

SVILUPPO DELL'ATTIVITÀ METALLURGICA IN LIGURIA: IL FERRO IN VALLE STURA DAL XIV AL XVIII SECOLO

P. Piccardo, R. Amendola, M.R. Rinasco, M.G. Ienco, G. Pellati, , E. Stagno, T. Pirlo

Molteplici sono i resti che testimoniano le attività siderurgiche nelle valli Stura e Orba e si può individuare in Rossiglione una sorta di "capitale del ferro" della Repubblica di Genova tra il XIV e il XVIII secolo.

I numerosi manufatti derivanti dalle intense attività di produzione che hanno caratterizzato i secoli scorsi sono in parte ancora in opera (soprattutto catene murarie, chiavi di volta, chiodature, ed altro materiale di carpenteria che non è mai stato rimosso dalla sua posizione funzionale dal momento della costruzione di un edificio), in parte sono raccolti al museo del ferro di Masone (si va da attrezzi agricoli e artigianali in genere, utensili d'impiego quotidiano, manufatti più umili ma non per questo meno importanti come chiodi, vergelle e simili). Lo studio ha riguardato una scoria, un chiodo, un punteruolo, un attizzatoio, un bolzone e una catena da muro provenienti da prelievi fatti su aree abitate e la cui collocazione storica si spande tra il XVI e il XVIII secolo. Questi reperti sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica ed elettronica, microanalisi tramite microsonda in dispersione di energia e in dispersione di lunghezza d'onda. I risultati raccolti hanno permesso di determinare la composizione, la microstruttura, la natura di inclusioni e scorie. L'elaborazione dei dati ottenuti ha fornito informazioni relativamente alla coerenza del pezzo con il periodo cui era stato attribuito e, attraverso la presenza di oligoelementi, la definizione del materiale di partenza, l'individuazione delle metodologie del processo di lavorazione del metallo: dal processo di scorificazione e sbazzatura alla saldatura tramite forgia (bollitura) fino alla rifinitura.

PAROLE CHIAVE: acciaio, corrosione, forgiatura, metallografia, storia metallurgia

INTRODUZIONE

Tra Voltri e Ovada corre una vallata che attraversa l'Appennino Ligure in tutto il suo spessore. È anche una sorta di condotto che risucchia dal mare straordinarie quantità di precipitazioni già sull'immediato entroterra voltrese e via via, più marcatamente, tutto su verso il valico del Turchino, man mano che cresce il dislivello montano. Sul crinale la differenza netta di temperatura dei due versanti facilita la condensa dell'umidità in pioggia, per cui la Valle Stura è uno dei posti più piovosi della Penisola. Oggi questa abbondanza di precipitazioni è soltanto uno dei caratteri distintivi del microclima della zona. Nel passato è stata invece un elemento di decisiva importan-

za produttiva poiché l'abbondanza d'acque in rapida caduta è stata l'energia motrice e, quindi, la premessa fondamentale per l'insediamento dei "mulini da ferro" necessari ad azionare meccanicamente i magli di ferriere e maglietti, prima lungo il Cerusa e il Leira poi in Valle Stura, dove i tre feudi genovesi di Campo, Rossiglione e Masone, posti a presidio della strada di fondovalle, si sono progressivamente trasformati in tre centri produttivi.

Questa abbondanza di precipitazioni ha anche corrisposto ad una ricca copertura boschiva che, come verrà meglio spiegato in seguito, rappresenta l'altra *conditio sine qua non* per il funzionamento di una ferriera [2, 3]. In particolare, con la creazione delle prime ferriere (verso la fine del XIII secolo), si sviluppò la coltura del castagno che permette di produrre un carbone più adatto ad estrarre dall'ematite dell'Elba un ferro malleabile, "saldabile": un ferro "dolcissimo - dirà un esperto di metalli d'altri tempi - del quale si può fare qualsiasi opera fabbrile" [4, 5].

Alla luce di queste circostanze "geo-storiche" non pare casuale che Voltri sia diventato, e sia rimasto per secoli, il principale punto di sbarco della vena ferrosa importata dall'Isola d'Elba

P. Piccardo, R. Amendola, M.R. Pinasco,
M.G. Ienco, G. Pellati, E. Stagno

DCCI, Università di Genova, via Dodecaneso 31, 16146 Genova,
e-mail: metal@chimica.unige.it

T. Pirlo

Consulente storico, Campo Ligure

dalla cosiddetta "Maona del ferro", sorta di società genovese per azioni del passato, e che, allo stesso tempo, sia durato molto meno il ruolo di Voltri come centro produttivo del ferro. Il basso fuoco, infatti, necessita di grandi quantità di carbone: nel XVI secolo la produzione di un cantaro di ferro (48 chili circa) comportava il consumo di dieci sacchi di carbone di castagno da 25-28 chili che, per il rapporto 5:1 che corre tra legna e carbone, erano il risultato della carbonizzazione di 15 quintali di bosco. La produzione annua di una ferriera per l'epoca è tale per cui vengono consumati 12.500 sacchi di carbone. Questo spiega il motivo per cui spesso i bassi fuochi della zona, qui come altrove, bruciano prima il bosco più vicino allo sbarco del minerale, poi quello via via più lontano, nonostante questo comporti un aumento delle spese di trasporto. Così i "bassi fuochi" attivi nel Voltrese nel basso medioevo chiudono definitivamente i loro battenti nei primi decenni del '500 mentre crescono in numero e prodotto nelle vicine Valli Stura ed Orba. Ed è questa la più probabile spiegazione del fatto che Masone, il paese della Valle Stura più vicino a Voltri, nella seconda metà del '400 sia il centro di produzione più importante del circondario, con un forno a canecchio e tre ferriere, per poi perdere gradualmente di importanza con la crescita del centro di Campo, prima, e di Rossiglione poi. Quest'ultima cittadina è il centro della Valle più distante da Voltri, e possiede l'area forestale in assoluto più estesa e meglio conservata. Tra metà '500 e primi decenni del '600 Rossiglione diventa, quindi, la capitale del ferro del Genovesato.

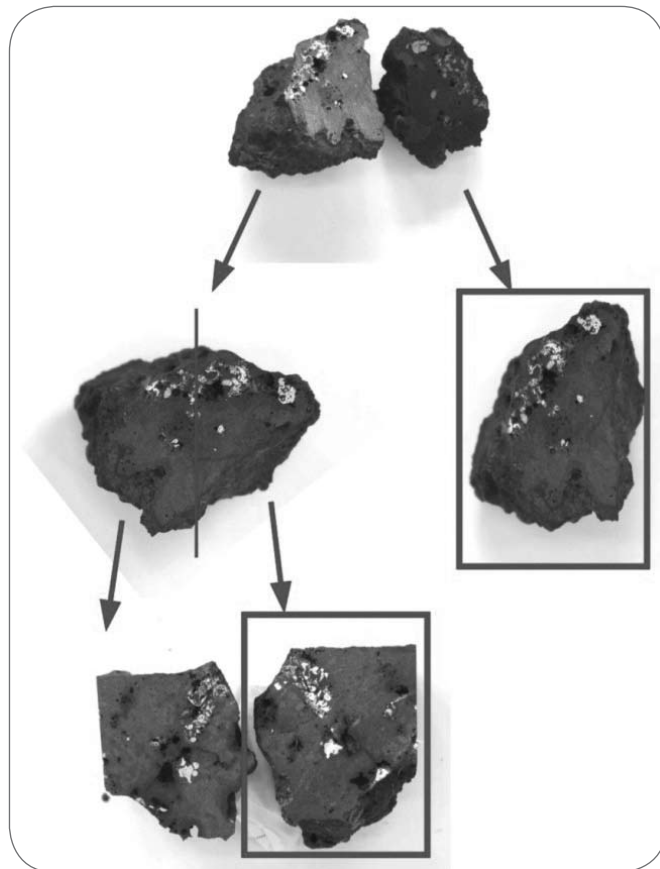
Le numerose tracce documentarie, facilmente reperibili negli archivi di stato e in quelli parrocchiali, sono vistosamente marcate da un fervore e da una crescita che vanno oltre la semplice attività produttiva, e che derivano dalla continua richiesta di materiali da parte di una Genova in forte sviluppo, nei settori dell'economica, dell'urbanistica, dell'edilizia, durante quella felice congiuntura che è stata autorevolmente definita come "il Secolo dei Genovesi" (1528 - 1627) [6, 7].

