l'efficienza di estrazione della scoria operata attraverso il processo di battitura, poiché può aver comportato un maggiore rammollimento nella massa vetrosa. Se la datazione delle lame fosse corretta, sarebbe possibile ravvisare nell'incremento medio di temperatura (pari a 70÷80°C) un importante aspetto dell'evoluzione del processo siderurgico tra VII a.C. e il III a.C.

La lama della spada di Vetulonia

L'organizzazione in cinque differenti strati, che è stata rilevata pur in presenza di processi corrosivi, i quali hanno distrutto gli strati più esterni su una grande area della regione laterale stessa della lama, rappresenta un esempio della tecnica chiamata "a pacchetto".

Le osservazioni condotte con tecniche più moderne sembrano confermare le ipotesi del Panseri circa la configurazione originale dei differenti strati saldati.

Le inclusioni non metalliche dovute all'intrappolamento della scoria e le inclusioni formate o modificate durante il processo di saldatura possono essere distinte dall'alto contenuto di FeO_x di queste ultime. L'incremento mostrato di ossido di ferro è probabilmente dovuto all'ulteriore ossidazione realizzata durante il processo di saldatura.

Questa osservazione offre un buon metodo per identificare il numero degli strati saldati attraverso la determinazione del numero delle serie di inclusioni non metalliche allineate a separare i differenti strati. E' possibile supporre che le inclusioni non metalliche, lunghe e allineate, che caratterizzano la linea di separazione lungo gli strati sono strati di ferro ossidato residuale che si sono formati sulla superficie appena prima e durante le operazioni di forgiatura e di saldatura.

La tessitura osservata con la presenza di componenti con

piani {111} in posizione perpendicolare allo sviluppo longitudinale della lama possono fornire un incremento di resistenza nelle deformazioni provocate dalle piegature spesso subite dalla spada durante il suo lavoro, nonostante la presenza di componenti {113}. Queste componenti di tessitura sono certamente causate da una deformazione plastica seguita da una trasformazione di fase austenite-ferrite. Le componenti favorevoli caratterizzate dai piani {111} sono formate a seguito di alte temperature di deformazione e di piccoli grani austenitici quasi certamente dovuti al processo di ricristallizzazione che è attivato dopo l'applicazione di una deformazione caratterizzata da una specifica velocità di deformazione. E' così possibile valutare criticamente i possibili stati termici indotti durante il processo di forgiatura-saldatura. L'analisi del processo di riduzione della lama di Vetulonia ha mostrato che il forno e il processo di combustione che avviene ha permesso di raggiungere una temperatura media di riduzione appena sotto i 1200°C.

Durante le seguenti operazioni di forgiatura gli strati interessati dalla deformazione plastica sviluppano l'entalpia attraverso la quale una larga parte del lavoro applicato viene dissipato. L'incremento termico relativo alla deformazione plastica può essere stimato in 120-140°C, ma tra le superfici dei differenti strati ulteriore calore può essere sviluppato mediante la frizione che implica un aumento di circa 100-120°C. La somma di questi differenti contributi può permettere l'unione localizzata dell'acciaio attraverso un processo analogo a quello della moderna saldatura per frizione. Questo sembrerebbe essere provato anche dal fatto che la misura della misorientation indica che il cuore non subisce una completa crescita dei grani ricristallizzati. Invece, gli strati esterni sembra abbiano subito un più completo processo di ricottura. Questo è probabilmente dovuto al fatto che lo sviluppo del calore interessa maggiormente gli strati che sono più deformati dal contatto con gli attrezzi da lavoro. L'analisi dei bordi grano mostra la particolare misorientation del cuore che è certamente dovuta alla differente distribuzione termica negli strati adiacenti. La resistenza è stata inoltre aumentata, nella lama della spada di Vetulonia, mediante un rapido raffreddamento che ha prodotto ferrite aciculare. Nonostante gli antichi artigiani non conoscessero questi aspetti cristallografici, essi avevano certamente trovato che il processo termico realizzato su queste strutture saldate per frizione era adatto per la produzione delle armi: le fratture trovano un grande ostacolo nell'attraversare bordi grano con angolo relativo maggiore di 15°. La presenza di linee di Neumann è l'evidenza macroscopica della deformazione plastica avvenuta mediante geminazione e non mediante scorrimento. Le geminazioni nella ferrite possono formarsi solo dopo una violenta deformazione plastica e quindi esse indicano un ruolo di questa operazione nelle operazioni finali di produzione.