In questo periodo le famiglie più abbienti e di maggior potere avviano la costruzione di nuove residenze misurate sul respiro internazionale della loro attività finanziaria. Già nella prima metà del '500 la Città sta diventando superba dei nuovi palazzi della Via Nuova e Ripa e lustra delle tante ristrutturazioni, dei tanti rinnovati "prospetti" delle vecchie residenze aristocratiche [8]. E fuori porta, tutto in là verso Voltri e di qua verso il Levante, fino a Camogli, si moltiplicano i "palazzi di villa" che sono il complemento residenziale extraurbano dei sontuosi palazzi entro le mura [9].

Genova cresce anche di case per la gente, di chiese nuove o vecchie da ridisegnare alla luce dei canoni tridentini [10].

E questa crescita edilizia genovese, che dura ben oltre la felice congiuntura, per tutto il Seicento, diventa necessariamente crescita della domanda di ferro con il conseguente sviluppo dei paesi che lo producono. Il pronunciato sviluppo verticale della casa genovese, quello articolato dei palazzi di prestigio e quello tendenzialmente grandioso delle fabbriche religiose, richiedono un'"incatenatura" robusta che chiuda in una morsa di ferro le spinte della "scatola edilizia". Morsa che è allestita, anche e soprattutto con il ferro proveniente dalla Valle, di qualità forse non eccelsa ma sicuramente adeguata alle peculiari esigenze del costruire edilizio.

Il "basso fuoco alla genovese", che funziona per "riduzione" di circa due quintali di ematite, sminuzzata in pezzi non più grandi di una noce, posta sopra una base di carboni di legna su di un fucinale in pietra e dotato di due mantici a pressione crescente [11], produce quindi "...un ferro di non alta qualità, adatto - dice un osservatore del XVIII secolo [12] - soltanto "ad



▲
Fig. 1

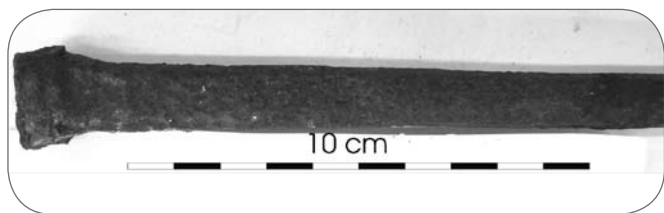
La scoria sezionata per lo studio metallografico.

Iron slag sections for the metallographic analyses.

impiegarsi per bolzoni e chiavi per fabbriche di case". Un ferro da edilizia, quindi, per i suoi limiti ma anche per le sue qualità, rappresentate specialmente dalla sua malleabilità, che lo rende adatto ad essere trasformato nella grande varietà di chiodi necessaria a fermare in unità le tante articolazioni in legno della fabbrica, e nelle pesanti componenti dell'"incatenatura". Un ferro adatto ad essere "bollito" (saldato per forgiatura) e quindi prodotto in barre di lunghezza opportuna per il trasporto a dorso di mulo e poi forgiato in cantiere e per adattare le barre alle dimensioni della fabbrica.

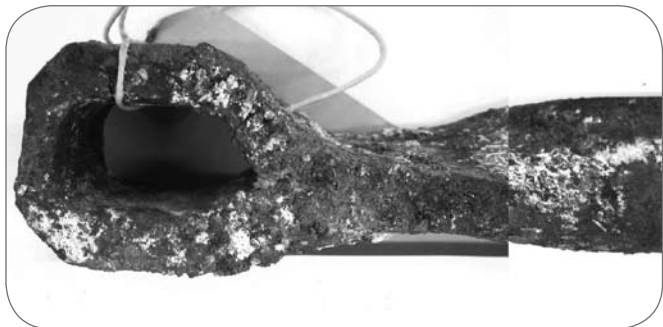
Un ultimo importante aspetto, di cui si forniscono qui i primi risultati di ricerca, è legato all'ipotesi che, questo tipo di ferro, con tutti i suoi difetti, abbia una resistenza alla corrosione migliore rispetto al ferro più 'pulito' il che lo renderebbe ulteriormente adatto all'uso in edilizia ed anche nella cantieristica navale. In effetti le poche informazioni a disposizione ci permettono di stabilire che la "chiavagione", cioè il complesso di chiodi e perni necessari a tessere un'imbarcazione, comporta circa 11,5% della costo dei materiali e, nel periodo storico preso in esame, lavorano in Vallata più di cento fucine da chiodi che producono, specialmente a Campo, anche "aguti" e perni da barca, mentre a Masone si forgiavano grossi chiodi da vascello [13].

Il presente articolo raccoglie i risultati relativi ad una parte di una ben più ampia analisi delle fonti scritte, l'osservazione delle vestigia archeologiche e lo studio di manufatti di produzione locale per il periodo compreso nei secoli XIV - XVIII, che ha corrisposto agli sviluppi socio economici di cui si è discusso, permetta di comprendere le complesse implicazioni dell'ori-

▲
Fig. 2

Barra a sezione ottagonale utilizzata come chiodo da muro o come bolzone.

Octagonal section iron bar.

▲
Fig. 3

Catena da muro con occhiello per il bolzone.

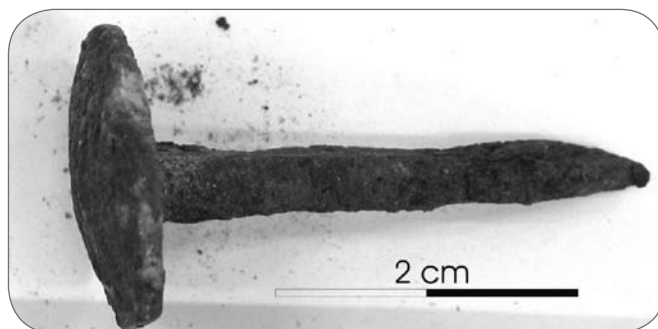
Buttonholed wall chain.

gine e dello sviluppo delle attività siderurgiche nell'entroterra genovese e, al contempo, fornisca importanti informazioni sull'efficacia del processo produttivo e la qualità dei materiali (greggi, semilavorati o finiti) che ne derivarono.

MATERIALI E METODI

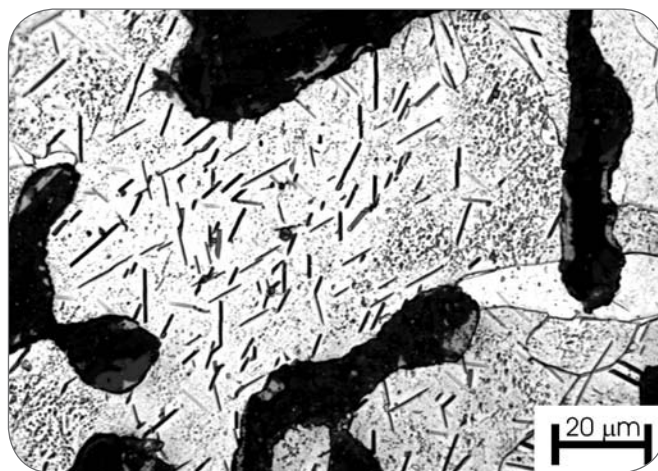
Il presente lavoro riporta e discute i risultati sperimentali ottenuti studiando i seguenti reperti:

- una scoria di circa 400 g (Fig. 1) ritrovata in prossimità di un'area di riduzione e collocabile, di conseguenza, nell'ambito produttivo locale per il periodo previsto senza permettere una maggior esattezza. L'interesse di questo reperto rientra nella possibilità di valutare non solo il processo di estrazione del ferro dai minerali ma anche di fornire utili informazioni sul ferro che ne è derivato e sulle sue caratteristiche. Il reperto è stato tagliato con una lama diamantata in modo da offrire una sezione trasversale, lucidata metallograficamente e documentata sia in microscopia elettronica che in microscopia ottica (BF e DF).
- Una barra a sezione ottagonale (Fig. 2) utilizzata come chiodo da muro o, eventualmente, come bolzone, databile attorno alla fine del '500 e ritrovato in una struttura di datazione incerta denominata 'Cascina Ronco'.
- Una catena da muro con occhiello (Fig. 3) proveniente da una casa costruita in via Brignole Sale nel 1632 (per cui, non essendo noti importanti rimaneggiamenti della struttura, si può fissare questa come data *post quem* di produzione).
- Un "plafone" (chiodo a testa circolare larga) tipicamente utilizzato per strutture in legno (Fig. 4) e databile attorno alla metà del '700 epoca della struttura in cui è stato ritrovato. Per i tre campioni metallici le metodologie di indagini applicate sono quelle previste dalle normative vigenti in fatto di caratterizzazione metallografica (ASTM E 03 - 95) adattate alle esigenze di materiali di origine storico-archeologica. I campioni

▲
Fig. 4

Plafone, Chiodo da legno a testa piatta.

"plafone" the bullet head nail.

▲
Fig. 5

M.O., attacco Nital sulla scoria, noduli metallici con precipitati aciculari e privi di carburi.

Slag optical metallography after Nital etching.

preparati in sezione trasversale e lucidati metallograficamente sono stati, quindi, analizzati, prima e dopo attacco, tramite microscopia ottica ed elettronica a scansione. Le composizioni della matrice metallica, delle scorie in essa incluse, la presenza di elementi di lega sono state valutate tramite microanalisi EDXS e WDXS connesse al SEM.

La presenza di fosforo è stata evidenziata tramite metallografia a colori utilizzando l'attacco chimico Klemm II e confermata semiquantitativamente tramite microanalisi WDXS.

RISULTATI SPERIMENTALI

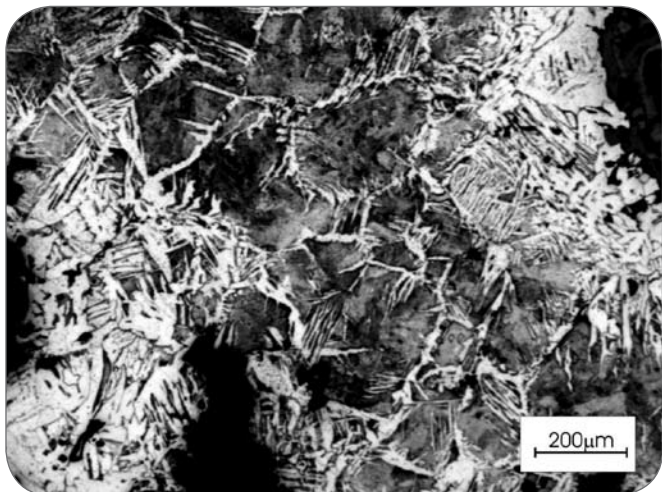
Scoria

La scoria è stata esaminata per prima in modo da ottenere informazioni relative alla tipologia di produzione utilizzata e per valutare la coerenza con il ferro di cui sono costituiti i reperti presi in considerazione.

All'esame macroscopico si presenta come una massa vetrosa di colore scuro e rugginoso con porosità sferiche affioranti. In sezione si sono osservati noduli di ferro racchiusi al suo interno in prossimità della superficie.

Dalla scoria sono stati prelevati diversi campioni per l'esame micrografico (Fig. 1) e l'analisi alla microsonda EDXS. I costituenti della massa vetrosa sono risultati:

a) noduli metallici frammisti alla matrice vetrosa silicea (Fig. 5), all'interno dei quali si osservano grani informi ferritici



▲
Fig. 6

M.O., attacco Nital, noduli metallici contenenti perlite aciculare.
Slag optical metallography after Nital etching.

con precipitati aghiformi (idruri e/o nitruri) derivanti dall'atmosfera del forno.

b) noduli metallici pressoché privi di inclusioni silicacee, costituiti da grani ferritici uniformi, con rare aree di precipitati aghiformi, o da grani ferritico-perlitici a morfologia aciculare (Fig. 6). La presenza di perlite è indicativa di un arricchimento in carbonio legato all'atmosfera del forno; inoltre la sua morfologia testimonia un raffreddamento piuttosto rapido quale si ha nelle zone superficiali.

c) ampie aree a grani principalmente di grossa taglia e aspetto geometrico costituiti da ferro, silicio e ossigeno, interpretabili per composizione e morfologia come faialite prodottasi ad alta temperatura (Fig. 7). Il loro colore è grigio chiaro in microscopia elettronica a scansione (SEM-BSE).

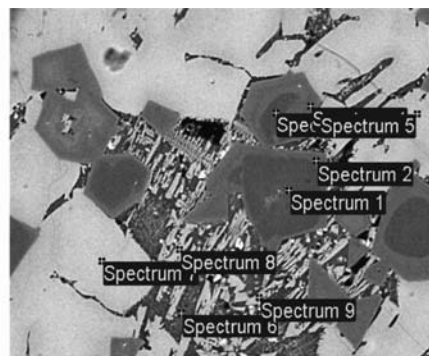
d) all'interno delle zone sopra descritte si riconoscono composti a grani poligonali, appartenenti alla famiglia delle rhotiti, costituiti prevalentemente da ferro, alluminio e ossigeno. Essi, al SEM-BSE, appaiono di colore grigio più o meno scuro, in funzione della composizione interna al cristallo (Fig. 7).

e) all'interno della matrice vetrosa si osservano grosse aree di aspetto nodulare o dendritico (Fig. 8) composte da ossidi di ferro (assimilabili all'ematite o alla wustite a seconda della composizione). Le aree chiare adiacenti ai noduli di ossido di ferro sono costituite da ferro metallico o da leghe ferro-nichel (a testimonianza di una presenza di nichel nei minerali di partenza), formatesi durante la riduzione, in questo caso incompleta, degli ossidi.

Questa tipologia di scoria, per l'aspetto e per le fasi contenute, può essere interpretata come un prodotto del processo di estrazione per via diretta del ferro come indicato dalla presenza di numerosi noduli metallici inglobati. Allo stesso tempo, la presenza di grani di faialite di grossa taglia, correlabile ad un raffreddamento lento della scoria, permette di ipotizzare che questa si sia depositata all'interno del forno stesso [14]. Benché in assenza di un contesto ben definito che ne permettesse la datazione a priori ha mostrato aspetto e caratteristiche tipiche delle scorie prodotte nel corso dell'estrazione diretta del ferro secondo i principi del "basso fuoco alla genovese".

Chiodo proveniente da Cascina Ronco

Il manufatto si presenta con una superficie uniformemente



Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
% in peso											
Spectrum 1	39	2	29					0	0		29
Spectrum 2	41	1	26						1		31
Spectrum 3	40	3	29					0	1		27
Spectrum 4	41	1	26	1			0				31
Spectrum 5	38	1		15		1					45
Spectrum 6	45		9	18	5	6	1				17
Spectrum 7	38	1		15		0				1	45
Spectrum 8	37			14		1				0	47
Spectrum 9	38			15	0	2					46

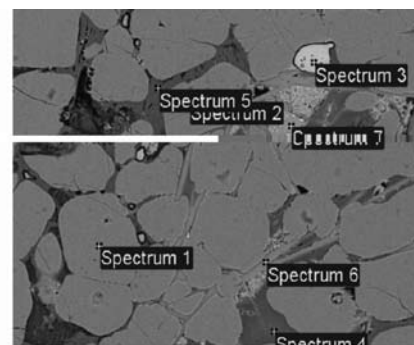
▲
Fig. 7

SEM - BSE, Matrice vetrosa della scoria con presenza di faialiti, rhotiti, ossidi di ferro e piccole aree metalliche.

BSE-SEM observations and EDXS analyses of the slag glassy mass.

ricoperta da un compatto strato di ossido scuro abbastanza sottile da non alterarne la morfologia. La sezione della testa è squadrata e la sezione del corpo è ottagonale (Fig. 2).