Daga di Chiusi

Le osservazioni fatte permettono di affermare che la tecnologia di produzione non è stata la saldatura di masselli per bollitura, ma piuttosto la forgiatura di un blumo di acciaio a tenore di carbonio variabile. Un'altra possibilità legata alla presenza del gradiente di carbonio è quella di un trattamento di carburazione, peraltro giustificata da altri ritrovamenti [5] che hanno permesso tale ricostruzione del processo produttivo. Il blumo di partenza ha un gradiente del tenore di carbonio che può essere sfruttato per modulare le microstrutture risultanti e le conseguenti proprietà meccaniche. L'assenza di evidenti saldature, assieme all'indicazione di inclusioni ricche in FeOx, concorrono nel supportare l'ipotesi che la tecnologia produttiva non sia stata la bollitura di masselli di acciaio a differente composizione.

Le tessiture cristallografiche indotte mostrano un'alta frequenza di componenti con piani di tipo {111} e {110} nel

piano della sezione analizzata. Queste componenti generano un aumento della tenacità. Le misure di orientazione relativa mostrano che al centro della sezione analizzata e nella zona a grani fini vicino alla costola della spada la distribuzione statistica degli angoli relativi tende ad essere concentrata su valori maggiori di 15°. La situazione dei grani fini al centro della sezione può essere dovuta ad una differente distribuzione termica generata durante la deformazione plastica. Sulla base delle valutazioni stabilite per la lama di Vetulonia, è possibile affermare che gli strati esterni hanno subito un trattamento termo-meccanico a temperature superiori di 100÷150°C a quelle degli strati interni.

Come sottolineato per il reperto di Vetulonia, la presenza delle linee di Neumann è l'evidenza macroscopica della deformazione plastica avvenuta per geminazione e non per scorrimento. I geminati si formano nella ferrite solo dopo deformazione plastica a freddo, e pertanto indicano il ruolo di questa operazione quale possibile meccanismo finale di rinforzo.

CONCLUSIONE

E' sorprendente che, nonostante gli antichi artigiani Etruschi non fossero a conoscenza di approfondite conoscenze circa i principi di base propri della metallurgia fisica e della metallurgia meccanica, siano riusciti a realizzare prodotti di livello qualitativamente interessante quali le due lame prese in esame. In particolare, la più antica delle due rinvenuta presso Vetulonia rappresenta un tipico esempio di spada a pacchetto (pattern welding) che possiede forti analogie con il moderno processo di saldatura per attrito. I campioni della spada proveniente da Chiusi sembrano essere, invece, stati realizzati a partire da un blumo che, a seguito del processo di riduzione, doveva essere caratterizzato da un significativo gradiente nel contenuto di carbonio. D'altra parte, non si può escludere che tale gradiente possa essere stato indotto attraverso un processo di carburazione, circostanza che potrebbe gettare una nuova luce sull'esperienza sviluppata da Etruschi e Romani nella realizzazione dei trattamenti termo-meccanici.

Il presente studio ha permesso di:

- identificare il processo produttivo utilizzato per realizzare le due lame analizzate: quella proveniente da Vetulonia e con ogni probabilità risalente al VII a.C. è stata prodotta secondo la tecnologia delle spade a pacchetto, che consiste nella saldatura per attrito di strati di acciaio caratterizzati da diverso contenuto di carbonio e quindi da differenti costituenti strutturali. Al contrario, la lama proveniente da Chiusi e datata al III a.C. sembra essere stata realizzata mediante il processo di forgiatura di un blumo, caratterizzato da un gradiente di carbonio nella direzione congiungente il dorso della spada con il suo filo (non è da escludere che tale gradiente possa essere stato ottenuto attraverso un processo di carburazione);
- il computo dell'equilibrio termodinamico realizzato sulla base dei dati concernenti la composizione chimica della matrice metallica, delle scorie e delle inclusioni non metalliche ha permesso di ipotizzare una plausibile temperatura media dei mezzi di riduzione pari a 1163°C per la lama di Vetulonia e a 1237°C per quella proveniente da Chiusi;
- la composizione chimica media delle inclusioni non metalliche costituite dagli intrappolamenti di scoria manifesta una consistente presenza di FeO.SiO₂, mentre le inclusioni non metalliche distribuite lungo le linee di separazione tra differenti strati di lega appartenenti alla lama di Vetulonia sono caratterizzate da maggiori contenuti di FeO_x, quindi la presenza di questa tipologia di inclusioni può essere utilizzata come elemento per distinguere i differenti strati, i

cui bordi di separazione possono essere riconosciuti sulla base di una caratterizzazione della composizione chimica delle inclusioni;