La Fig. 9 a e b mostra le macrografie ottenute sulla sezione

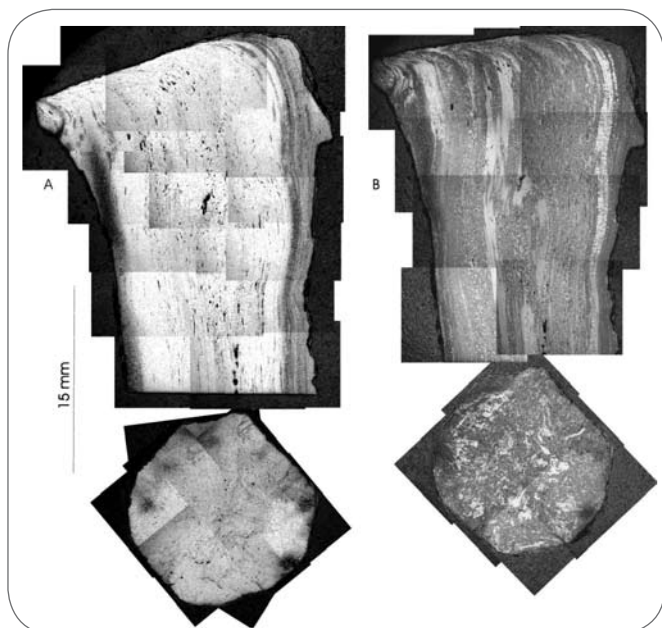


Spectrum	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
% in peso											
Spectrum 1	29		0						71		
Spectrum 2	28								72		
Spectrum 3									73		27
Spectrum 4	39	1		15			4	0	41		
Spectrum 5	37	1		15			1	0	44		
Spectrum 6	37		13	15		0			3	0	
Spectrum 7					31				62		7

▲
Fig. 8

SEM - BSE, grosso nodulo costituito da ossidi di ferro immerso nella matrice amorfa.

BSE-SEM observations and EDXS analyses of a big iron nodule in the glassy mass.



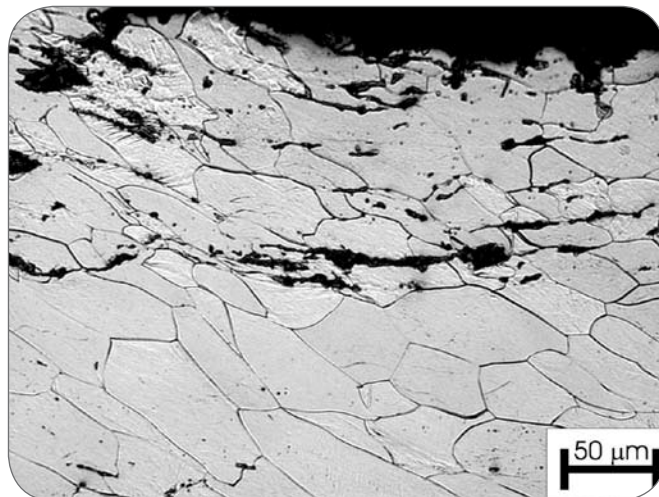
▲
Fig. 9 **Macrografia dopo attacco Nital (a) o Klemm II (b).**
octagonal section iron bar optical metallography after Nital (a) and Klemm II (b) etching.

longitudinale e trasversale del chiodo dopo attacco con Nital (9a) e con il reattivo di Klemm II (9b). Nella Fig. 9a, relativa alla sezione longitudinale, si osserva una zona centrale ricca in scorie allineate lungo il profilo del chiodo, coerentemente con la direzione principale di lavorazione. Lungo i fianchi si osservano bande più scure, di spessore non uniforme, legate alla presenza di carbonio. Dalla macrografia relativa alla sezione trasversale si osserva che l'arricchimento in carbonio è casuale. Questo consente di ipotizzare che sia il risultato di eventi, accaduti in fase di riscaldamento del ferro nella forgia tra un ciclo di martellatura e l'altro, piuttosto che ad una precisa volontà dell'artigiano. Infatti la carburazione è possibile a seguito della permanenza del ferro tra le braci a temperature superiori ai 1000 °C e in presenza di atmosfera carburante.

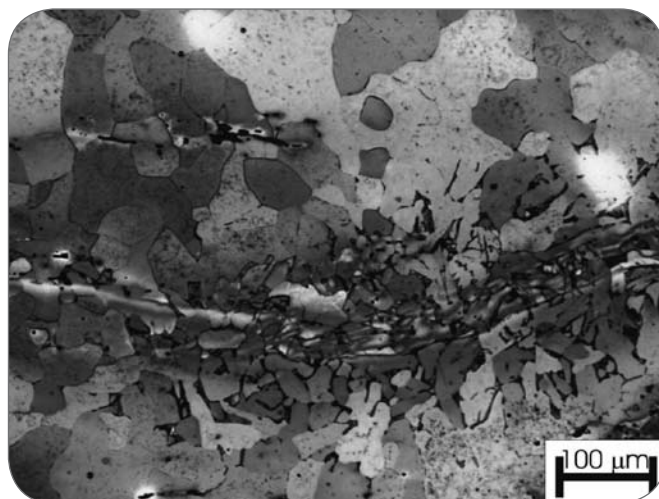
Nella Fig. 9b l'attacco a colori mette in evidenza la presenza del fosforo nella matrice ferrosa, sottoforma di bande chiare corrispondenti ad un suo maggior tenore [15].

Al microscopio ottico, la parte superiore della testa mostra grani allungati (Fig. 10) tipici di una deformazione applicata a freddo e numerose scorie allineate parallelamente alla sua superficie.

Non si osservano aree arricchite in carbonio tranne che in piccole zone nelle quali si ha presenza di perlite finissima e di grani sensibilmente più piccoli rispetto alla matrice circostante oltre che di una sottostruttura correlabile all'eterogeneità nel tenore di fosforo disciolto in lega (Fig. 11). La sottile striscia di colore giallo scuro visibile in figura corrisponde, come confermato anche dalla analisi WDS, ad una concentrazione di fosforo. Questo aspetto microstrutturale trova una sua corrispondenza anche nella sezione trasversale ed è correlabile ad un processo di bollitura. È, infatti, probabile che il chiodo derivi da un processo di saldatura di due sbozzati al fine di produrre un semilavorato di maggiori dimensioni. L'uso di polveri di bollitura con funzioni disossidanti e fondenti, derivanti da resti animali (come ad esempio gli zoccoli di capra [16]), è coerente con questo arricchimento di fosforo. Inoltre, è plausibile



▲
Fig. 10 **M.O., sezione longitudinale, attacco Nital,**
bordo della testa del chiodo con deformazione meccanica ortogonale allo sviluppo longitudinale.
Longitudinal section optical metallography of the octagonal iron bar after Nital etching.



▲
Fig. 11 **M. O., sezione trasversale, Klemm II, area**
parzialmente carburata lungo una linea di bollitura con arricchimento localizzato di P.
cross section optical metallography in a forged zone of the octagonal iron bar after Klemm II etching.

ipotizzare che nella fabbricazione del chiodo sia intervenuta una "troncatura" mediante *forceps* [16], infatti si sono osservate bande parallele lungo lo stelo del chiodo che si piegano in prossimità della testa e scorie allineate nella direzione di taglio, infine l'assenza di carburazione superficiale prevede che la troncatura sia stata effettuata a lavorazione avanzata.

Nello sviluppo del chiodo dalla testa al gambo e poi lungo il gambo stesso, le diverse microstrutture messe in evidenza dall'attacco Nital, testimoniano diverse velocità di raffreddamento legate alle fasi di lavorazione (Fig. 12 a e b). In particolare si osserva che nella piega tra testa e corpo (Fig. 12a) si ha un insieme di grani ferritici e perlitici derivanti da un raffreddamento abbastanza lento. Nel gambo del chiodo, invece, la microstruttura delle varie zone (Fig. 12b) mostra nella parte

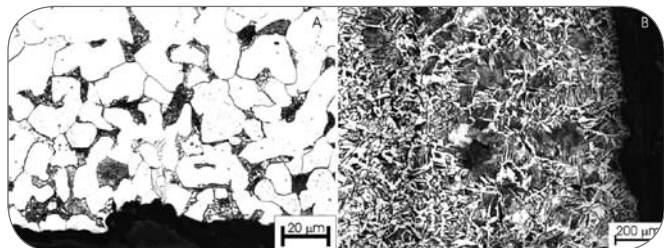


Fig. 12

M.O., sezione longitudinale, Nital, (a) area con microstruttura tipica di un raffreddamento lento corrispondente alla testa; (b) area lungo lo stelo in prossimità della superficie con microstruttura perlitica acculare.

longitudinal section optical metallography of the octagonal iron bar after Nital etching: (a) microstructures due to the slow cooling rates of the head zone, (b) pearlitic microstructures of the stem zone.

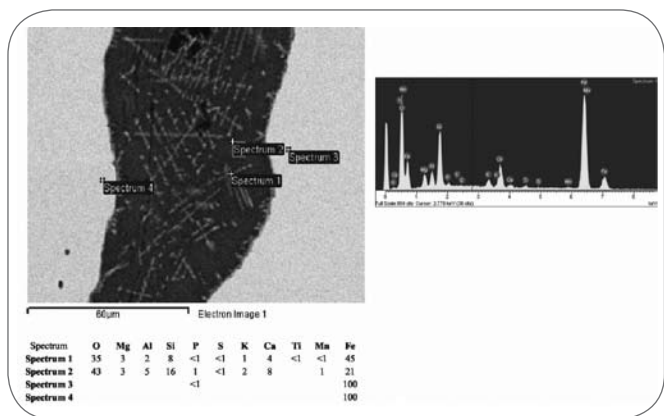


Fig. 13

SEM-BSE, dettaglio di un'inclusione di scoria con tabella di analisi elementari EDXS.

BSE-SEM observations and EDXS analyses of an internal slag in the octagonal iron bar.

più esterna in cui si è avuto l'arricchimento in carbonio con formazione di perlite, la ferrite appare aciculare (tipo Wiedemannstätten) caratteristica di un materiale che sia stato raffreddato in aria.

Le scorie presenti in abbondanza all'interno della matrice metallica (Fig. 9a e 13) sono composte da una matrice di silicati di ferro in cui sono dispersi cristalli dendritici di ossido di ferro, la morfologia e la composizione sono congruenti con le scorie prodotte in fase di estrazione del ferro dal minerale, di cui sono l'eredità rimasta nel metallo.

Catena da muro della casa di via Brignole Sale

La catena si presenta integra in ogni sua parte e con una patina di corrosione sottile e compatta uniformemente distribuita sul manufatto. L'occhiello, ottenuto per piegatura di un'estremità della barra attorno ad un corpo di sezione quadrangolare e successiva bollitura, presenta uno spessore che diminuisce passando dalla naturale prosecuzione del corpo della chiave alla zona di bollitura, viene particolarmente assottigliato nel punto di terminazione della bollitura (Fig. 3).

In Fig. 14 a e b si osservano le macro della sezione longitudinale, la Fig. 14a (senza attacco) mette in evidenza la presenza di

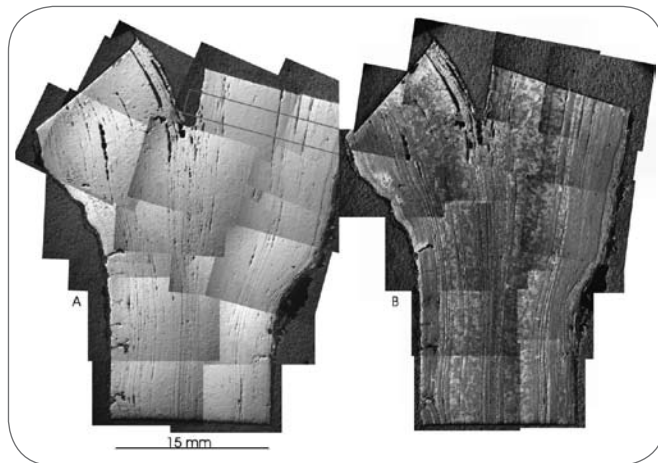


Fig. 14

Macrografia dopo attacco Nital (a) o Klemm II (b). buttonholed wall chain optical metallography after Nital (a) and Klemm II (b) etching.

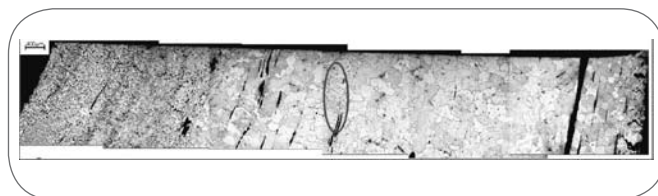


Fig. 15

M.O., sezione longitudinale, attacco Nital. Longitudinal section optical metallography of the buttonholed wall chain after Nital etching.

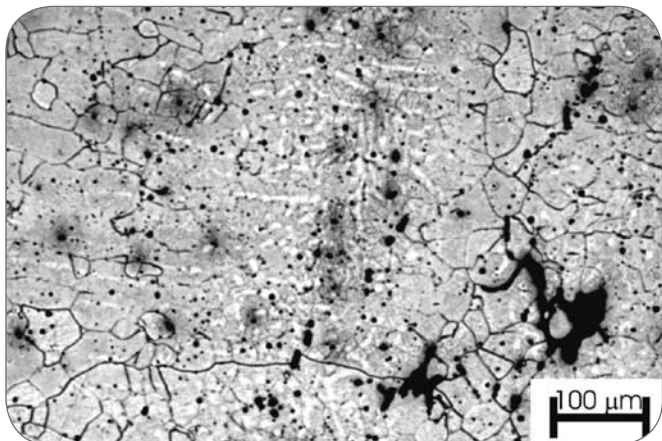
numerose scorie allineate nella direzione di lavorazione, nella Fig. 14b (dopo attacco Klemm II) si osservano bande di colore rosato sia sull'esterno che nella parte interna corrispondenti a zone a maggior contenuto in fosforo.

La patina di ossidi che avvolge il pezzo, qui vista in sezione, risulta compatta e di spessore abbastanza uniforme. Sulla parte di sinistra (relativamente al profilo mostrato nelle micrografie), corrispondente alla terminazione del profilo dell'occhiello, si notano numerose penetrazioni intergranulari dei prodotti di corrosione dall'esterno verso l'interno del pezzo.

L'insieme di micrografie che compongono Fig. 15 (particolare riquadrato di Fig. 14 a), mostrano un arricchimento in carbonio asimmetrico: partendo dalla superficie di destra si ha ferro puro mentre sul lato opposto (estremo sinistro della micrografia) si ha una struttura ferritico-perlitica tipica di un acciaio contenente attorno allo 0,15% in peso di carbonio.

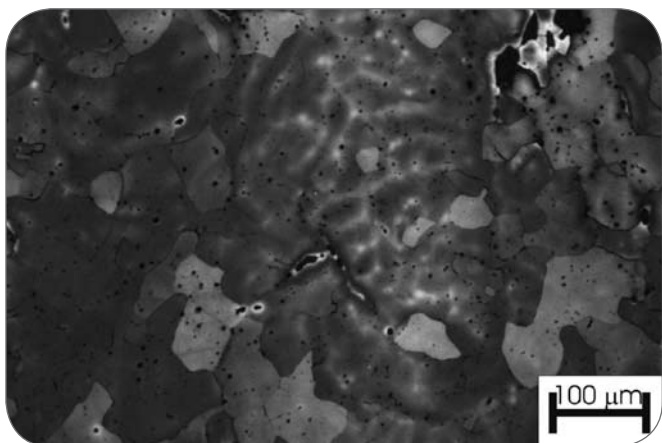
La struttura mostra grani ricristallizzati, con forma più o meno regolare e dimensioni variabili, conseguenza di una deformazione non uniforme causata dalla martellatura in fase di forgiatura. Nella parte centrale di Fig. 16 (in corrispondenza dell'ellisse segnata) si possono notare grani allineati e di dimensioni uniformi fra di loro provocati dal riscaldamento e dalle lavorazioni di bollitura per chiudere ad anello l'estremità del semilavorato.

Lungo il lato esterno destro della biforcazione, l'attacco Nital ha messo in evidenza una sottostruttura ramificata che appare di colore bianco (Fig. 16) che, dopo attacco Klemm II, si è rivelata un'eterogeneità di fosforo in lega (Fig. 17). La tipologia di struttura, evidenziata dall'attacco a colori, è dovuta ad un pas-

▲
Fig. 16

M.O., sezione longitudinale, attacco Nital, dettaglio di una zona con una sottostruttura relativa alla presenza di fosforo.