- le operazioni di deformazione plastica applicate per realizzare le due lame ha coperto un importante ruolo per conferire ai manufatti sia la forma desiderata, sia per realizzare una corretta situazione termica all'interno del manufatto, che è condizionata dallo sviluppo di calore generato dalla deformazione plastica stessa. Quest'ultima può produrre un incremento di calore che si situa tra 100-150°C ed interessa prevalentemente le regioni superficiali della lama che subiscono una deformazione plastica di entità maggiore rispetto alle zone a cuore;
- nella struttura a pacchetto riscontrata nella lama di Vetulonia l'attrito, che si sviluppa tra le diverse lamine di materiale durante il processo di forgiatura, può aver comportato un ulteriore incremento di temperatura che dovrebbe promuovere il processo di formazione di un giunto in fase solida tra i diversi strati. Il giunto, nel caso esaminato, è stato realizzato attraverso la saldatura di cinque lamine: una a cuore e due laterali di ferrite e due strati intermedi arricchiti di carbonio, che dà luogo alla presenza di perlite e di ferrite aciculare, a seguito del raffreddamento;
- la tessitura indotta dal ciclo termo-meccanico sembra garantire una maggiore tenacità alle lame in presenza di fenomeni di flessione promossa dalla significativa presenza di piani {111} giacenti nella superficie di sezionamento dei provini osservati. Le tessiture individuate sono certamente derivate dalle trasformazioni austenitico-ferritiche e possono essere generate dalla deformazione di grani austenitici ad alte temperature e a seguito di fenomeni di ricristallizzazione in grado di indurre dimensioni dei grani particolarmente fini;
- la distribuzione della misorientazione di bordo grano mostra un'elevata concentrazione delle differenze angolari a cuore e nei pressi del filo della lama, ad indicare che il processo di crescita dei grani non si è completamente sviluppato nelle regioni centrali della sezione della lama. Questo fenomeno può essere considerato come un'ulteriore prova che il calore sviluppato dalle operazioni di forgiatura e concentrato sugli strati superficiali ricopre un ruolo fondamentale nel condizionare l'evoluzione microstrutturale ed il processo di crescita dei grani ricristallizzati;
- la presenza delle bande di Neumann all'interno della ferrite sul dorso della spada evidenzia i punti dove la deformazione plastica si realizza attraverso la formazione di geminati in luogo dei fenomeni di scorrimento. Tale evento può essere causato dall'applicazione di carichi impulsivi legati a operazioni di deformazione plastica a freddo e suggerisce che con ogni probabilità il processo di ribattitura a freddo costituiva lo stadio finale del processo di produzione delle lame.

Gli antichi reperti esaminati indicano un'indiscutibile abilità metallurgica sviluppata in ambito etrusco. Nonostante alcune di queste aree, per esempio Vetulonia, andarono deserte a causa della presenza della malaria, è interessante rilevare come gran parte del patrimonio tecnico coltivato in queste regioni sia stato trasmesso ai Romani ed è indubitabile che tale interazione può aver giocato un grande e significativo ruolo nella formazione e nell'accrescimento del potere militare esercitato dai Romani, che fu certo anche basato sulla funzionalità e sull'efficienza delle armi a loro disposizione.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare la FONDAZIONE NOVARA SVILUPPO di Novara che ha conservato sino ad oggi i ritrovamenti archeologici oggetto dello studio ed ha permesso di realizzare le nuove osservazioni svoltesi presso la Se-