Optical metallography of a phosphorous enriched zone in a longitudinal section of the buttonholed wall chain after Nital etching.

▲
Fig. 17

M.O., sezione longitudinale, attacco Klemm II, dettaglio di una zona con evidenziata la sottostruttura dovuta alla presenza di fosforo in lega.

Optical metallography of a phosphorous enriched zone in a longitudinal section of the buttonholed wall chain after Klemm II etching.

saggio ad alta temperatura. Durante i riscaldamenti effettuati in fase di messa in forma alla forgia si raggiungono temperature tali da consentire la trasformazione $Fe \alpha \rightarrow Fe \gamma$. In tale stato ($Fe\gamma$) il fosforo presenta una solubilità inferiore rispetto a quella nel ferro α , l'eccesso di fosforo segrega formando una sottostruttura tipica ramificata. Questo fenomeno non è reversibile poiché è seguito da un raffreddamento veloce (in aria durante la martellatura, o in acqua a seguito della martellatura prima di procedere con il riscaldamento successivo) che non consente la diffusione del fosforo nella matrice circostante.

In corrispondenza del profilo di bollitura si ha un accumulo di scorie e, osservando l'intero profilo della sezione (Fig. 14b), si nota una disomogeneità relativa sia al tenore di carbonio sia alla taglia dei grani.

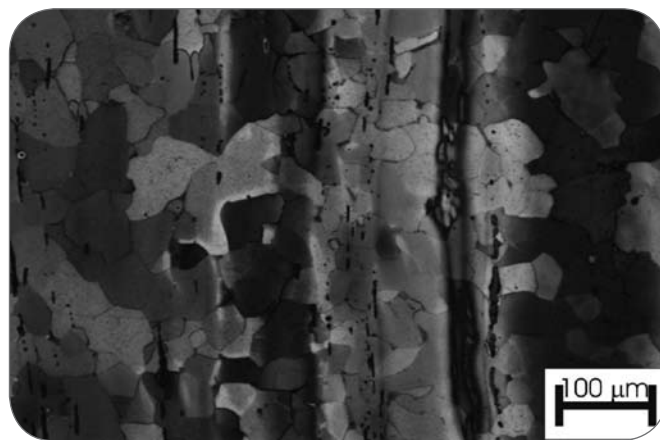
Se si osserva un dettaglio della zona di bollitura, dopo aver attaccato la superficie con il reattivo di Klemm II (Fig. 18), si

può osservare come il fosforo sia concentrato nella parte centrale della zona saldata. Come per il manufatto descritto precedentemente questo fenomeno suggerisce un arricchimento di fosforo correlabile al processo stesso di bollitura.

Plafone

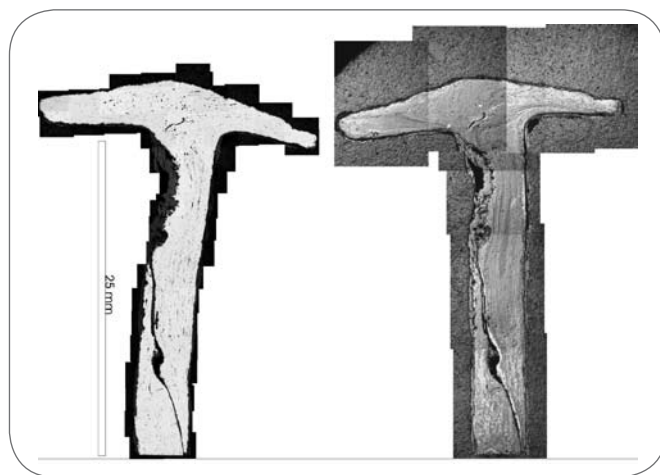
L'aspetto del manufatto dimostra un discreto stato di conservazione con formazioni rugginose su di una patina compatta e ben aderente alla superficie del plafone. La zona di punta è particolarmente alterata e i prodotti di corrosione impediscono di definirne il profilo d'origine. Il pezzo sezionato presenta un'ampia zona di alterazione sottostante la testa in concomitanza con una penetrazione che ne taglia in due il profilo. Nelle restanti parti la patina di ossidi si presenta di spessore contenuto ed abbastanza omogeneo.

La macrografia in Fig. 19a (senza attacco) mostra una forte presenza di scorie di dimensioni variabili e allineate lungo il

▲
Fig. 18

M.O., sezione longitudinale, attacco Klemm II, dettaglio di un'area di bollitura con conseguente arricchimento in fosforo.

Optical metallography of a forged, phosphorous enriched zone in a longitudinal section of the buttonholed wall chain after Klemm II etching.

▲
Fig. 19

Macrografia della sezione longitudinale senza attacco Nital (a) e dopo attacco Klemm II (b).

"plafone" optical metallography without etching (a) and after Klemm II etching (b).

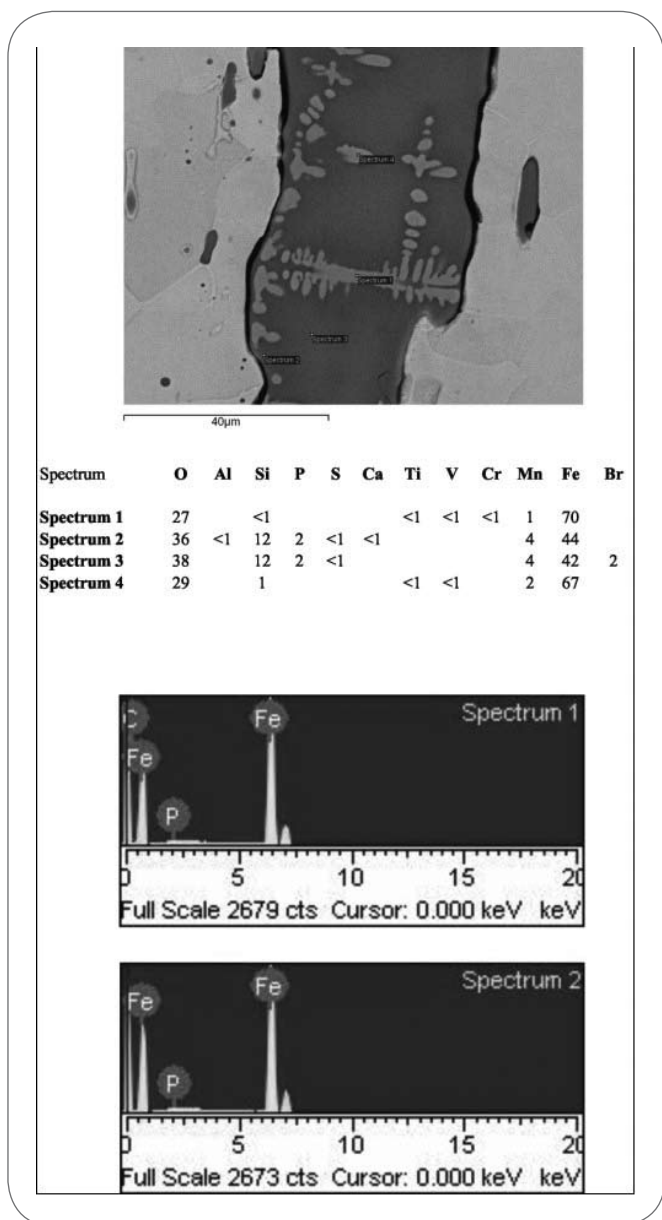


Fig. 20

SEM - BSE, sezione longitudinale.

"plafone" BSE-SEM observations and EDXS analyses .

profilo del pezzo seguendo la direzione di deformazione. È visibile l'allineamento delle scorie che piega passando dal corpo alla testa prima a sinistra e poi a destra nella zona più esterna. Inoltre si osserva una venatura corrosa, contenente una scoria di notevoli dimensioni, che attraversa il corpo.

La macrografia a colori ottenuta con il reattivo Klemm II (Fig. 19b) mostra lungo la venatura un'area chiara, testimonianza di un arricchimento di fosforo dovuto alla giunzione, mediante bollitura, di due semilavorati in una fase di lavorazione precedente alla messa in forma finale dell'oggetto. Sono inoltre visibili bande di colore rosato diffuse sia nel corpo sia nella testa che indicano presenza di fosforo in concentrazione minore rispetto a quello presente nella connessione.

Le analisi eseguite sulle scorie (Fig. 20), hanno evidenziato una matrice di silicato di ferro in cui sono dispersi cristalli

a morfologia dendritica di ossido di ferro. Il tenore di fosforo presente è elevato e giustifica la presenza diffusa di questo elemento nel pezzo. La concentrazione di fosforo nelle scorie suggerisce che questo elemento fosse contenuto in percentuali non trascurabili nei minerali di partenza. Ciò permette di ipotizzare che tali inclusioni derivino dalla scoria prodotta durante il processo di estrazione del ferro dai suoi minerali attraverso un basso fuoco.

L'osservazione al microscopio ottico dopo attacco Nital mostra che il plafone è costituito interamente da ferro esente da carbonio. Passando dalle zone periferiche alla parte interna, si osserva una differenza nella forma e nelle dimensioni dei grani; in particolare dove il materiale ha subito più martellature i grani appaiono più piccoli e di forma più regolare.

La testa, nella parte più schiacciata, presenta una microstruttura costituita da grani molto piccoli nella parte più esterna, con tendenza all'aumento delle dimensioni andando verso l'interno (Fig. 21).

Nella parte destra della testa, in prossimità della piega verso il gambo del plafone, l'andamento delle scorie segue la lavorazione ed inoltre si osserva una sottostruttura che appare chiara dopo attacco Nital (Fig. 22a) si trova distribuita lungo tutto il profilo del gambo. L'osservazione della stessa zona dopo attacco con il reattivo Klemm II (Fig. 22b) si nota che tale sottostruttura è legata alla presenza di una elevata concentrazione di fosforo (attorno a 0,4 % in peso) propria della matrice. Come precedentemente descritto, i processi di ricottura e raffreddamento veloci con trasformazioni allotropiche allo stato solido sono all'origine della sottostruttura.

CONCLUSIONI

1. In tutti i reperti esaminati si è osservata una linea di cosiddetta bollitura (sistema di saldatura dei masselli alla forgia quale praticata all'epoca) talvolta non perfettamente eseguita e quindi visibile macroscopicamente, talvolta deducibile soltanto dalla presenza massiccia di fosforo nel caso di una lavorazione particolarmente accurata.
 2. L'utilizzo del reattivo Klemm II ha permesso di mettere chiaramente in evidenza la presenza di fosforo, talvolta in tutto il pezzo e quindi proveniente anche dal minerale di partenza (vedi esame scoria e plafone) talvolta solo lungo la linea di bollitura e quindi proveniente dal materiale organico utilizzato come fondente, disossidante etc...
 3. L'analisi della scoria, ritrovata in prossimità di una zona di produzione del ferro, ha condotto a qualificarla quale prodotto del processo di estrazione per via diretta del ferro; la presenza di numerosi noduli metallici inglobati ne sono la testimonianza. Inoltre la grossa taglia dei grani di faialite presenti, correlabile ad un raffreddamento lento della scoria, permette di ipotizzare che questa si sia depositata all'interno del forno stesso.
 4. Le inclusioni di scorie sono presenti in tutti i reperti ma in quantità differenti. Ciò non sembra dovuto alla cura dell'artigiano nell'eseguire la scorificazione per martellatura del massello ma piuttosto al fatto che il ferro prodotto, talvolta mediocre, era tuttavia funzionale per l'applicazione richiesta.
- Una breve discussione conclusiva merita la presenza di fosforo riscontrata in questi campioni. Tale elemento, infatti, proviene normalmente dai minerali poichè diffonde naturalmente in modo incontrollabile nel ferro grezzo estrat-

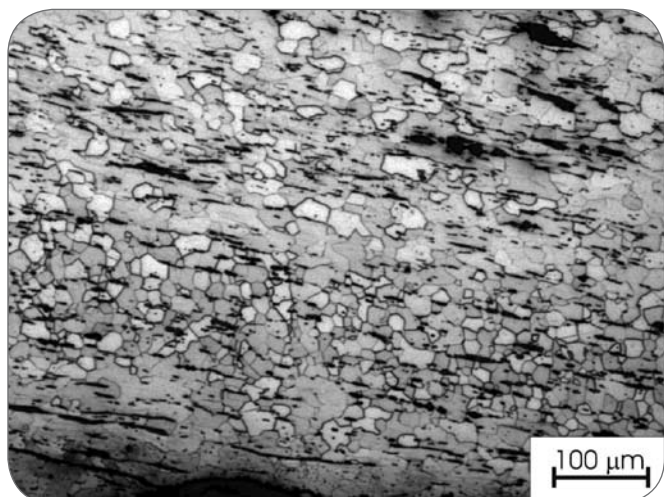


Fig. 21

M.O., sezione longitudinale, attacco Nital, testa del plafone con grani ferritici di taglia diversa da zona a zona. longitudinal section optical metallography in the head zone of the plafone after Nital etching.

to per via diretta ed anche gli ossidi possono contenerne tenori più o meno elevati. Precedentemente non era mai stata riscontrato fosforo introdotto per bollitura, ma la sua presenza in manufatti con concentrazioni localizzate lungo le aree di saldatura per forgia, permette di ipotizzare che questo fenomeno sia tutt'altro che trascurabile. La coesistenza, non sempre riscontrata, di perlite o carburi in corrispondenza delle zone di bollitura potrebbe confermare tale ipotesi. Alcune sperimentazioni, difficili da realizzare per la difficoltà di riprodurre esattamente un processo di cui si è perduta l'indispensabile conoscenza empirica, hanno dato risultati mediamente buoni, per ciò che concerne la bollitura, ma coerenti con l'ipotesi formulata per quanto concerne la diffusione di fosforo e la cementazione. Ulteriori test, in corso di realizzazione, permetteranno di approfondire l'argomento e di fare luce sull'apporto di fosforo o altri elementi in fase di bollitura.

La presenza di fosforo in lega apre, inoltre, un altro capitolo relativo ai seguenti aspetti: la provenienza e la natura dei minerali ossidati utilizzati per l'estrazione del ferro; l'utilizzo di questi manufatti in opere che necessitino una buona resistenza alla ossidazione e soprattutto alla formazione di ossidi con forte aumento di spessore. In effetti la presenza del fosforo sembra essere un fattore di non secondaria importanza. Diversi studi sono in corso sull'argomento poiché, tra le altre cose, l'eccezionale resistenza della colonna in ferro di Delhi [17, 18] sembra proprio derivare principalmente dall'elevato tenore in fosforo (0,5 – 0,6 % in peso). Nel caso si verificasse una tale ipotesi si potrebbe proporre, quale ulteriore sviluppo, la cernita dei minerali all'origine al fine di produrre un ferro più o meno ricco di fosforo a seconda delle proprietà di resistenza chimica richieste dal suo impiego. Allo stesso tempo, la scelta di utilizzare un materiale con una concentrazione di scorie superiore rispetto ad altri manufatti, oltre a derivare da esigenze dettate proprio dall'utilizzo, che non necessitava qualità di pulizia del ferro sopraffine, potrebbe anche essere legato al fatto che un'eccessiva scorificazione potrebbe portare ad una perdita del fosforo necessario per garantire un miglior comportamento all'ossidazione.

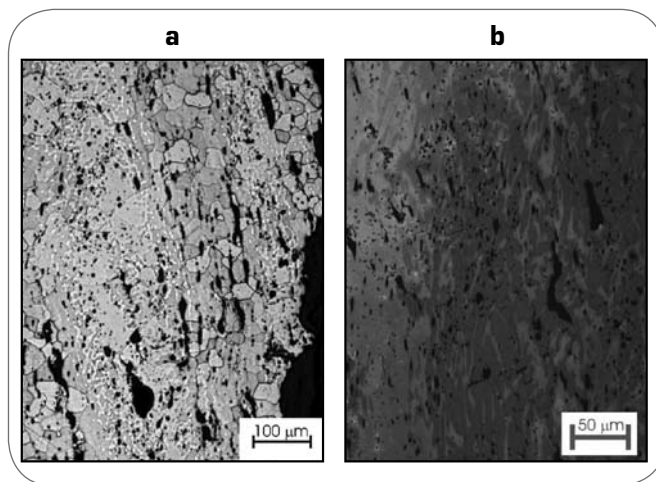


Fig. 22

M.O., sezione longitudinale, attacco Nital (a) o Klemm II (b).