zione Materiali per Applicazioni Meccaniche del Dipartimento di Meccanica del Politecnico di Milano. L'attività svolta attraverso l'applicazione delle moderne tecniche di indagine ha consentito di aggiornare le conoscenze relative agli antichi oggetti presi in esame e di svelare nuove informazioni circa i processi produttivi implementati nell'antichità. Inoltre, gli autori desiderano rivolgere un sentito ringraziamento al Sig. Piero Pellin per il prezioso aiuto e l'abilità dimostrata nell'applicazione delle tecniche di microscopia elettronica necessarie allo svolgimento della presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. PANSERI, C. CARINO, M. LEONI, "Ricerche Metallografiche Sopra Alcune Lame Etrusche di Acciaio", Istituto Sperimentale Metalli Leggeri, Milano, 1957, 1-39.
- [2] C. PANSERI, "Esame Metallografico di una Spada Falcata del VII Secolo a.C. proveniente dalla Necropoli di Vetulonia", Istituto Sperimentale Metalli Leggeri, rapporto interno n° 561257/6459, Novara, 1956.
- [3] C. PANSERI, "Esame di Daga Etrusca del III Secolo a.C. Ritrovata in Chiusi", Istituto Sperimentale Metalli Leggeri, rapporto interno n° 570140/6515, Novara, 1957.
- [4] R.F. TYLECOTE, "A History of Metallurgy", Maney for the Institute Of Materials, London, 1992, 66-69.
- [5] A.GIUMLIA MAIR, R. MADDIN, in "The Iron Civilization" a cura di W. Nicodemi, Edizioni Olivares, Milano, 2004, 113-136.
- [6] F. BRESSAN, "Note sulla Metallurgia del Ferro e la Produzione di Armi nel Medioevo", in Ancient Metallurgy Between Oriental Alps and Pannonian Plain, a cura di A. Giumlia Mair, Quaderni dell'Associazione Nazionale per Aquileia, 8, 2000, 207-221.
- [7] C. PANSERI, "Damascus steel in legend and reality", in "Gladius", 4, 1963, 5-66.
- [8] W. NICODEMI, C. MAPELLI, "Study of the working conditions of the furnaces for direct reduction present in Chiusella Valley at the end of the 18 th century", La Revue de Metallurgie, 12, 2004, 1-9.
- [9] F.J. HUMPHREYS, M. HATHERLY, "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", Elsevier, Oxford, 2004, 546.
- [10] F.J. HUMPHREYS, M. HATHERLY, "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", Elsevier, Oxford, 2004, 527-533.
- [11] W. B. HUTCHINSON, M. HATHERLY, "An Introduction to Texture in Metals", The institution of metallurgist, monograph 5, Institution of Metallurgists, 1979.
- [12] I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASHEWSKI, "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer Verlag, Berlin, 1973.
- [13] B. SUNDMAN, G.K. SIGWORTH G.K., J.F. ELLIOT, "ThermoCalc Users Guide", 1999, Stockholm, IRSID and Royal Institute of Technology.
- [14] J. R. HIRSH, W. B. HUTCHINSON, K. LÜCKE, "Texture Microstructure", 14 (1991), 691.
- [15] R.K. RAY, M.P. BUTRON-GUILLEN, J.J. JONAS, G.E. RUDDLE, "Effect of Controlled Rolling on Texture Development in a Plain Carbon and Nb Microalloyed Steel", ISIJ Int., 32, 2, 1992, 203-212.
- [16] D. BHATTACHARJEE, C.L.DAVIS, "Influence of Processing History on Mesotexture and Microstructure-Toughness Relationship in Control-Rolled and Normalised Steels", Scripta Materialia 47, 2002, 825-831.

A B S T R A C T

**UPDATING OF THE METALLURGICAL INVESTIGATIONS
ON WAR HANDWORKS OF 7TH-3RD CENTURY B.C.
FOUND IN ETRURIA**

Key words: *archeometallurgy, Etruscans, spears, SEM-EDS, microstructure, productive process, non metallic inclusions, slag*

This study aims at casting new light about the knowledge of the metallurgical techniques developed by the Etruscan and the Romans during their political and cultural interactions in Central Italy. The analysis of two swords found at the Etruscan sites of Vetulonia and Chiusi have pointed out some new information about the production process performed. The optical microscopy analysis has allowed to identify the sequence of the constituent microstructure present in

the two ancient weapons. SEM-EDS has permitted to identify the chemical composition of the non metallic inclusion and to estimate the average temperature of the reduction process. The analysis of the metal matrix performed by a coupled argon plasma spectrometer permitted to measure the average chemical compositions of the studied alloys. SEM-EBSD analysis has allowed to identify the crystallographic textures present within the different zones of the sword blades and this has indicated the realization of a forming process that gave interesting mechanical properties to the metal products. The results obtained by the Etruscans artisans were of very high standard quality and their production system had been certainly assimilated by the Romans who found in them a strategic factor to increase their power.