Plafone longitudinal section optical metallography after Nital (a) and Klemm II (b) etching.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per l'efficace collaborazione e per la concessione dei materiali da studiare: la famiglia Pastorino di Masone, i sindaci di Masone (Ge), Campo Ligure (Ge) e Rossiglione (Ge), la Comunità Montana delle Valli Stura e Orba, Il Dott. Niccolò Ammanati e la Dott.ssa Elena Martellucci del Centro Ricerche Europa Metalli per la gentile concessione degli strumenti necessari all'analisi dei reperti.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] T. Pirlo, In principio era il bosco, ed. Franco Angeli, Milano, in corso di stampa
- 2] F. Braudel, Le strutture del quotidiano, in *Civiltà Materiale Economia e capitalismo (secoli XV-XVIII)*, I, Torino, 1982, pp. 331-332.
- 3] D. Moreno, La selva d'Orba (Appennino Ligure), in *Rivista Geografica Italiana*, Annata LXXVIII, fasc. III, settembre 1971, pp. 311-45
- 4] *Pirotechnia del signor Vannoccio Biringuccio senese*, Bologna, 1540, Cap. VI, libro I p. 17.
- 5] E. Baraldi, Produzione e consumo del carbone di legna nella siderurgia della montagna ligure (XV-XVIII secolo), Comunicazione presentata al Congresso di Storia Economica "Ettlingen Tagung eur Europaischen Bergbau Gestchichte", Ettlingen, 1 ottobre 1989.
- 6] E. Neri, Uomini d'affari e di governo tra Genova e Madrid (secoli XVI e XVII), Milano, 1989, pp 37.
- 7] G. Felloni, Apogeo delle fiere genovesi: banchieri e affari di cambio a Piacenza nel 1600, in *Scritti di Storia Economica*, cit., p.551.
- 8] L. Grossi Bianchi – E. Poleggi, Una città portuale nel Medioevo, Genova nei secoli X-XVI, Genova, 1980, pp. 259-263.
- 9] G. Doria, Investimenti della nobiltà genovese nell'edilizia di prestigio, in *Nobiltà e investimenti a Genova in Età moderna*, pp. 242 – 245.
- 10] E. Poleggi, Strada Nuova: una lottizzazione del Cinque-

cento a Genova, Genova, 1968, p.51.

11] "Inventario della ferriera dell'Abadia di Tiglieto", ASR, 198, n. 1, 7.10.1680

12] S. N. Nicolis de Robilant, Essai géographique suivi d'une topographie souterraine, mineralogique des états des S. M. en terre ferme, Torino, 1785-86, pp. 191-304.

13] L. Gatti, Navi e Cantieri, pp. 59

14] V. Serneels, Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale, Cahiers d'Archéologie Romande, 61, Lausanne 2003

15] P. Piccardo, M. G. Ienco, R. Balasubramaniam, P. Dillmann, Detecting non-uniform phosphorus distribution in ancient Indian iron by colour Metallography, Current Science, Vol. 87, No. 5, 10 September 2004, p. 650.

16] C. Montagni, Il legno e il ferro, antiche tecniche costruttive liguri, Manuali SAGEP, Genova, 1993

17] P. Piccardo, R. Balasubramaniam, Delhi Iron Pillar, Proc. Archaeometallurgy in Europe, Milano 2003

18] R. Balasubramaniam, Delhi Iron Pillar. New insights, Ed. Arian Books International, New Delhi, 2002.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF THE LIGURIAN METALLURGICAL ACTIVITY : THE IRON IN STURA VALLEY FROM XIV TO VIII CENTURY

Keywords: history of metallurgy, forging, metallography, steel, corrosion

The Republic of Genoa was, between XIV and XVIII century, the "iron capital"; to witness this fact there is a large quantity of manufactured products, many of which has existed and worked till to our days.

The Stura valley is one of the rainiest site in Italy; this permits to have all the year, rivers rich in water. In the past this phenomenon was a fundamental element to permit the development of the "iron mills". The abundant rains was also the way to have large chestnuts woods which produce a very good charcoal right to extract a malleable iron from the hematite mineral of the Elba island.

During XVI century to produce a "cantaro", local measure unit corresponding to 48 Kg, of iron meant to consume 25-28 Kg of charcoal equal to 15 quintals of chestnuts woods: before Masone, then Campo Ligure and last Rossiglione helped, with their strong iron production, to the urbanization and to the economic growth of Genoa, till to name times between 1528 and 1627 the "genoise's century".

The "low Genoese shaft furnace" was able to reduce two quintals of hematite mineral to have an iron suitable to produce nails for wood and bars, right to be welded by forge directly in the construction site.

This aim of this work is to study some manufactured product representative of XIV-XVII centuries.

The three investigated samples were:

- an iron slag
- an octagonal section iron bar
- a buttonholed wall chain
- a "plafone" which is a bullet head nail

The applied methodologies were those provided for the ASTM E 03-95 normative appropriate for archeomaterials.

For every sample, a cross section was studied before and after chemical etching, by optical and scanning electronic microscopy. To evaluate the chemical composition of the metallic matrix and, to identify alloying elements, EDXS and WDXS microanalyses were used. Phosphorous presence was highlighted by Klemm II etching and confirmed by semiquantitative WDXS microanalyses.

The external look of the slag is that of a dark porous glass mass (figure

1). The bulk EDXS analyses have revealed amorphous ferritic grains and silicon free ferritic nodule with perlitic needles (figures 5, 6); this last fact suggests a carbon enrichment due to the oven atmosphere. Mineral phases formed at high temperature as fayalite, rhonite, and wustite witness the slow cooling process probably inside the same oven. This last fact is coherent with the iron extraction process by low Genoese shaft furnace.

The octagonal section iron bar was used as wall nail, it looks protected by an homogeneous dark oxide layer (figure 2). The Nital etching showed, on the longitudinal section, a central zone rich in glassy slags following the working direction, at the sides of the same zone, a perlitic random cementation (figure 9a). These characteristics are probably due to the forging process among different hammering cycles. The Klemm II etching showed the phosphorous presence in the iron matrix: light bands are the signal of an enrichment of this element in the area where slags and iron oxides were found (figure 9b). The presence of slags, oxides and phosphorous enrichment in the welded by forge area, is coherent with the use of silicon rich sand and organic powders (from animal horns, nails or bones) as de-oxidizer. The optical microscope analyses showed in the upper head zone, extended grains typical for a cold working deformation.

The different microstructures (i.e. ferritic and perlitic phases) showed by the Nital etching, witnessed the different cooling rates linked to the deformation phases. The wall chain was in a very good conservation state with a thin and compact oxide layer (figure 3). The not etched longitudinal section (figure 14 a) showed, as seen for the iron bar, a zone of aligned slag following the working direction and, after Klemm II etching (figure 14 b), external and internal pink zones highlighted phosphorous presence. The micrographs showed an asymmetric carbon enrichment (figures 14a, 15) from pure iron on the right side to a ferritic-perlitic structure with 0.15%wt of carbon to the left side. Differently sized recrystallized grains (figure 16), due to a not uniform hammering during the forging phase, are visible while aligned grains with similar sizes are present in the hole chain zone due to the forging process to close the ring.

The "plafone" (figure 4), had the same internal slag distribution seen of the octagonal bar and on the wall chain, the Klemm II etching (figure 19 b) showed the phosphorous enrichment in the forged head junction zone. An higher phosphorous content in this sample suggests the presence of this element in the starting iron mineral.

This study showed phosphorous as alloying element, this fact is strictly correlated to its presence in the starting iron minerals and during the forging process, and to the quantities of internal slag and could justify the good corrosion behaviour in the final product.